

**République Algérienne démocratique et populaire**

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**Université Ibn Khaldoun-Tiaret**



**Faculté des sciences de la matière**

**Département de physique**

# **MECANIQUE QUANTIQUE II**

---

**Cours et exercices corrigés**

**Par:**

**Dr. Larabi Abdelkrim**

**Maitre de Conférence B à l'université de Ibn Khaldoun Tiaret**

*Année Universitaire 2022/2023*

# Sommaire

I.	Chapitre 1: Rappels .....	1
I.1.	Postulats de la mécanique quantique .....	1
I.1.1.	Quantification canonique .....	2
I.1.2.	Exercices .....	3
II.	Chapitre 2 Le moment cinétique .....	19
II.1.	Théorie générale .....	19
II.1.1.	Le moment cinétique en mécanique classique .....	19
II.1.2.	Passage au cas quantique .....	19
II.1.2.1.	Moments cinétiques orbitaux .....	19
II.1.2.2.	Relations de commutation .....	19
II.1.3.	Théorie générale du moment cinétique .....	20
II.1.4.	Quantification du moment cinétique .....	20
II.1.4.1.	Valeurs propres de $J^2$ et $J_z$ .....	20
II.1.4.2.	Les opérateurs $J_+$ et $J_-$ : .....	21
II.1.4.3.	Valeurs propres de $J_+$ et $J_-$ .....	22
II.1.5.	représentation matricielle du moment cinétique .....	23
II.1.6.	Exercices .....	23
II.2.	Application au moment cinétique orbital, harmoniques sphériques .....	33
II.2.1.	Moment cinétique orbital en coordonnées sphériques .....	33
II.2.2.	Carré du moment cinétique .....	33
II.2.3.	Harmoniques sphériques .....	34
II.2.4.	Les harmoniques sphériques les plus simples .....	35
II.2.5.	Quelques propriétés .....	Error! Bookmark not defined.
II.2.6.	Exercices .....	36
II.3.	Le spin de l'électron .....	47
II.3.1.	mise en évidence du moment cinétique de spin. ....	47
II.3.1.1.	l'expérience de Stern et Gerlach la quantification du moment magnétique de spin(1922) .....	47
II.3.1.1.1.	principe de l'expérience .....	47
II.3.1.2.	Expression de la force agissant sur un atome d'argent: .....	47
II.3.1.3.	résultats de l'expérience .....	48
II.3.1.4.	prévision classique: .....	48
II.3.1.5.	Résultats observés: .....	48
II.3.1.6.	Interprétation des résultats: .....	48
II.3.2.	Le spin de l'électron .....	49

II.3.3.	Propriétés particulières d'un moment cinétique 1/2 .....	49
II.3.4.	Exercices .....	50
II.4.	<b>Addition des moments cinétiques</b> .....	57
II.4.1.	<b>Moment cinétique total</b> .....	57
II.4.2.	<b>Espace des états:</b> .....	57
II.4.3.	<b>Propriétés du moment cinétique total:</b> .....	57
II.4.4.	<b>la nouvelle base de l'espace des états: <math> J, M\rangle</math></b> .....	57
II.4.5.	<b>Valeurs propres de <math>J^2</math> et de <math>J_z</math>:</b> .....	58
II.4.6.	<b>Dégénérescence des valeurs propres de <math>J_z</math>:</b> .....	58
II.4.7.	<b>valeurs propres de <math>J^2</math></b> .....	59
II.4.7.1.	<b>valeur maximale de <math>J</math>: <math>J_{\max}</math></b> .....	59
II.4.7.2.	<b>valeur minimale de <math>J</math>: <math>J_{\min}</math></b> .....	60
II.4.8.	<b>Exemple:</b> .....	60
II.4.9.	<b>Résumé:</b> .....	61
II.4.10.	<b>Vecteur propres communs de <math>J_2</math> et <math>J_z</math>:</b> .....	61
II.4.10.1.	<b>Expression des vecteurs <math> J, M\rangle</math> en fonction des vecteurs <math> j_1, j_2, m_1, m_2\rangle</math></b> .....	61
II.4.10.2.	<b>Convention pour le facteur de phase:</b> .....	61
II.4.11.	<b>Méthode de calcul des différentes vecteurs <math>J, M</math>:</b> .....	62
II.4.11.1.	<b>1- Le sous-espace <math>\mathbb{E}_J = j_1 + j_2</math>:</b> .....	62
II.4.11.2.	<b>2- Le sous-espace <math>\mathbb{E}_J = j_1 + j_2 - 1</math></b> .....	62
II.4.12.	<b>Exercices</b> .....	63
III.	<b>Chapitre III Le potentiel central</b> .....	69
III.1.	<b>Le potentiel central</b> .....	69
III.1.1.	<b>Systèmes à deux corps : mouvement relatif</b> .....	69
III.1.2.	<b>L'atome d'hydrogène</b> .....	69
III.1.3.	<b>Système effectif à un seul corps</b> .....	69
III.1.4.	<b>Mouvement d'une particule dans un potentiel central</b> .....	70
III.1.5.	<b>Equation aux valeurs propres:</b> .....	70
III.1.6.	<b>Séparation de variables:</b> .....	70
III.1.7.	<b>l'équation différentielle satisfaite par la fonction radiale <math>R_r</math>:</b> .....	71
III.1.8.	<b>Solution de l'équation radiale</b> .....	71
III.1.8.1.	<b>Le cas de l'atome d'hydrogène (états liés)</b> .....	71
III.1.9.	<b>Quantification de l'énergie</b> .....	74
III.1.10.	<b>Etats propres</b> .....	74
III.1.11.	<b>exemple:</b> .....	74
III.1.12.	<b>La densité de probabilité</b> .....	75

III.1.13.	<b>Exercices</b> .....	75
III.2.	<b>La méthode des variations</b> .....	83
III.2.1.	<b>Principe de la méthode</b> .....	83
III.2.2.	<b>Propriété du niveau fondamental d'un système.</b> .....	83
III.2.3.	<b>Généralisation : théorème de Ritz</b> .....	83
III.2.4.	<b>Exercices:</b> .....	84
IV.	<b>Chapitre IV Théorie des perturbations stationnaires</b> .....	91
IV.1.	<b>Théorie des perturbations stationnaires</b> .....	91
IV.1.1.	<b>Perturbations indépendantes du temps</b> .....	91
IV.1.2.	<b>Perturbation d'un niveau non dégénéré.</b> .....	91
IV.1.2.1.	<b>Equations de perturbations</b> .....	91
IV.1.2.2.	<b>Correction au premier ordre de l'énergie: <math>E_{n1}</math></b> .....	92
IV.1.2.3.	<b>Correction au premier ordre au vecteur d'état: <math>\mathbf{1}</math></b> .....	92
IV.1.2.4.	<b>Correction au deuxième ordre de l'énergie: <math>E_{n0}</math></b> .....	93
IV.1.3.	<b>Perturbation d'un niveau dégénéré.</b> .....	93
IV.1.4.	<b>Equation séculaire:</b> .....	93
IV.1.5.	<b>Correction au premier ordre de l'énergie:</b> .....	94
IV.1.6.	<b>Correction d'ordre zéro au vecteur propre:</b> .....	94
IV.1.7.	<b>Conclusion</b> .....	94
IV.2.	<b>Exercices</b> .....	94
	<b>Bibliographie</b> .....	103

# I. Chapitre 1: Rappels

## I.1. Postulats de la mécanique quantique

La mécanique quantique repose sur un ensemble de postulats. Ces postulats ne sont pas démontrés théoriquement, mais sont basés sur les observations expérimentales. On les accepte comme vrai puisqu'ils reproduisent très bien ces observations.

### Postulat 1 : Principe de superposition

À chaque système physique est associé un espace projectif de Hilbert  $\mathbb{E}$ . L'état du système est défini à chaque instant  $t$  par un vecteur  $|\psi(t)\rangle$  de  $\mathbb{E}$ . Tout vecteur qui diffère de  $|\psi(t)\rangle$  par un facteur multiplicatif  $a \in \mathbb{C}$  représente le même état physique et est considéré comme équivalent.

### Postulat 2 : Grandeurs physiques

À toute grandeur physique mesurable  $\mathcal{A}$  correspond un opérateur linéaire hermitien  $A$  agissant sur l'espace des états  $\mathbb{E}$ . Cet opérateur est appelé l'**observable** associée à la grandeur physique  $\mathcal{A}$

### Postulat 3: Mesure des grandeurs physiques

Soit  $|\psi(t)\rangle$  état dans lequel se trouve le système au moment où la mesure de  $A$  est effectuée. Quel que soit  $|\psi(t)\rangle$ , les seuls résultats possibles sont les valeurs propres  $a_n$  de  $A$ .

Notons  $P_n$  le projecteur sur le sous-espace associé à la valeur propre  $a_n$  (ici supposé discrète et non dégénérée). La probabilité de trouver la valeur  $a_n$  de  $A$  lors d'une mesure de  $A$  est :

$$\mathcal{P}(a_n) = |P_n|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|P_n|\psi\rangle \quad (I.1)$$

Le projecteur dans ce cas est simplement :

$$P_n = |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \text{ où } A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle \quad (I.2)$$

- Si  $a_n$  est dégénérée et le degré de dégénérescence est  $g_n > 1$ , le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre  $a_n$  est :

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_n^i\rangle\langle\varphi_n^i| \quad (I.3)$$

Dans ce cas la probabilité devient :

$$\mathcal{P}(a_n) = |P_n|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|P_n|\psi\rangle = \langle\psi|\sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_n^i\rangle\langle\varphi_n^i||\psi\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} \langle\psi|\varphi_n^i\rangle\langle\varphi_n^i|\psi\rangle \quad (I.4)$$

- Dans le cas d'une quantité physique à spectre continu (la position, l'impulsion ou un voltage, par exemple), la seule prédiction que l'on peut faire à trait à un résultat situé dans une plage de valeurs. La probabilité d'obtenir un résultat compris entre  $\alpha$  et  $d\alpha$  est:

$$d\mathcal{P}(\alpha) = |P_\alpha|\psi\rangle|^2 d\alpha = |\langle v_\alpha|\psi\rangle|^2 \quad (I.5)$$

Où  $v_\alpha$  est le vecteur propre correspondant à la valeur propre  $\alpha$  de l'observable  $A$  associée à la grandeur physique  $\mathcal{A}$ .

Le projecteur  $P_\alpha$  dans ce cas est simplement :

$$P_\alpha = |v_\alpha\rangle\langle v_\alpha| \quad (I.6)$$

Et la probabilité devient :

$$d\mathcal{P}(\alpha) = |P_\alpha|\psi\rangle|^2 d\alpha = \langle\psi|v_\alpha\rangle\langle v_\alpha|\psi\rangle d\alpha = |\langle v_\alpha|\psi\rangle|^2 d\alpha \quad (I.7)$$

#### Postulat 4 : l'état du système : immédiatement après la mesure

Immédiatement après une mesure de la grandeur physique  $A$  ayant donné le résultat  $a_n$  pour un système décrit par  $|\psi\rangle$ , l'état du système  $|\psi'\rangle$  est donné par la projection normée de  $|\psi\rangle$  sur le sous-espace propre associé à  $a_n$  :

$$|\psi'\rangle = \frac{P_\alpha|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}} \quad (I.8)$$

#### Postulat 5 : Équation de Schrödinger (Évolution temporelle)

L'énergie totale d'un système est représentée par une observable  $H$  appelé hamiltonien. Cet opérateur génère l'évolution du système dans le temps, selon l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \quad (I.9)$$

La solution à cette équation, dans le cas où  $H$  est indépendant du temps, est donnée par:

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \quad (I.10)$$

Où

$$U(t) = e^{-\frac{iH}{\hbar}t} \quad (I.11)$$

L'opérateur  $U(t)$  est appelé **opérateur d'évolution** et est unitaire:

$$U^{-1}(t) = U^\dagger(t) \quad (I.12)$$

##### I.1.1. Quantification canonique

En mécanique d'Hamilton, les quantités physiques observables sont des fonctions dans l'espace des phases. Si  $(q_i, p_i)$  sont les variables canoniques sur cet espace ( $i = 1, 2, \dots, N$ , où  $N$  est le nombre de degrés de liberté), une observable  $\mathcal{A}$  correspond à une fonction  $\mathcal{A}(q_i, p_i)$ . Sur l'espace des phases on définit ainsi le crochet de Poisson  $\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}$  entre deux observables :

$$\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\} = \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial p_i} \right) \quad (I.14)$$

#### Postulat 6 : quantification canonique

Le passage d'une description classique à une description quantique peut formellement se faire en remplaçant la fonction  $\mathcal{A}(q_i, p_i)$  dans l'espace des phases par un opérateur  $A$  agissant sur  $\mathbb{E}$  et en remplaçant le crochet de Poisson par le commutateur divisé par  $i\hbar$  :

$$\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [A, B] = AB - BA \quad (I.15)$$

## I.1.2. Exercices

**Exercice 1 :**

Soit dans un problème à une dimension, une particule dont la fonction d'onde est :

$$\psi(x) = N \frac{e^{ip_0x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}}$$

Où  $a$  et  $p_0$  sont des constantes réelles, et  $N$  un coefficient de normalisation.

- Déterminer  $N$  pour que  $\psi(x)$  soit normée.
- On mesure la position de la particule ; quelle est la probabilité pour que le résultat soit compris entre  $-\frac{a}{\sqrt{3}}$  et  $+\frac{a}{\sqrt{3}}$  ?
- Calculer la valeur moyenne de l'impulsion d'une particule ayant  $\psi(x)$  comme fonction d'onde.

Indication :  $\int \frac{1}{x^2+a^2} dx = \frac{1}{a} \arctan(x/a)$

**Solution**

a- Déterminer  $N$  pour que  $\psi(x)$  soit normée:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Où

$$\psi^*(x) = N^* \frac{e^{-ip_0x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}}$$

$$|\psi(x)|^2 = \left( N^* \frac{e^{-ip_0x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} \right) \left( N \frac{e^{ip_0x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} \right) = |N|^2 \frac{1}{x^2 + a^2}$$

$$|N|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x^2 + a^2} dx = 1 \Rightarrow \frac{|N|^2}{a} \arctan(x/a) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 1$$

$$\frac{|N|^2}{a} \left( \frac{\pi}{2} - \left( -\frac{\pi}{2} \right) \right) = 1$$

$$N = \sqrt{\frac{a}{\pi}}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{e^{ip_0x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}}$$

b- la probabilité pour que le résultat soit compris entre  $-\frac{a}{\sqrt{3}}$  et  $+\frac{a}{\sqrt{3}}$ , lorsqu'on mesure la position de la particule:

$$P dx = |\psi(x)|^2 dx$$

$$\mathcal{P} = \int_{-\frac{a}{\sqrt{3}}}^{+\frac{a}{\sqrt{3}}} |\psi(r)|^2 dx = \int_{-\frac{a}{\sqrt{3}}}^{+\frac{a}{\sqrt{3}}} \frac{a}{\pi} \frac{1}{x^2 + a^2} dx = \frac{1}{\pi} \arctan(x/a) \Big|_{-\frac{a}{\sqrt{3}}}^{+\frac{a}{\sqrt{3}}} = \frac{a}{\pi} \frac{2\pi}{3} = \frac{2}{3}$$

c- la valeur moyenne de l'impulsion d'une particule ayant  $\psi(x)$  comme fonction d'onde:

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) P \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx \\ \langle P \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{e^{-ip_0 x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{e^{ip_0 x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} dx \\ &= \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ip_0 x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} (-i\hbar) \left[ ip_0/\hbar \frac{e^{ip_0 x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} + e^{ip_0 x/\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \right] dx \\ \langle P \rangle &= \frac{-ai\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ip_0 x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} \left[ ip_0/\hbar \frac{e^{ip_0 x/\hbar}}{\sqrt{x^2 + a^2}} + e^{ip_0 x/\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \right] dx \\ \langle P \rangle &= \frac{-ai\hbar}{\pi} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} ip_0/\hbar \frac{1}{x^2 + a^2} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} dx \right] \end{aligned}$$

Où

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} dx &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{x^2 + a^2} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \\ \langle P \rangle &= \frac{-ai\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ip_0/\hbar \frac{1}{x^2 + a^2} dx = \frac{-ai\hbar}{\pi} ip_0/\hbar \frac{\pi}{a} = p_0 \end{aligned}$$

## Exercice 2 :

La fonction d'onde d'une particule libre, dans un problème à une dimension est donnée à l'instant  $t = 0$  par :

$$\psi(x, 0) = N \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-|k|/k_0} e^{ikx}$$

Où  $k_0$  et  $N$  sont des constantes.

- Quelle est la probabilité  $\mathcal{P}(p_1, 0)$  pour qu'une mesure de l'impulsion effectuée à l'instant  $t = 0$ , donne un résultat compris entre  $-p_1$  et  $+p_1$  ? étudier sommairement la fonction  $\mathcal{P}(p_1, 0)$ .
- Que devient cette probabilité  $\mathcal{P}(p_1, t)$  si la mesure est effectuée à l'instant  $t$  ? interprétation ?

Solution

a- La première remarque que la relation entre la fonction d'onde de la particule  $\psi(x, 0)$  et  $\bar{\psi}(p, 0)$  est (la transformation de Fourier)

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \bar{\psi}(p, 0) e^{ipx/\hbar}$$

En substituant  $k = p/\hbar$  dans  $\psi(x, 0)$  on obtient :

$$\psi(x, 0) = \frac{N}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-|p|/\hbar k_0} e^{ipx/\hbar}$$

En comparant les deux équations donc, on déduit :

$$\bar{\psi}(p, 0) = \frac{N}{\hbar} \sqrt{2\pi\hbar} e^{-|p|/\hbar k_0}$$

La fonction d'onde en représentation  $p$

A partir de la condition de normalisation de la fonction  $\bar{\psi}(p, 0)$  :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\bar{\psi}(p, 0)|^2 dp = 1$$

Alors :

$$\frac{2\pi|N|^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-2|p|/\hbar k_0} = \frac{2\pi|N|^2}{\hbar} \left[ 2 \left( -\frac{\hbar k_0}{2} \right) e^{-2|p|/\hbar k_0} \Big|_0^{\infty} \right] = 2\pi|N|^2 k_0 = 1$$

$$\text{Donc : } N = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_0}}$$

$$\bar{\psi}(p, 0) = \frac{1}{\sqrt{\hbar k_0}} e^{-|p|/\hbar k_0}$$

la probabilité  $\mathcal{P}(p_1, 0)$  pour qu'une mesure de l'impulsion effectuée à l'instant  $t = 0$ , donne un résultat compris entre  $-p_1$  et  $+p_1$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(p_1, 0) &= \int_{-p_1}^{+p_1} |\bar{\psi}(p, 0)|^2 dp = \frac{1}{\hbar k_0} \int_{-p_1}^{+p_1} e^{-2|p|/\hbar k_0} dp = \frac{1}{\hbar k_0} \left[ 2 \left( -\frac{\hbar k_0}{2} \right) e^{-2|p|/\hbar k_0} \Big|_0^{+p_1} \right] \\ &= 1 - e^{-2|p_1|/\hbar k_0} \end{aligned}$$

Alors :

$$\mathcal{P}(p_1, 0) = 1 - e^{-2|p_1|/\hbar k_0}$$

b- L'Hamiltonien d'une particule libre est :

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

$$H|p\rangle = \frac{p^2}{2m}|p\rangle = E_p|p\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}(p, t) |p\rangle dp$$

$$|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}(p, 0) e^{-E_p t/\hbar} |p\rangle dp = \frac{1}{\sqrt{\hbar k_0}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|p|/\hbar k_0} e^{-p^2 t/2m\hbar} |p\rangle dp$$

On déduit immédiatement que

$$\bar{\psi}(p, t) = \frac{1}{\sqrt{\hbar k_0}} e^{-|p|/\hbar k_0} e^{-p^2 t/2m\hbar}$$

si la mesure est effectuée à l'instant  $t$  la probabilité  $\mathcal{P}(p_1, 0)$  devient:

$$\mathcal{P}(p_1, t) = \int_{-p_1}^{+p_1} |\bar{\psi}(p, t)|^2 dp = \frac{1}{\hbar k_0} \int_{-p_1}^{+p_1} e^{-2|p|/\hbar k_0} e^{-2p^2 t/2m\hbar} dp = \frac{2}{\hbar k_0} \int_0^{+p_1} e^{-2\left[\frac{p^2 t}{m\hbar} + \frac{|p|}{\hbar k_0}\right]} dp$$

### Exercice 3 :

On considère une particule libre.

- Montrer, en appliquant le théorème d'Ehrenfest, que  $\langle X \rangle$  est une fonction linéaire du temps, la valeur moyenne  $\langle P \rangle$  restant constante.
- Ecrire les équations d'évolution des valeurs moyennes  $\langle X^2 \rangle$  et  $\langle XP + PX \rangle$ . Intégrer ces équations.
- En déduire qu'avec un choix convenable de l'origine du temps, l'écart quadratique moyen  $\Delta X$  est donné par :

$$(\Delta X)^2 = \frac{1}{m^2} (\Delta P)_0^2 t^2 + (\Delta X)_0^2$$

Où  $(\Delta P)_0$  et  $(\Delta X)_0$  sont les écarts quadratiques moyens à l'instant initial.

### Solution

a- A partir de l'équation d'Ehrenfest :

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [X, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial X}{\partial t} \right\rangle$$

Où

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

$$\left[ X, \frac{p^2}{2m} \right] = \frac{1}{2m} (P[X, P] + [X, P]P) = \frac{1}{2m} (Pi\hbar + i\hbar P) = \frac{i\hbar}{m} P$$

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[ X, \frac{p^2}{2m} \right] \right\rangle = \frac{1}{m} \langle P \rangle$$

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle P \rangle$$

Alors :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{m} \langle P \rangle t + \langle X \rangle_0$$

$$\begin{aligned}\frac{d\langle P \rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \langle [P, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial P}{\partial t} \right\rangle \\ \frac{d\langle P \rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[ P, \frac{P^2}{2m} \right] \right\rangle = 0 \\ \frac{d\langle P \rangle}{dt} &= 0\end{aligned}$$

Alors :

$$\langle P \rangle = \langle P \rangle_0$$

b- les équations d'évolution des valeurs moyennes  $\langle X^2 \rangle$  et  $\langle XP + PX \rangle$ . Intégrer ces équations

$$\frac{d\langle X^2 \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [X^2, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial X^2}{\partial t} \right\rangle$$

Où

$$\begin{aligned}[X^2, H] &= X[X, H] + [X, H]X = \frac{i\hbar}{m} [XP + PX] \\ \frac{d\langle X^2 \rangle}{dt} &= \frac{1}{m} \langle XP + PX \rangle \\ \frac{d\langle XP + PX \rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \langle [XP + PX, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial (XP + PX)}{\partial t} \right\rangle \\ [XP + PX, H] &= [XP, H] + [PX, H] \\ [XP + PX, H] &= X[P, H] + [X, H]P + P[X, H] + [P, H]X \\ [XP + PX, H] &= \frac{i\hbar}{m} PP + P \frac{i\hbar}{m} P \\ [XP + PX, H] &= \frac{2i\hbar}{m} P^2 \\ \frac{d\langle XP + PX \rangle}{dt} &= \frac{2}{m} \langle P^2 \rangle\end{aligned}$$

c-

$$\begin{aligned}(\Delta X)^2 &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \\ \frac{d(\Delta X)^2}{dt} &= \frac{d\langle X^2 \rangle}{dt} - 2\langle X \rangle \frac{d\langle X \rangle}{dt} \\ \frac{d(\Delta X)^2}{dt} &= \frac{1}{m} \langle XP + PX \rangle - 2\langle X \rangle \frac{1}{m} \langle P \rangle \\ \frac{d^2(\Delta X)^2}{dt^2} &= \frac{1}{m} \frac{d\langle XP + PX \rangle}{dt} - 2 \frac{1}{m} \frac{d\langle X \rangle}{dt} \langle P \rangle + 2 \frac{1}{m} \langle X \rangle \frac{d\langle P \rangle}{dt} \\ \frac{d^2(\Delta X)^2}{dt^2} &= \frac{1}{m} \frac{2}{m} \langle P^2 \rangle - 2 \frac{1}{m} \frac{1}{m} \langle P \rangle \langle P \rangle \\ \frac{d^2(\Delta X)^2}{dt^2} &= \frac{2}{m^2} (\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2) = \frac{2}{m^2} (\Delta P)_0^2 \\ \frac{d^2(\Delta X)^2}{dt^2} &= \frac{2}{m^2} (\Delta P)_0^2 \\ \frac{d(\Delta X)^2}{dt} &= \frac{2}{m^2} (\Delta P)_0^2 t + \left( \frac{d(\Delta X)^2}{dt} \right)_0\end{aligned}$$

On suppose que  $\left( \frac{d(\Delta X)^2}{dt} \right)_0 = 0$

$$(\Delta X)^2 = \frac{1}{m^2} (\Delta P)_0^2 t^2 + (\Delta X)_0^2$$

#### Exercice 4 :

Dans un problème à une à une dimension, on considère une particule d'énergie potentielle  $V(X) = -fX$ , où  $f$  est une constante positive [ $V(X)$  a pour exemple pour origine l'action du champ de pesanteur, ou encore l'action d'un champ électrique uniforme]

- Ecrire le théorème d'Ehrenfest pour les valeurs moyennes de la position  $X$  et de l'impulsion  $P$  de la particule.
- Montrer que l'écart quadratique moyen  $\Delta P$  ne varie pas au cours du temps.
- Ecrire l'équation de Schrödinger en représentation  $\{|p\rangle\}$ . En déduire une relation entre  $\frac{\partial}{\partial t} |\langle p|\psi(t)\rangle|^2$  et  $\frac{\partial}{\partial p} |\langle p|\psi(t)\rangle|^2$ . Intégrer l'équation ainsi obtenue ; interprétation physique.

## Solution

a- le théorème d'Ehrenfest pour les valeurs moyennes de la position  $X$  et de l'impulsion  $P$  de la particule

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [X, H] \rangle$$

Où  $H = \frac{P^2}{2m} - fX$  alors :

$$[X, H] = \left[ X, \frac{P^2}{2m} - fX \right] = \left[ X, \frac{P^2}{2m} \right] + [X, -fX] = \left[ X, \frac{P^2}{2m} \right] = \frac{i\hbar}{m} P$$

$$\frac{d\langle X \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle P \rangle$$

$$\frac{d\langle P \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [P, H] \rangle$$

$$[P, H] = \left[ P, \frac{P^2}{2m} - fX \right] = \left[ P, \frac{P^2}{2m} \right] + [P, -fX] = -i\hbar \frac{\partial(-fX)}{\partial x} = i\hbar f$$

$$\frac{d\langle P \rangle}{dt} = f$$

b- l'écart quadratique moyen  $\Delta P$  ne varie pas au cours du temps?

$$\frac{d\langle P^2 \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [P^2, H] \rangle$$

$$[P^2, H] = P[P, H] + [P, H]P = 2i\hbar fP$$

$$\frac{d\langle P^2 \rangle}{dt} = 2f\langle P \rangle$$

$$(\Delta P)^2 = \langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2$$

$$\frac{d(\Delta P)^2}{dt} = \frac{d\langle P^2 \rangle}{dt} - 2\langle P \rangle \frac{d\langle P \rangle}{dt}$$

$$\frac{d(\Delta P)^2}{dt} = 2f\langle P \rangle - 2\langle P \rangle f = 0$$

Alors :

$$(\Delta P)^2 = (\Delta P)_0^2 = C^{te}$$

c- L'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle$$

l'équation de Schrödinger en représentation  $\{|p\rangle\}$  :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = \langle p|H|\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = \langle p|\left[\frac{P^2}{2m} - fX\right]|\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = \langle p|\frac{P^2}{2m}|\psi(t)\rangle - \langle p|fX|\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = \frac{p^2}{2m} \langle p|\psi(t)\rangle - f \langle p|X|\psi(t)\rangle$$

Où

$$\langle p|X|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p|x\rangle \langle x|X|\psi(t)\rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \langle p|x\rangle \langle x|\psi(t)\rangle dx$$

$$\langle p|X|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ipx/\hbar} \langle x|\psi(t)\rangle dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} i\hbar \frac{\partial}{\partial p} e^{-ipx/\hbar} \langle x|\psi(t)\rangle dx$$

$$\langle p|X|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ipx/\hbar} \langle x|\psi(t)\rangle dx \right] = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle p|\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = \frac{p^2}{2m} \langle p|\psi(t)\rangle - i\hbar f \frac{\partial}{\partial p} \langle p|\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle p|\psi(t)\rangle = \left[ \frac{p^2}{2m} - i\hbar f \frac{\partial}{\partial p} \right] \langle p|\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(p, t) = \left[ \frac{p^2}{2m} - i\hbar f \frac{\partial}{\partial p} \right] \psi(p, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} |\langle p|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{\partial}{\partial t} |\psi(p, t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\psi^*(p, t) \psi(p, t)) = \frac{\partial \psi^*(p, t)}{\partial t} \psi(p, t) + \psi^*(p, t) \frac{\partial \psi(p, t)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(p, t) = \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{p^2}{2m} \psi(p, t) - i\hbar f \frac{\partial \psi(p, t)}{\partial p} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^*(p, t) = -\frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{p^2}{2m} \psi^*(p, t) + i\hbar f \frac{\partial \psi^*(p, t)}{\partial p} \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\langle p | \psi(t) \rangle|^2 &= -\frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{p^2}{2m} \psi^*(p, t) + i\hbar f \frac{\partial \psi^*(p, t)}{\partial p} \right] \psi(p, t) + \frac{1}{i\hbar} \psi^*(p, t) \left[ \frac{p^2}{2m} \psi(p, t) - i\hbar f \frac{\partial \psi(p, t)}{\partial p} \right] \\ \frac{\partial}{\partial t} |\langle p | \psi(t) \rangle|^2 &= -f \left[ \frac{\partial \psi^*(p, t)}{\partial p} \psi(p, t) + \psi^*(p, t) \frac{\partial \psi(p, t)}{\partial p} \right] \\ \frac{\partial}{\partial t} |\langle p | \psi(t) \rangle|^2 &= -f \frac{\partial}{\partial p} (\psi^*(p, t) \psi(p, t)) \\ \frac{\partial}{\partial t} |\langle p | \psi(t) \rangle|^2 &= -f \frac{\partial}{\partial p} |\langle p | \psi(t) \rangle|^2 \\ \frac{\partial}{\partial t} |\psi(p, t)|^2 &= -f \frac{\partial}{\partial p} |\psi(p, t)|^2 \dots (E. 4.1) \end{aligned}$$

Pour trouver l'unique solution correspondant à un problème physique bien posé, il faut se donner en plus une certaine condition, par exemple une condition initiale, en disant ce que vaut la fonction  $\phi(p, t)$  à un certain instant, en posant (et en exploitant) la condition  $\phi(p, t=0) = \phi_0(p)$  où  $\phi_0(p)$  est une fonction donnée.

Par inspection de l'équation (E. 4.1), on voit que n'importe quelle fonction  $\psi$  de la forme  $\phi(Q = p - ft)$  est solution; en effet  $\frac{\partial \phi(Q)}{\partial t} = \frac{\partial \phi(Q)}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial t} = -f \frac{\partial \phi(Q)}{\partial Q}$ , qui reconstitue (A), ( $\phi(p, t) = |\psi(p, t)|^2$ ) au nom des variables près. Pour l'instant, la fonction  $\phi$  est quelconque; on la trouve en écrivant que  $\phi(p - ft)|_{t=0}$  coïncide avec l'état initial prescrit  $\phi(p)$ , soit  $\phi(p) = \phi_0(p)$ , d'où  $\phi(p - ft) = \phi_0(p - ft)$ , soit finalement :

$$\phi(p, t) = \phi_0(p - ft)$$

Alors :

$$|\psi(p, t)|^2 = |\psi_0(p - ft)|^2$$

Le module carré du paquet d'ondes en représentation- $p$  est donc simplement le module carré du paquet de départ, translate en bloc de  $ft$ , qui est la variation de l'impulsion entre  $t = 0$  et  $t$  sous l'effet du champ constant appliqué (champ constant  $\Rightarrow$  vitesse augmentant linéairement en temps). Pour une particule uniformément accélérée, le paquet d'ondes *en impulsion* ne s'étale pas mais se déplace en bloc à la vitesse  $ft$  si elle était nulle au départ.

### Exercice 5 :

Une particule est décrite par la fonction d'onde :

$$\psi(x) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{ax^2}{2}}$$

Calculer  $\Delta x$  et  $\Delta p$ , et vérifier la relation d'incertitude.

Indication :  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{2\Gamma(\frac{3}{2})}{2a^{\frac{3}{2}}} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

### Solution

On commence par le calcul de  $\langle X \rangle$  :

$$\langle X \rangle = \langle \psi | X | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi | X | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi^*(x) \psi(x) dx$$

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)|^2 dx = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = 0$$

$$\langle X^2 \rangle = \langle \psi | X^2 | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi | X^2 | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \psi^*(x) \psi(x) dx$$

$$\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi(x)|^2 dx = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx$$

Où

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x (x e^{-ax^2}) dx = x \left( -\frac{1}{2a} e^{-ax^2} \right) \Big|_{-\infty}^{-\infty} + \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi(x)|^2 dx = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2a}$$

$$\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = \frac{1}{\sqrt{2a}}$$

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \psi(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{ax^2}{2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{-\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} e^{-\frac{ax^2}{2}} dx$$

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{-\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{2\pi}{a}} e^{-\frac{p^2}{2a\hbar^2}} = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \left( \frac{1}{\pi a} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{p^2}{2a\hbar^2}}$$

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \left( \frac{1}{\pi a} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{p^2}{2a\hbar^2}}$$

$$\langle P \rangle = \langle \psi | P | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi | P | p \rangle \langle p | \psi \rangle dp = \int_{-\infty}^{+\infty} p \langle \psi | p \rangle \langle p | \psi \rangle dp = \int_{-\infty}^{+\infty} p \bar{\psi}^*(p) \bar{\psi}(p) dp$$

$$\langle P \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p |\bar{\psi}(p)|^2 dp = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{1}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} p e^{-\frac{p^2}{a\hbar^2}} dp = 0$$

$$\langle P^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 |\bar{\psi}(p)|^2 dp = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{1}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 e^{-\frac{p^2}{a\hbar^2}} dp = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{1}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{a\hbar^2 \pi} 2a\hbar^2 = \frac{a\hbar^2}{2}$$

$$\Delta P = \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2} = \hbar \sqrt{\frac{a}{2}}$$

$$\Delta X \cdot \Delta P = \frac{\hbar}{2}$$

### Exercice 6 :

Considérons un système son l'hamiltonien  $H$  et un opérateur  $A$  sont donnés par les matrices

$$H = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad A = a \begin{pmatrix} 0 & 4 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

Où  $\varepsilon_0$  a une dimension de l'énergie.

- Si nous mesurons l'énergie du système quelles sont les valeurs possibles.
- Supposons quand on a mesurer l'énergie, on a trouvé la valeur  $-\varepsilon_0$ . Immédiatement après, nous mesurons  $A$ . quelles sont les valeurs que nous allons trouver et avec quelles probabilités.
- Calculer l'incertitude  $\Delta A$

### Solution

a- L'équation aux valeurs propres :

$$\det[H - \lambda I] = 0 \Rightarrow \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 - \lambda & -1 & 0 \\ -1 & 1 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & -1 - \lambda \end{pmatrix} = 0$$

Alors :

$$(1 - \lambda)(1 - \lambda)(-1 - \lambda) - (-1)(-1)(-1 - \lambda) = 0$$

$$(-1 - \lambda)[(1 - \lambda)^2 - 1] = 0$$

$$(-1 - \lambda)[(2 - \lambda)(-\lambda)] = 0$$

Les valeurs propres sont :

$$E_1 = 0, E_2 = -\varepsilon_0, E_3 = 2\varepsilon_0$$

Soient  $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$  et  $|\varphi_3\rangle$  les vecteurs propres de  $H$  correspondant aux valeurs propres  $E_1, E_2$  et  $E_3$  respectivement.

$$H|\varphi_1\rangle = E_1|\varphi_1\rangle$$

$$\varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \beta_1 \\ \gamma_1 \end{pmatrix} = E_1 \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \beta_1 \\ \gamma_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_0 \alpha_1 - \varepsilon_0 \beta_1 = 0 \\ -\varepsilon_0 \alpha_1 + \varepsilon_0 \beta_1 = 0 \\ \varepsilon_0 \gamma_1 = 0 \end{cases}$$

Alors

$$\alpha_1 = \beta_1 = \alpha \text{ et } \gamma_1 = 0$$

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \alpha \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1 \Rightarrow (\alpha \quad \alpha \quad 0) \times \begin{pmatrix} \alpha \\ \alpha \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \Rightarrow \alpha^2 + \alpha^2 = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}$$

De même méthode on trouve

$$|\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ et } |\varphi_3\rangle = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Ces vecteurs propres sont orthonormés.

(b) Si une mesure de l'énergie donne  $-\varepsilon_0$ , cela signifie que le système est réduit dans l'état  $|\varphi_2\rangle$ . Lorsque nous mesurons immédiatement le prochain observable,  $A$ , le système est toujours dans l'état  $|\varphi_2\rangle$ . Le résultat que nous obtenons lorsqu'on mesure  $A$  est donné par l'une de ses valeurs propres. Une diagonalisation de  $A$  donne trois valeurs non dégénérées:  $a_1 = -\sqrt{17}a$ ,  $a_2 = 0$  et  $a_3 = \sqrt{17}a$ ; leurs vecteurs propres respectifs sont donnés par

$$|a_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{34}} \begin{pmatrix} 4 \\ -\sqrt{17} \\ 1 \end{pmatrix}, |a_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{17}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -4 \end{pmatrix} \text{ et } |a_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{34}} \begin{pmatrix} 4 \\ \sqrt{17} \\ 1 \end{pmatrix}$$

Ainsi, lors de la mesure de  $A$  sur un système qui se trouve dans l'état  $|\varphi_2\rangle$ , la probabilité de trouver  $-\sqrt{17}a$  est donnée par :

$$P_1(a_1) = |\langle a_1 | \varphi_2 \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{34}} (4 \quad -\sqrt{17} \quad 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{34}$$

De même, les probabilités de mesurer 0 et  $\sqrt{17}a$  sont :

$$P_2(a_2) = |\langle a_2 | \varphi_2 \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{17}} (1 \quad 0 \quad -4) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{16}{17}$$

$$P_3(a_3) = |\langle a_3 | \varphi_2 \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{34}} \begin{pmatrix} 4 & \sqrt{17} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{34}$$

Puisque le système, quand on mesure A est dans l'état  $|\varphi_2\rangle$ , l'incertitude sur A est donnée par :

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \sqrt{\langle \varphi_2 | A^2 | \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_2 | A | \varphi_2 \rangle^2}$$

$$\langle \varphi_2 | A | \varphi_2 \rangle = a \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 4 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\langle \varphi_2 | A^2 | \varphi_2 \rangle = a^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 4 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 4 & 0 \\ 4 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a^2$$

Donc on obtient  $\Delta A = a$

### Exercice 7 :

Considérons un système dont l'état initial  $|\psi(0)\rangle$  et l'Hamiltonien sont donnés par :

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{5} \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 4 \end{pmatrix}, \quad H = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \\ 0 & 5 & 0 \end{pmatrix}$$

- Si une mesure de l'énergie est effectuée, quelles valeurs obtiendrons-nous et avec quelles probabilités ?
- Trouver l'état du système plus tard à l'instant  $t$ ; vous devrez peut-être développer  $|\psi(0)\rangle$  en fonction des vecteurs propres de  $H$ .
- Trouver l'énergie totale du système à  $t = 0$  et tout autre temps  $t$ ; ces valeurs sont-elles différentes ?
- est-ce que  $\{\hat{H}\}$  forme un ensemble complet d'observables qui commutent ?

### Solution

a- Une mesure de l'énergie donne les valeurs :  $E_1 = -5, E_2 = 3, E_3 = 5$ ; les vecteurs propres respectifs (orthonormés) de ces valeurs sont :

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, |\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } |\varphi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Les probabilités de trouver les valeurs  $E_1 = -5, E_2 = 3, E_3 = 5$  sont données par

$$P_1(E_1) = |\langle \varphi_1 | \psi(0) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{5\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 4 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{8}{25}$$

$$P_2(E_2) = |\langle \varphi_2 | \psi(0) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{5} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 4 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{9}{25}$$

$$P_3(E_3) = |\langle \varphi_3 | \psi(0) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 4 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{8}{25}$$

b- Pour trouver  $|\psi(t)\rangle$ , nous devons développer  $|\psi(0)\rangle$  en termes de vecteurs propres

$$|\psi(0)\rangle = \left( \sum_{n=1}^3 |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \right) |\psi(0)\rangle = \left( \sum_{n=1}^3 |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \right) |\psi(0)\rangle = \sum_{n=1}^3 |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi(0)\rangle$$

Les vecteurs propres de H forment une base. Donc.

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n=1}^3 \langle \varphi_n | \psi(0)\rangle |\varphi_n\rangle = \langle \varphi_1 | \psi(0)\rangle |\varphi_1\rangle + \langle \varphi_2 | \psi(0)\rangle |\varphi_2\rangle + \langle \varphi_3 | \psi(0)\rangle |\varphi_3\rangle$$

$$|\psi(0)\rangle = \frac{2\sqrt{2}}{5} |\varphi_1\rangle + \frac{3}{5} |\varphi_2\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{5} |\varphi_3\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} |\psi(0)\rangle = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \left( \frac{2\sqrt{2}}{5} |\varphi_1\rangle + \frac{3}{5} |\varphi_2\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{5} |\varphi_3\rangle \right)$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}} |\varphi_1\rangle + \frac{3}{5} e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}} |\varphi_2\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{iE_3t}{\hbar}} |\varphi_3\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}} |\varphi_1\rangle + \frac{3}{5} e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}} |\varphi_2\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{iE_3t}{\hbar}} |\varphi_3\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{i5t}{\hbar}} |\varphi_1\rangle + \frac{3}{5} e^{-\frac{i3t}{\hbar}} |\varphi_2\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{i5t}{\hbar}} |\varphi_3\rangle$$

c- L'énergie totale du système à  $t = 0$  :

$$E(0) = \langle \psi(0) | \hat{H} | \psi(0)\rangle = \left( \frac{2\sqrt{2}}{5} \langle \varphi_1 | + \frac{3}{5} \langle \varphi_2 | + \frac{2\sqrt{2}}{5} \langle \varphi_3 | \right) \hat{H} \left( \frac{2\sqrt{2}}{5} |\varphi_1\rangle + \frac{3}{5} |\varphi_2\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{5} |\varphi_3\rangle \right)$$

$$E(0) = \frac{8}{25} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1\rangle + \frac{9}{25} \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2\rangle + \frac{8}{25} \langle \varphi_3 | \hat{H} | \varphi_3\rangle$$

$$E(0) = \frac{8}{25} (-5) + \frac{9}{25} (3) + \frac{8}{25} (5) = \frac{27}{25}$$

L'énergie totale du système à  $t$  :

$$E(t) = \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t)\rangle$$

$$= \left( \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{\frac{i5t}{\hbar}} \langle \varphi_1 | + \frac{3}{5} e^{\frac{i3t}{\hbar}} \langle \varphi_2 | + \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{i5t}{\hbar}} \langle \varphi_2 | \right) \hat{H} \left( \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{-\frac{i5t}{\hbar}} |\varphi_1\rangle + \frac{3}{5} e^{-\frac{i3t}{\hbar}} |\varphi_2\rangle + \frac{2\sqrt{2}}{5} e^{\frac{i5t}{\hbar}} |\varphi_3\rangle \right)$$

$$E(t) = \frac{8}{25} e^{\frac{i5t}{\hbar}} e^{-\frac{i5t}{\hbar}} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1\rangle + \frac{9}{25} e^{\frac{i3t}{\hbar}} e^{-\frac{i3t}{\hbar}} \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2\rangle + \frac{8}{25} e^{-\frac{i5t}{\hbar}} e^{\frac{i5t}{\hbar}} \langle \varphi_3 | \hat{H} | \varphi_3\rangle$$

$$E(t) = \frac{8}{25} (-5) + \frac{9}{25} (3) + \frac{8}{25} (5) = \frac{27}{25}$$

Comme prévu,  $E(t) = E(0)$  parce que  $\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial t} = 0$

Les valeurs propres  $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, |\varphi_3\rangle$  de  $H$  ne sont pas dégénérées, ils forment une base orthonormée. Ainsi,  $\{\hat{H}\}$  forme un ensemble complet d'observables qui commutent

### Exercice 8:

On considère une particule de masse  $m$ , soumise au potentiel :

$$\begin{cases} V(x) = 0 & \text{si } 0 \leq x \leq a \\ V(x) = \infty & \text{si } x < 0 \text{ ou } x > a \end{cases}$$

On appelle  $|\varphi_n\rangle$  les états propres de l'hamiltonien  $H$  du système, de valeurs propres  $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ . L'état de la particule à l'instant  $t = 0$  est :

$$|\psi(0)\rangle = \sqrt{\frac{3}{5}}|\varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}}|\varphi_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{10}}|\varphi_5\rangle$$

- Quelle sont les valeurs et leurs probabilités, lorsque l'on mesure l'énergie de la particule dans l'état  $|\psi(0)\rangle$  ?
- Quelle sont les valeurs moyennes et l'écart quadratique moyen de l'énergie de la particule dans l'état  $|\psi(0)\rangle$  ?
- Calculer le vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  à l'instant  $t$ . Les résultats trouvés en a et b à l'instant  $t=0$  restent-ils exacts à un instant  $t$  quelconque ?

### Solution

a- Le potentiel est nul pour  $0 \leq x \leq a$ , infini partout ailleurs.

$$H\varphi(x) = E\varphi(x) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = E\varphi$$

ou encore:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0, \quad 0 \leq x \leq a$$

Posons :  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ ,  $\varphi(x)$  doit être nulle en-dehors de l'intervalle  $[0, a]$ , et continue en  $x = 0$  ainsi qu'en  $x = a$ . or, pour  $0 \leq x \leq a$  :

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}$$

Comme  $\varphi(0) = 0$ , en déduit que  $A' = -A$ , ce qui entraîne :

$$\varphi(x) = 2iA \sin(kx)$$

De plus,  $\varphi(a) = 0$ , de sorte que :

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

Où  $n$  est entier positif quelconque. Si la fonction  $\varphi(x)$ , compte tenu de la valeur de  $k$  :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

D'énergies :

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Si une mesure est effectuée sur le système, on obtiendrait  $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$  avec une probabilité correspondante de  $\mathcal{P}_n(E_n) = |\langle\varphi_n|\psi(0)\rangle|^2$ . Étant donné que la fonction d'onde initiale  $|\psi(0)\rangle$  ne contient que trois états propres de H,  $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$  et  $|\varphi_3\rangle$ , les résultats des mesures d'énergie ainsi que les probabilités correspondantes sont :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle\varphi_1|\hat{H}|\psi(0)\rangle = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, & \mathcal{P}_1(E_1) &= |\langle\varphi_1|\psi(0)\rangle|^2 = \frac{3}{5} \\ E_2 &= \langle\varphi_3|\hat{H}|\psi(0)\rangle = \frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, & \mathcal{P}_2(E_2) &= |\langle\varphi_3|\psi(0)\rangle|^2 = \frac{3}{10} \\ E_3 &= \langle\varphi_5|\hat{H}|\psi(0)\rangle = \frac{25\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, & \mathcal{P}_3(E_3) &= |\langle\varphi_5|\psi(0)\rangle|^2 = \frac{1}{10} \end{aligned}$$

b- les valeurs moyennes est l'écart quadratique moyen de l'énergie de la particule dans l'état  $|\psi(0)\rangle$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle\psi(0)|\hat{H}|\psi(0)\rangle = \sum_n \mathcal{P}_n(E_n)E_n = \frac{3}{5}E_1 + \frac{3}{10}E_2 + \frac{1}{10}E_3 = \frac{29\pi^2\hbar^2}{10ma^2} \\ \langle E^2 \rangle &= \langle\psi(0)|\hat{H}^2|\psi(0)\rangle = \sum_n \mathcal{P}_n(E_n)E_n^2 = \frac{3}{5}E_1^2 + \frac{3}{10}E_2^2 + \frac{1}{10}E_3^2 = \frac{218\pi^4\hbar^4}{10m^2a^4} \\ \Delta E &= \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \sqrt{\frac{218\pi^4\hbar^4}{10m^2a^4} - \frac{841\pi^2\hbar^2}{100ma^2}} = \frac{\sqrt{1339}\pi^2\hbar^2}{10ma^2} \end{aligned}$$

le vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  à l'instant  $t$ :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= U(t)|\psi(0)\rangle = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|\psi(0)\rangle = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}\left(\sqrt{\frac{3}{5}}|\varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}}|\varphi_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{10}}|\varphi_5\rangle\right) \\ |\psi(t)\rangle &= \sqrt{\frac{3}{5}}e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}}|\varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}}e^{-\frac{iE_2t}{\hbar}}|\varphi_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{10}}e^{-\frac{iE_3t}{\hbar}}|\varphi_5\rangle \end{aligned}$$

les résultats des mesures d'énergie ainsi que les probabilités correspondantes à l'instant  $t$  sont :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle\varphi_1|\hat{H}|\psi(t)\rangle = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, & \mathcal{P}_1(E_1) &= |\langle\varphi_1|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{3}{5} \\ E_2 &= \langle\varphi_3|\hat{H}|\psi(t)\rangle = \frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, & \mathcal{P}_2(E_2) &= |\langle\varphi_3|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{3}{10} \end{aligned}$$

$$E_3 = \langle \varphi_5 | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \frac{25\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad \mathcal{P}_3(E_3) = |\langle \varphi_5 | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{10}$$

les valeurs moyennes est l'écart quadratique moyen de l'énergie de la particule dans l'état  $|\psi(t)\rangle$

$$\langle E \rangle = \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \sum_n \mathcal{P}_n(E_n) E_n = \frac{3}{5} E_1 + \frac{3}{10} E_2 + \frac{1}{10} E_3 = \frac{29\pi^2 \hbar^2}{10ma^2}$$

$$\langle E^2 \rangle = \langle \psi(t) | \hat{H}^2 | \psi(t) \rangle = \sum_n \mathcal{P}_n(E_n) E_n^2 = \frac{3}{5} E_1^2 + \frac{3}{10} E_2^2 + \frac{1}{10} E_3^2 = \frac{218\pi^4 \hbar^4}{10m^2 a^4}$$

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \sqrt{\frac{218\pi^4 \hbar^4}{10m^2 a^4} - \frac{841\pi^2 \hbar^2}{100ma^2}} = \frac{\sqrt{1339}\pi^2 \hbar^2}{10ma^2}$$

Les résultats trouvés en a et b à l'instant  $t=0$  restent échanger à un instant  $t$  quelconque

## II. Chapitre 2 Le moment cinétique

### II.1. Théorie générale

#### II.1.1. Le moment cinétique en mécanique classique.

En mécanique classique Le moment cinétique d'une particule de position  $\vec{r}$  et de quantité de mouvement  $\vec{p}$  est défini par:

$$\vec{\mathcal{L}} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (II.1.1)$$

avec les composantes:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_x &= yp_z - zp_y \\ \mathcal{L}_y &= zp_x - xp_z \\ \mathcal{L}_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \quad (II.1.2)$$

Pour un système isolé, le moment cinétique total est une constante du mouvement:

$$\frac{d\vec{\mathcal{L}}}{dt} = \vec{0} \quad (II.1.3)$$

#### II.1.2. Le moment cinétique en mécanique quantique

##### II.1.2.1. Moments cinétiques orbitaux

La généralisation au cas quantique du moment cinétique se fait facilement en utilisant les règles de quantification: aux variables  $x, y$  et  $z$  on associe les observables  $X, Y$  et  $Z$ , et aux variables d'impulsion  $p_x, p_y$  et  $p_z$  les observables  $P_x, P_y$  et  $P_z$ :

$$\vec{\mathcal{L}} = \vec{r} \times \vec{p} \rightarrow \vec{L} = \vec{R} \times \vec{P} \quad (II.1.4)$$

$$\begin{aligned} L_x &= YP_z - ZP_y \\ L_y &= ZP_x - XP_z \\ L_z &= XP_y - YP_x \end{aligned} \quad (II.1.5)$$

avec  $P_x = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x}$ ,  $P_y = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial y}$  et  $P_z = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial z}$

##### II.1.2.2. Relations de commutation

En utilisant les relations de commutation:

$$[R_i, R_j] = 0, \quad [P_i, P_j] = 0, \quad [R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad \text{pour } i, j = x, y, z \quad (II.1.4)$$

on obtient:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [YP_z - ZP_y, ZP_x - XP_z] = [YP_z, ZP_x] - \overbrace{[YP_z, XP_z]}^{=0} - \overbrace{[ZP_y, ZP_x]}^{=0} + [ZP_y, XP_z] \\ [L_x, L_y] &= [YP_z, ZP_x] + [ZP_y, XP_z] \quad (II.1.5) \\ [YP_z, ZP_x] &= YZ \overbrace{[P_z, P_x]}^{=0} + Y \overbrace{[P_z, Z]}^{=-i\hbar} P_x + \overbrace{[Y, Z]}^{=0} P_x P_z + Z \overbrace{[Y, P_x]}^{=0} P_z \end{aligned}$$

$$[Y P_z, Z P_x] = -i\hbar Y P_x \quad (II. 1.6)$$

de même méthode on trouve:

$$[Z P_y, X P_z] = i\hbar X P_y \quad (II. 1.7)$$

on substituant les équations (II. 1.6) et (II. 1.7) dans (II. 1.5), on trouve:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= -i\hbar Y P_x + i\hbar X P_y = i\hbar(X P_y - Y P_x) \\ [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \end{aligned} \quad (II. 1.8)$$

et même pour les autres commutateurs:

$$\begin{aligned} [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \end{aligned} \quad (II. 1.9)$$

### II.1.3. Théorie générale du moment cinétique

les résultats précédents sont aussi valables pour le moment cinétique totale  $\vec{J}$  défini par:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (II. 1.10)$$

où  $\vec{S}$  est le moment cinétique de spin de l'électron.

soit:

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= i\hbar J_z \\ [J_y, J_z] &= i\hbar J_x \\ [J_z, J_x] &= i\hbar J_y \end{aligned} \quad (II. 1.11)$$

de même, on montre que le carré du moment cinétique:

$$J^2 = \vec{J} \cdot \vec{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (II. 1.12)$$

commute avec les trois composantes  $J_x, J_y$  et  $J_z$

$$[J^2, J] = [J^2, J_i] = 0 \quad \text{pour } i = x, y, z \quad (II. 1.13)$$

On constate que les différentes composantes du moment cinétique sont incompatibles, c'est-à-dire qu'on ne peut pas les mesurer simultanément. Le vecteur moment  $\vec{J}$  ne peut donc pas être mesuré en tant que vecteur. Par contre, la grandeur au carré  $J^2$  commute avec chacune des composantes  $J_x, J_y$  et  $J_z$  de  $\vec{J}$ . On peut donc mesurer simultanément la grandeur du moment cinétique et l'une de ses composantes, mais pas deux composantes simultanément. On choisira ici d'étudier les vecteurs propres de  $\{J^2, J_z\}$ . Notons que nous aurions pu choisir  $J_x$  ou  $J_y$  sans affecter les résultats, il est simplement coutume de choisir  $J_z$ .

### II.1.4. Quantification du moment cinétique

#### II.1.4.1. Valeurs propres de $J^2$ et $J_z$

Comme  $[J^2, J_z] = 0$ , l'ensemble  $\{J^2, J_z\}$  forme un Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC), les deux opérateurs possèdent donc des vecteurs propres communs  $|\alpha, m\rangle$ .  $\alpha$  distingue les états propres de  $J^2$  tandis que  $m$  désigne les états propres de  $J_z$  :

$$J_z|\alpha, m\rangle = m\hbar|\alpha, m\rangle, \quad J^2|\alpha, m\rangle = \alpha\hbar^2|j, m\rangle \quad (II. 1.14)$$

$\hbar$  et  $\hbar^2$  sont introduits de façon à ce que Les facteurs  $\alpha$  et  $m$  soient sans unité, puisque  $\vec{J}$  a les unités de  $\hbar$ .

#### II.1.4.2. Les opérateurs $J_+$ et $J_-$ :

Afin de déterminer les valeurs propres de  $J^2$  et  $J_z$ , nous utilisons les opérateurs  $J_+$  et  $J_-$  définis par:

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad J_- = J_x - iJ_y \quad (II. 1.15)$$

en utilisant les relations (II. 1.11),  $J_+$  et  $J_-$  obéissent aux relations de commutations suivantes:

$$[J^2, J_\pm] = 0, \quad [J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm, \quad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (II. 1.16)$$

On démontre facilement que:

$$J_\pm J_\mp = J^2 - J_z^2 \pm \hbar J_z \quad (II. 1.17)$$

en effet:

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

Puisque les opérateurs  $J_\pm$  ne commutent pas avec  $J_z$ , les kets  $|j, m\rangle$  ne sont pas kets propres de  $J_\pm$ . En utilisant les relations de commutations obtenues (II.1.16), on peut vérifier que

$$J^2[J_\pm|\alpha, m\rangle] = J_\pm[J^2|\alpha, m\rangle] = \alpha\hbar^2[J_\pm|\alpha, m\rangle] \quad (II. 1.18)$$

$$J_z[J_\pm|\alpha, m\rangle] = (J_\pm J_z \pm i\hbar J_\pm)|\alpha, m\rangle = (m \pm 1)\hbar[J_\pm|\alpha, m\rangle] \quad (II. 1.19)$$

Ainsi, le ket  $J_\pm|\alpha, m\rangle$  est un vecteur propre de  $J^2$  et  $J_z$  avec les valeurs propres  $\alpha\hbar^2$  et  $(m \pm 1)\hbar$ , respectivement. Sinon, il est égal au vecteur nul. On déduit donc que  $J_\pm|\alpha, m\rangle$  est proportionnel au ket  $|\alpha, m \pm 1\rangle$ , ce que l'on peut écrire comme:

$$J_\pm|\alpha, m\rangle = c_{\alpha m}^\pm|\alpha, m \pm 1\rangle \quad (II. 1.20)$$

où  $c_{\alpha m}^\pm$  est un facteur de phase à déterminer. l'application répétée des opérateurs  $J_\pm$  permet d'engendrer une série de vecteurs du même sous-espace propre  $\alpha$  de  $J^2$  mais correspondant à des valeurs propres de  $J_z$  qui différent de  $m$  par un entier positif ou négatif. on dira donc que les  $J_\pm$  sont des opérateurs **d'échelle**. sachant que les normes sont toujours positives :

$$\|J_x|\alpha, m\rangle\|^2 \geq 0, \quad \|J_y|\alpha, m\rangle\|^2 \geq 0 \quad (II. 1.21)$$

La somme de deux nombres positifs étant elle-même positive, on a donc:

$$\begin{aligned} \|J_x|\alpha, m\rangle\|^2 + \|J_y|\alpha, m\rangle\|^2 &\geq 0 \Leftrightarrow \langle\alpha, m|J_x^\dagger J_x|\alpha, m\rangle + \langle\alpha, m|J_y^\dagger J_y|\alpha, m\rangle \geq 0 \\ &\Rightarrow \langle\alpha, m|J_x^2|\alpha, m\rangle + \langle\alpha, m|J_y^2|\alpha, m\rangle \geq 0 \\ &\Rightarrow \langle\alpha, m|(J_x^2 + J_y^2)|\alpha, m\rangle \geq 0 \\ &\Rightarrow \langle\alpha, m|(J^2 - J_z^2)|\alpha, m\rangle \geq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow (\alpha - m^2)\hbar^2 \geq 0 \\ &\Rightarrow \alpha \geq m^2 \end{aligned} \quad (II. 1.22)$$

Remarquons maintenant que pour une valeur donnée de  $\alpha$ , il existe une valeur minimale et maximale permise pour  $m$ . Notant  $m_{\max}$  la valeur maximale de  $m$ , il existe donc un état  $|\alpha, m_{\max}\rangle$  qui ne peut être augmenté par l'action de  $J_+$  :

$$J_+|\alpha, m_{\max}\rangle = 0 \quad (II. 1.23)$$

la multiplication de l'équation (II. 1.23) par  $J_-$  et en utilisant l'équation (II. 1.17), on obtient:

$$\begin{aligned} J_-J_+|\alpha, m_{\max}\rangle &= 0 \\ (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z)|\alpha, m_{\max}\rangle &= 0 \\ (\alpha\hbar^2 - m_{\max}^2\hbar^2 - m_{\max}\hbar^2)|\alpha, m_{\max}\rangle &= 0 \\ \Rightarrow \alpha &= m_{\max}(m_{\max} + 1) \end{aligned} \quad (II. 1.24)$$

De la même façon, si l'on applique  $N$  fois l'opérateur d'échelle  $J_-$  sur  $|\alpha, m_{\max}\rangle$  on doit éventuellement atteindre un état  $|\alpha, m_{\min}\rangle$  tel que:

$$J_-|\alpha, m_{\min}\rangle = 0 \quad (II. 1.25)$$

de même la multiplication de l'équation (II. 1.25) par  $J_+$  et en utilisant l'équation (II. 1.17), on obtient:

$$\alpha = m_{\min}(m_{\min} - 1) \quad (II. 1.26)$$

à partir des équations (II. 1.24) et (II. 1.26) on obtient:

$$m_{\max}(m_{\max} + 1) = m_{\min}(m_{\min} - 1) \quad (II. 1.27)$$

si nous avons pris  $m_{\max}$  comme variable, cette équation a deux racines:

$$m_{\max} = -m_{\min} \quad (II. 1.28)$$

la deuxième racine  $m_{\max} = m_{\min} - 1$ , n'est pas acceptable car  $m_{\min}$  est par définition la valeur la plus petite.

à partir de ket  $|\alpha, m_{\max}\rangle$  pour obtenir le ket  $|\alpha, m_{\min}\rangle$  il faut appliquer  $J_-$   $N$  fois, ce qui donne:

$$m_{\max} = m_{\min} + N \Rightarrow m_{\max} = \frac{N}{2}$$

où  $N$  est un entier positif.

Introduisant maintenant une notation standard en mécanique quantique, nous écrivons

$$m_{\max} = j = \frac{N}{2} = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (II. 1.29)$$

Dans cette notation, et en utilisant (II. 1.24), les valeurs propres de  $J^2$  sont donc

$$\alpha = j(j + 1) \quad (II. 1.30)$$

et les valeurs propres  $m$  de  $J_z$  sont donc restreintes aux entiers ou demi-entiers compris entre:

$$-j \leq m \leq j \quad (II. 1.31)$$

les valeurs possibles de  $m$  sont les  $2j + 1$  valeurs :

$$m = j, j - 1, j - 2, \dots, 1 - j, -j \quad (II. 1.32)$$

De même, dans cette notation on a les équations aux valeurs propres suivantes:

$$J^2|\alpha, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2|j, m\rangle \quad (II. 1.33)$$

$$J_z|\alpha, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle \quad (2.34)$$

### II.1.4.3. Valeurs propres de $J_+$ et $J_-$

à partir de l'équation (II. 1.20) et l'équation (II. 1.17):

$$|c_{\alpha m}^{\pm}|^2 = \langle \alpha, m | J_{\mp} J_{\pm} | \alpha, m \rangle$$

$$|c_{\alpha m}^{\pm}|^2 = \langle j, m | (J^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z) | j, m \rangle$$

$$|c_{\alpha m}^{\pm}|^2 = [j(j+1) - m(m \pm 1)] \hbar^2$$

En choisissant +1 pour la phase globale arbitraire, on a donc

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (II.1.35)$$

### II.1.5. représentation matricielle du moment cinétique

Les différents états propres associés à une valeur donnée de  $j$  forment la base d'un espace  $\mathbb{E}_j$  dans lequel l'action des trois composantes du moment cinétique est fermée. Autrement dit, les éléments de matrice  $\langle j, m' | J_a | j, m \rangle$  des composantes  $J_a$  du moment cinétique  $J$  sont nuls si  $j \neq j'$ .

pour une valeur donnée de  $j$ , l'espace  $\mathbb{E}_j$ , de dimension  $2j+1$ , chacune des composantes de  $J$  a une représentation matricielle, qu'on peut facilement calculer étant données les relations (II.1.33), (II.1.34) et (II.1.35). En particulier,

$$\langle j, m' | J_z | j, m \rangle = m \hbar \delta_{m, m'} \quad (II.1.36)$$

$$\langle j, m' | J_+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m+1, m'} \quad (II.1.37)$$

$$\langle j, m' | J_- | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m-1, m'} \quad (II.1.38)$$

et comme:

$$J_x = \frac{J_+ + J_-}{2} \quad \text{et} \quad J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i} \quad (II.1.39)$$

on obtient:

$$\langle j, m' | J_x | j, m \rangle = \frac{\hbar}{2} \left( \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m+1, m'} + \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m-1, m'} \right) \quad (II.1.40)$$

$$\langle j, m' | J_y | j, m \rangle = \frac{\hbar}{2i} \left( \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m+1, m'} - \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m-1, m'} \right) \quad (II.1.41)$$

où nous avons utilisé la relation fermeture et d'orthonormalisation:

$$\sum_{m=-j}^{m=j} |j, m\rangle \langle j, m| = I, \quad \langle j, m | j, m' \rangle = \delta_{m, m'} \quad (II.1.42)$$

Donnons quelques exemples des matrices

(i)  $j = 0$

Les sous-espaces  $\mathbb{E}_{j=0}$  sont de dimension  $2 \times 0 + 1 = 1$ , puisque zéro est la seule valeur possible pour  $m$ ; les matrices et toutes les matrices sont nuls.

(ii)  $j = 1/2$

Les sous-espaces  $\mathbb{E}_{j=1/2}$  sont de dimension  $2 \times 1/2 + 1 = 2$ . Si l'on prend les vecteurs de base dans cet ordre ( $m = 1/2, m = -1/2$ ), on trouve:

$$J_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

### II.1.6. Exercices

#### Exercice 1

1- Calculer les commutateurs suivants:  $[J_i, J_j], [J^2, J_i], [J^2, J_{\pm}], [J_z, J_{\pm}]$  puis calculer l'expression  $J_{\pm} J_{\mp}$

Sachant que  $[R_i, R_j] = 0; [P_i, P_j] = 0; [R_i, P_j] = i \hbar \delta_{ij}$  où  $i, j = x, y, z, \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$  et  $R_x = x, R_y = y$  et  $R_z = z$ .

2-Montrer que  $\Delta J_x \Delta J_y = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2]$

3-Montrer que cette relation est cohérente avec:

$$\Delta J_x \Delta J_y = \frac{\hbar^2}{2} |\langle J_z \rangle| = \frac{\hbar^2 m}{2}$$

**Solution**

1-

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [Y P_z - Z P_y, Z P_x - X P_z] \\ [J_x, J_y] &= [Y P_z, Z P_x] - [Y P_z, X P_z] - [Z P_y, Z P_x] + [Z P_y, X P_z] \quad (1) \end{aligned}$$

on calcule l'identité  $[Y P_z, Z P_x]$  séparément:

$$\begin{aligned} [Y P_z, Z P_x] &= Y [P_z, Z P_x] + [Y, Z P_x] P_z \\ &= Y Z [P_z, P_x] + Y [P_z, Z] P_x + Z [Y, P_x] P_z + [Y, Z] P_x P_z \\ &= Y Z (0) + Y (-i\hbar) P_x + Z (0) P_z + (0) P_x P_z \\ [Y P_z, Z P_x] &= -i\hbar Y P_x \end{aligned}$$

de même méthode, on trouve:

$$[Y P_z, X P_z] = 0, [Z P_y, Z P_x] = 0, [Z P_y, X P_z] = i\hbar X P_y$$

on substituant ces commutateurs dans l'équation (1), on obtient:

$$[J_x, J_y] = -i\hbar Y P_x + 0 + 0 + i\hbar X P_y = i\hbar (X P_y - Y P_x) = i\hbar J_z$$

même démonstration pour  $[J_y, J_z] = i\hbar J_x$  et  $[J_z, J_x] = i\hbar J_y$ 

$$\begin{aligned} [J^2, J_x] &= [J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, J_x] \\ &= \underbrace{[J_x^2, J_x]}_{=0} + [J_y^2, J_x] + [J_z^2, J_x] \end{aligned}$$

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

même démonstration pour  $[J^2, J_y] = 0$  et  $[J^2, J_z] = 0$ 

$$[J^2, J_+] = [J^2, J_x + iJ_y] = [J^2, J_x] + i[J^2, J_y] = 0$$

$$[J^2, J_-] = [J^2, J_x - iJ_y] = [J^2, J_x] - i[J^2, J_y] = 0$$

$$[J_z, J_+] = [J_z, J_x + iJ_y] = [J_z, J_x] + i[J_z, J_y]$$

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

$$[J_z, J_+] = \hbar (J_x + iJ_y)$$

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

de même méthode, on trouve:  $[J_z, J_-] = -\hbar J_-$ 

$$J_+ J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y)$$

$$= J_x^2 + J_y^2 - i(J_x J_y - J_y J_x)$$

$$= J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y]$$

$$= J_x^2 + J_y^2 - i[i\hbar J_z]$$

$$J_+ J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z$$

de même méthode, on trouve:  $J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$ 

2- tout d'abord on calcule ,

$$\langle J_x \rangle = \left\langle \frac{J_+ + J_-}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \langle J_+ \rangle + \frac{1}{2} \langle J_- \rangle$$

$$\langle J_x \rangle = \frac{1}{2} \langle j, m | J_+ | j, m \rangle + \frac{1}{2} \langle j, m | J_- | j, m \rangle$$

$$\langle J_x \rangle = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \underbrace{\langle j, m | j, m+1 \rangle}_{=0} + \frac{1}{2} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \underbrace{\langle j, m | j, m-1 \rangle}_{=0}$$

$$\langle J_x \rangle = 0$$

de même méthode, on trouve  $\langle J_y \rangle = 0$ quant à  $\langle J_x^2 \rangle$  et  $\langle J_y^2 \rangle$  sont donnée par:

$$\langle J_x^2 + J_y^2 \rangle = \langle J^2 - J_z^2 \rangle = \langle J^2 \rangle - \langle J_z^2 \rangle = \langle j, m | J^2 | j, m \rangle - \langle j, m | J_z^2 | j, m \rangle$$

$$\langle J_x^2 + J_y^2 \rangle = \langle J_x^2 \rangle + \langle J_y^2 \rangle = \hbar^2 j(j+1) - \hbar^2 m^2$$

puisque  $\langle J_x^2 \rangle = \langle J_y^2 \rangle$ :

$$\langle J_x^2 \rangle = \langle J_y^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2]$$

$$\Delta J_x = \sqrt{\langle J_x^2 \rangle - \langle J_x \rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2]}$$

$$\Delta J_y = \sqrt{\langle J_y^2 \rangle - \langle J_y \rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2]}$$

$$\Delta J_x \Delta J_y = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2]$$

3- puisque  $j \geq m$

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

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

$$\Delta J_x \Delta J_y \geq \frac{\hbar^2}{2} m \Rightarrow \Delta J_x \Delta J_y \geq \frac{\hbar}{2} \hbar m$$

$$\Delta J_x \Delta J_y \geq \frac{\hbar}{2} |J_z|$$

## Exercice 2

Considérons une particule de spin  $j = \frac{3}{2}$ .

Trouvez les matrices représentant les opérateurs  $J_z, J_x, J_y, J_x^2$  et  $J_y^2$  dans la base commune des opérateurs  $\{J^2, J_z\}$ .

## Solution

les matrices représentant les opérateurs  $J_z, J_x, J_y, J_x^2$  et  $J_y^2$ .

$$\text{L'élément matriciel } \langle j, m | J_z | j', m' \rangle = m \hbar \delta_{j,j'} \delta_{m,m'} \Rightarrow J_z = \hbar \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}$$

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

$$\Rightarrow J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

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

$$\Rightarrow J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_x = \frac{J_+ + J_-}{2} = \frac{\hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i} = \frac{\hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}}{2i} = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_x^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 2\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 7 & 0 & 2\sqrt{3} \\ 2\sqrt{3} & 0 & 7 & 0 \\ 0 & 2\sqrt{3} & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

$$J_y^2 = -\frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 & -2\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 7 & 0 & -2\sqrt{3} \\ -2\sqrt{3} & 0 & 7 & 0 \\ 0 & -2\sqrt{3} & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

### Exercice 3:

Considérons une particule de spin  $J = 1$ .

- Trouvez les matrices représentant les opérateurs  $J_z, J_x, J_y, J_x^2$  et  $J_y^2$  dans la base commune des opérateurs  $\{J^2, J_z\}$ .
- Trouver les niveaux d'énergie (valeurs propres) de cette particule quand son hamiltonien est donné par :

$$H = \frac{\varepsilon_0}{\hbar^2} (J_x^2 - J_y^2) - \frac{\varepsilon_0}{\hbar^2} J_z^2$$

Où  $\varepsilon_0$  est une constante ayant les dimensions de l'énergie. Ces niveaux sont-ils dégénérés ?

Si le système était initialement dans un état propre  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  trouver l'état du système à l'instant  $t$ .

### Solution:

- les matrices représentant les opérateurs  $J_z, J_x, J_y, J_x^2$  et  $J_y^2$ .

$$\text{L'élément matriciel } \langle j, m | J_z | j', m' \rangle = m\hbar \delta_{j,j'} \delta_{m,m'} \Rightarrow J_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\text{L'élément matriciel } \langle j, m | J_+ | j', m' \rangle = \hbar \sqrt{j'(j'+1) - m'(m'+1)} \delta_{j,j'} \delta_{m,m'+1} \Rightarrow J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

L'élément matriciel  $\langle j, m | J_- | j', m' \rangle = \hbar \sqrt{j'(j'+1) - m'(m'-1)} \delta_{j,j'} \delta_{m,m'-1} \Rightarrow J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$

$$J_x = \frac{J_+ + J_-}{2} = \frac{\hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}}{2} = \frac{\hbar \sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_y = \frac{J_+ - J_-}{2i} = \frac{\hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}}{2i} = \frac{\hbar \sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_x^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$J_y^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

**b)** les niveaux d'énergie (valeurs propres) :

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

$$H = \frac{\varepsilon_0}{\hbar^2} (J_x^2 - J_y^2) - \frac{\varepsilon_0}{\hbar^2} J_z^2 = \frac{\varepsilon_0}{\hbar^2} \left( \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right) - \frac{\varepsilon_0}{\hbar^2} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$H = \frac{\varepsilon_0}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de  $H$  :

$$\det[H - \lambda I] = 0$$

$$\begin{vmatrix} -1 - \lambda & 0 & 1 \\ 0 & -\lambda & 0 \\ 1 & 0 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (-1 - \lambda)(-\lambda)(-1 - \lambda) + \lambda = 0$$

$$\Rightarrow -(1 + \lambda)^2 + 1 \lambda = 0 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 0 \\ \lambda = -2 \end{cases}$$

Les niveaux d'énergie (valeurs propres) sont :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = -2\varepsilon_0 \text{ non dégénérée} \\ \varepsilon_2 = 0 \text{ dégénérée deux fois} \end{cases}$$

**c)** l'état du système à l'instant  $t$  :

Les vecteurs propres de  $H$  :

La valeur  $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_0$  son vecteur propre :  $|\varepsilon_1\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$  dans la base  $\{J^2, J_z\}$

$$H|\varepsilon_1\rangle = \varepsilon_1|\varepsilon_1\rangle$$

$$\varepsilon_0 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = -2\varepsilon_0 \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} -x_1 + z_1 = -2x_1 \\ 0 = -2y_1 \\ x_1 - z_1 = -2z_1 \end{cases} \Rightarrow x_1 = -z_1 \text{ et } y_1 = 0 \Rightarrow |\varepsilon_1\rangle = \begin{pmatrix} -z_1 \\ 0 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

La condition de normalisation :

$$\langle \varepsilon_1 | \varepsilon_1 \rangle = 1 \Rightarrow z_1^2 + z_1^2 = 1 \Rightarrow z_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$|\varepsilon_1\rangle = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

La valeur  $\varepsilon_2 = 0$  a deux vecteurs propres :  $|\varepsilon_2\rangle = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$  et  $|\varepsilon_3\rangle = \begin{pmatrix} x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$  dans la base  $\{J^2, J_z\}$

$$H|\varepsilon_2\rangle = \varepsilon_2|\varepsilon_2\rangle$$

$$\varepsilon_0 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = 0 \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} -x_2 + z_2 = 0 \\ 0 = 0y_2 \\ x_2 - z_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow x_2 = z_2 = 0, y_2 \neq 0 \Rightarrow |\varepsilon_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ y_2 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ ou } x_2 = z_2 \neq 0, y_2 = 0 \Rightarrow |\varepsilon_3\rangle = \begin{pmatrix} z_3 \\ 0 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

La condition de normalisation :

$$\langle \varepsilon_2 | \varepsilon_2 \rangle = 1 \Rightarrow y_2^2 = 1 \Rightarrow y_2 = 1, \quad |\varepsilon_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \varepsilon_3 | \varepsilon_3 \rangle = 1 \Rightarrow z_3^2 + z_3^2 = 1 \Rightarrow z_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad |\varepsilon_3\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\varepsilon_2\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{H}{\hbar}t}|\psi(0)\rangle = e^{-i\frac{H}{\hbar}t}|\varepsilon_2\rangle = e^{-i\frac{\varepsilon_2}{\hbar}t}|\varepsilon_2\rangle = e^{-i\frac{0}{\hbar}t}|\varepsilon_2\rangle = |\varepsilon_2\rangle$$

**Exercice 04 :**

On considère un système de moment cinétique  $l = 1$  ; une base de son espace des états est constituée par les trois vecteurs de  $L_z$  :  $|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle$ , de valeurs propres respectives  $+\hbar, 0, -\hbar$ , et tels que :

$$L_{\pm}|m\rangle = \hbar\sqrt{2}|m \pm\rangle$$

$$L_+|1\rangle = L_-|-1\rangle = 0$$

Ce système, qui possède un moment quadripolaire électrique, est plongé dans un gradient de champ électrique, de sorte que son hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{\omega_0}{\hbar}(L_u^2 - L_v^2)$$

$L_u$  et  $L_v$  sont les composantes de  $L$  sur les deux directions  $Ou$  et  $Ov$  du plans  $xOz$ , à 45 degrés de  $Ox$  et  $Oz$  ;  $\omega_0$  est une constante réelle.

1. Ecrire la matrices représentant  $H$  dans la base  $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$ . Quelles sont les états stationnaires du système, et leurs énergies ? (ces états seront notés  $|E_1\rangle, |E_2\rangle, |E_3\rangle$ , rangés par ordre d'énergies décroissantes).
2. A l'instant  $t = 0$ , le système est dans l'état :

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

Quel est le vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  à l'instant  $t$  ? à cet instant, on mesure  $L_z$  ; quelles sont les probabilités des différents résultats possibles ?

3. Calculer les valeurs moyennes  $\langle L_x \rangle(t), \langle L_y \rangle(t)$  et  $\langle L_z \rangle(t)$  à l'instant  $t$ . Quel est le mouvement effectué par le vecteur  $\langle L \rangle$  ?

**Solution**

1- la matrices représentant  $H$  dans la base  $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$ :

$$\vec{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix}, \vec{u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{v} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

on a:

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, L_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \text{ et } L_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$L_u = \vec{L} \cdot \vec{u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(L_x + L_y) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1-i & 0 \\ 1+i & 0 & 1-i \\ 0 & 1+i & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_u^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1-i & 0 \\ 1+i & 0 & 1-i \\ 0 & 1+i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1-i & 0 \\ 1+i & 0 & 1-i \\ 0 & 1+i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2i \\ 0 & 4 & 0 \\ 2i & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$L_v = \vec{L} \cdot \vec{v} = \frac{1}{\sqrt{2}}(L_x - L_y) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1+i & 0 \\ 1-i & 0 & 1+i \\ 0 & 1-i & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_u^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1+i & 0 \\ 1-i & 0 & 1+i \\ 0 & 1-i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1+i & 0 \\ 1-i & 0 & 1+i \\ 0 & 1-i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 2i \\ 0 & 4 & 0 \\ -2i & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$H = \frac{\omega_0}{\hbar} (L_u^2 - L_v^2) = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

les énergies du système:

$$\det[H - \lambda I] = 0$$

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 0 & -i \\ 0 & -\lambda & 0 \\ i & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow -\lambda(-\lambda)^2 - i(-i)(-\lambda) = 0 \Rightarrow -\lambda(\lambda^2 - 1) = 0$$

$$\begin{cases} \lambda = 1 \\ \lambda = 0 \\ \lambda = -1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_1 = \hbar\omega_0 \\ E_2 = 0 \\ E_3 = -\hbar\omega_0 \end{cases}$$

les états stationnaires du système

- pour la valeur  $E_1 = \hbar\omega_0$ , soit son vecteur propre  $|E_1\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$

$$H|E_1\rangle = E_1|E_1\rangle$$

soit:

$$\hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} -ix_3 = x_1 \\ x_2 = 0 \\ ix_1 = x_3 \end{cases} \Rightarrow |E_1\rangle = x_3 \begin{pmatrix} -i \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

la condition de normalisation donne:

$$\langle E_1|E_1\rangle \Rightarrow x_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$|E_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

de même méthode on trouve:

- pour la valeur  $E_2 = 0$ , soit son vecteur propre  $|E_2\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$

$$H|E_2\rangle = E_2|E_2\rangle$$

soit:

$$\hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = 0 \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} -ix_3 = 0 \\ 0 \times x_2 = 0 \\ ix_1 = 0 \end{cases} \Rightarrow x_2 \neq 0 \Rightarrow |E_2\rangle = x_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

la condition de normalisation donne:

$$\langle E_2|E_2\rangle \Rightarrow x_2 = 1$$

$$|E_2\rangle = |E_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

on suit la même méthode, on trouve, pour la valeur  $E_3 = -\hbar\omega_0$ , son vecteur propre

$$|E_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

le vecteur d'état  $|\psi(t)\rangle$  à l'instant  $t$

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{iH}{\hbar}t}|\psi(0)\rangle$$

les vecteurs propres de  $H$  forment une base orthonormée:

$$\sum_{n=1}^3 |E_n\rangle\langle E_n| = I$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{iH}{\hbar}t} \left( \sum_{n=1}^3 |E_n\rangle\langle E_n| \right) |\psi(0)\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \langle E_1|\psi(0)\rangle e^{-\frac{iE_1}{\hbar}t} |E_1\rangle + \langle E_2|\psi(0)\rangle e^{-\frac{iE_2}{\hbar}t} |E_2\rangle + \langle E_3|\psi(0)\rangle e^{-\frac{iE_3}{\hbar}t} |E_3\rangle$$

où

$$\langle E_1|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (i \quad 0 \quad 1) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{i-1}{2}$$

$$\langle E_2|\psi(0)\rangle = (0 \quad 1 \quad 0) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\langle E_3|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-i \quad 0 \quad 1) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{i+1}{2}$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{i-1}{2} e^{-i\omega_0 t} |E_1\rangle - \frac{i+1}{2} e^{i\omega_0 t} |E_3\rangle$$

dans la base  $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{i-1}{2} e^{-i\omega_0 t} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{i+1}{2} e^{i\omega_0 t} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i(i-1)e^{-i\omega_0 t} - i(i+1)e^{+i\omega_0 t} \\ 0 \\ (i-1)e^{-i\omega_0 t} - (i+1)e^{+i\omega_0 t} \end{pmatrix}$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\omega_0 t} + e^{i\omega_0 t} + i(e^{-i\omega_0 t} - e^{i\omega_0 t}) \\ 0 \\ -e^{-i\omega_0 t} - e^{i\omega_0 t} + i(e^{-i\omega_0 t} - e^{i\omega_0 t}) \end{pmatrix}$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos(\omega_0 t) + \sin(\omega_0 t) \\ 0 \\ -\cos(\omega_0 t) + \sin(\omega_0 t) \end{pmatrix}$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\cos(\omega_0 t) + \sin(\omega_0 t))|1\rangle - (\cos(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t))|-1\rangle]$$

à cet instant, si l'on mesure  $L_z$ , on trouve:

$\hbar$  son vecteur propre  $|1\rangle$

0 son vecteur propre  $|0\rangle$

$-\hbar$  son vecteur propre  $|-1\rangle$

les probabilité des différents résultats possibles:

$$\mathcal{P}(\hbar) = |\langle 1|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{2} (\cos(\omega_0 t) + \sin(\omega_0 t))^2 = \frac{1}{2} + \cos(\omega_0 t)\sin(\omega_0 t)$$

$$\mathcal{P}(0) = |\langle 0|\psi(t)\rangle|^2 = 0$$

$$\mathcal{P}(-\hbar) = |(-1|\psi(t)\rangle)|^2 = \frac{1}{2}(\cos(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t))^2 = \frac{1}{2} - \cos(\omega_0 t)\sin(\omega_0 t)$$

on pose :

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\cos(\omega_0 t) + \sin(\omega_0 t)) \text{ et } B = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\cos(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t))$$

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} A \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$$

$$\langle L_x \rangle(t) = \langle \psi(t) | L_x | \psi(t) \rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} (A \ 0 \ B) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$$

$$\langle L_x \rangle(t) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} (A \ 0 \ B) \begin{pmatrix} 0 \\ A+B \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\langle L_y \rangle(t) = \langle \psi(t) | L_y | \psi(t) \rangle =$$

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2}} (A \ 0 \ B) \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$$

$$\langle L_y \rangle(t) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} (A \ 0 \ B) \begin{pmatrix} 0 \\ iA - iB \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\langle L_z \rangle(t) = \langle \psi(t) | L_z | \psi(t) \rangle = \hbar (A \ 0 \ B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$$

$$\langle L_z \rangle(t) = \hbar (A \ 0 \ B) \begin{pmatrix} A \\ 0 \\ -B \end{pmatrix} = \hbar(A^2 - B^2)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left( (\cos(\omega_0 t) + \sin(\omega_0 t))^2 - (\cos(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t))^2 \right)$$

$$\langle L_z \rangle(t) = 2\hbar \cos(\omega_0 t) \sin(\omega_0 t)$$

## II.2. Application au moment cinétique orbital, harmoniques sphériques

### II.2.1. Moment cinétique orbital en coordonnées sphériques

$$\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P} \rightarrow -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad (II.2.1)$$

En coordonnées sphériques, le gradient s'exprime par:

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (II.2.3)$$

et

$$\vec{r} = \vec{e}_r r \text{ et } r > 0, \theta \in [0, \pi], \varphi \in [0, 2\pi]$$

dans ce cas  $\vec{L}$  s'écrit:

$$\vec{L} = -i\hbar \begin{vmatrix} \vec{e}_r & \vec{e}_\theta & \vec{e}_\varphi \\ r & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = -i\hbar \left( \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \vec{e}_\theta \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (II.2.4)$$

Les vecteurs unitaires  $\vec{e}_r$ ,  $\vec{e}_\theta$  et  $\vec{e}_\varphi$  s'expriment en fonction des vecteurs cartésiens :

$$\begin{aligned} \vec{e}_r &= \vec{e}_x \sin(\theta) \cos(\varphi) + \vec{e}_y \sin(\theta) \sin(\varphi) + \vec{e}_z \cos(\theta) \\ \vec{e}_\theta &= \vec{e}_x \cos(\theta) \cos(\varphi) + \vec{e}_y \cos(\theta) \sin(\varphi) - \vec{e}_z \sin(\theta) \\ \vec{e}_\varphi &= -\vec{e}_x \sin(\varphi) + \vec{e}_y \cos(\varphi) \end{aligned} \quad (II.2.5)$$

en substituant l'équation (II.2.5) dans l'équation (II.2.4) on obtient:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= -i\hbar \left( (\vec{e}_x \sin(\varphi) + \vec{e}_y \cos(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \theta} - (\vec{e}_x \cos(\theta) \cos(\varphi) + \vec{e}_y \cos(\theta) \sin(\varphi) - \vec{e}_z \sin(\theta)) \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \vec{L} &= -i\hbar \left( \vec{e}_x \left( -\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos(\theta) \cos(\varphi) \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \vec{e}_y \left( \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos(\theta) \sin(\varphi) \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right. \\ &\quad \left. + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{aligned}$$

pour les trois composantes de  $\vec{L}$  :

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left[ \cos(\varphi) \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ L_y &= i\hbar \left[ \sin(\varphi) \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (II.2.6)$$

et les opérateurs d'échelles s'expriment par:

$$\begin{aligned} L_+ &= \hbar e^{i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ L_- &= \hbar e^{-i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \end{aligned} \quad (II.2.7)$$

### II.2.2. Carré du moment cinétique

en utilise la relation de la forme (II.1.17) soit:

$$\begin{aligned} L_+ L_- &= L^2 - L_z^2 + \hbar L_z \\ L_+ L_- &= \hbar e^{i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \hbar e^{-i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \end{aligned} \quad (II.2.8)$$

$$L_+L_- = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot^2(\theta) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + i \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (II.2.9)$$

ce qui entraîne:

$$L^2 = L_+L_- + L_z^2 - \hbar L_z$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot^2(\theta) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + i \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + i \hbar^2 \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

avec  $1 + \cot^2(\theta) = 1/\sin^2(\theta)$ , on obtient:

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (II.2.10)$$

### II.2.3. Harmoniques sphériques

Ces expressions nous permettent de construire les fonctions propres de  $L_z$  et  $L^2$ , notées  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  et appelées **harmoniques sphériques**:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle \quad (II.2.11)$$

où le vecteur  $|\theta, \varphi\rangle$  représente un état de direction précise sur la sphère (on peut penser à une particule contrainte de se déplacer sur la sphère unité;  $|\theta, \varphi\rangle$  est alors l'équivalent de l'état propre de la position sur la sphère).

Les équations aux valeurs propres du moment cinétique prennent, alors, la forme suivante :

$$L^2 Y_l^m = l(l+1) \hbar^2 Y_l^m \quad (II.2.12)$$

$$L_z Y_l^m = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m = m \hbar Y_l^m \quad (II.2.13)$$

dont les solutions sont de la forme:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (II.2.14)$$

Puisque la fonction d'onde doit être continue en tout point, on a nécessairement

$$Y_l^m(\theta, \varphi = 0) = Y_l^m(\theta, \varphi = 2\pi) \quad (II.2.15)$$

Ce qui implique

$$e^{im\varphi} = 1 \quad (II.2.16)$$

On en conclut que dans le cas d'un moment cinétique orbital,  $m$  ne peut prendre que les valeurs entières

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (II.2.17)$$

Puisque  $m$  ne peut prendre que des valeurs entières, on conclut donc aussi qu'il doit en être de même pour  $l$ .

Afin de trouver  $F_l^m(\theta)$ , on utilise le fait que pour  $m = l$ ,  $Y_l^l(\theta, \varphi)$  doit satisfaire:

$$L_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = 0$$

L'utilisation de la relation (II.2.7), nous donne:

$$L_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = \hbar e^{i\varphi} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] F_l^l(\theta) e^{il\varphi}$$

$$= \hbar e^{i(l+1)\varphi} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot(\theta) \right] F_l^l(\theta) = 0$$

soit:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot(\theta) \right] F_l^l(\theta) = 0$$

dont la solution est de la forme:

$$F_l^l(\theta) = c_l \sin^l(\theta) \quad (II.2.18)$$

( $c_l$  est une constante de normalisation). Donc:

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = c_l e^{il\varphi} \sin^l(\theta) \quad (II.2.19)$$

Par applications répétées de l'opérateur  $L_-$ , on construit les  $2l + 1$  fonctions propres de  $L^2$  et de  $L_z$  :

$$Y_l^l(\theta, \varphi), Y_l^{l-1}(\theta, \varphi), \dots, Y_l^m(\theta, \varphi), \dots, Y_l^{-l}(\theta, \varphi)$$

En utilisant l'expression (II.2.7) pour l'opérateur  $L_-$  en coordonnées sphériques, on peut construire explicitement ces fonctions qui sont connues sous le nom **d'harmoniques sphériques**. Un calcul simple donne:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} \sin^m(\theta) \frac{d^{l+m}}{d(\cos(\theta))^{l+m}} \sin^{2l}(\theta) \quad (II.2.20)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \begin{cases} (-1)^m \sqrt{\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos(\theta)) & m \geq 0 \\ \sqrt{\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^{-m}(\cos(\theta)) & m < 0 \end{cases} \quad (II.2.21)$$

On définit également les fonctions de Legendre associées:

$$P_l^m(u) = \sqrt{(1-u^2)^m} \frac{d^m}{du^m} P_l(u) \quad -1 \leq u \leq 1 \quad (II.2.22)$$

avec:

$$P_l(u) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (1-u^2)^l \quad (II.2.23)$$

#### II.2.4. Exemple de quelques harmoniques sphériques

$$\begin{aligned} Y_0^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} & Y_1^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \\ Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin(\theta) & Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin(\theta) \cos(\theta) \\ Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2(\theta) - 1) & Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2(\theta) \end{aligned} \quad (II.2.24)$$

#### II.2.5. La condition de normalisation

Les états propres du moment cinétique forment une base complète dans l'espace des états d'une particule située sur la sphère unité :

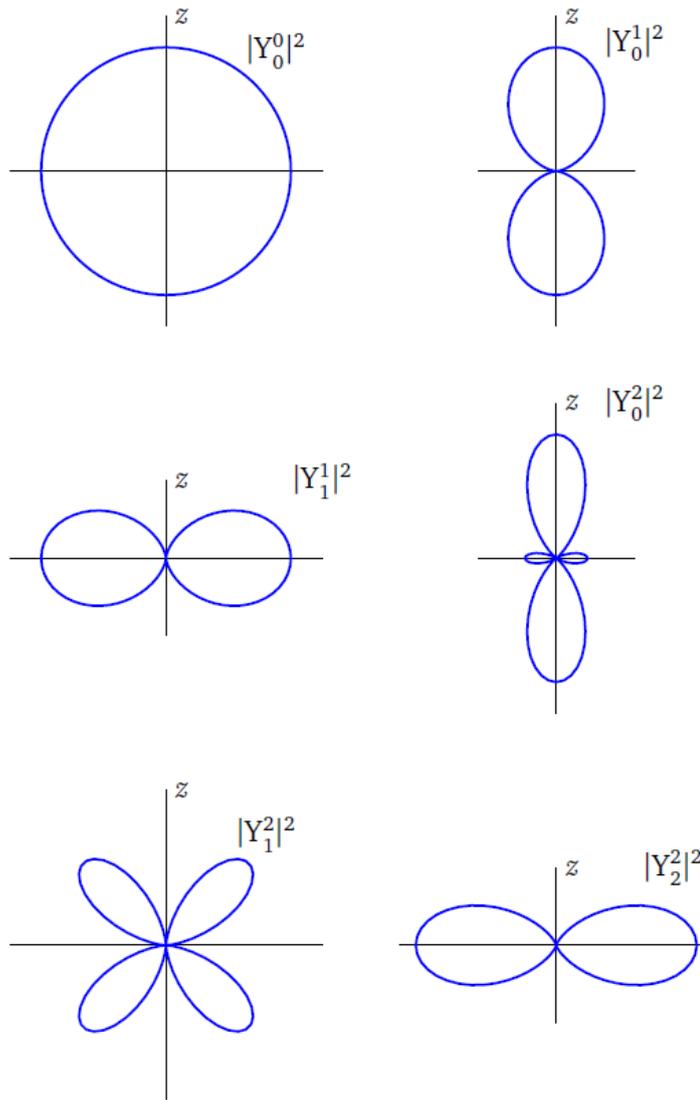
$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} |l, m\rangle \langle l, m| = I \quad (II.2.25)$$

Les harmoniques sphériques sont orthonormées :

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_l^{m'}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (II.2.26)$$

La conjugaison complexe revient à passer de  $m$  à  $-m$  :

$$Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (II.2.27)$$



**FIGURE 3.3** Représentation polaire de la norme au carré des premiers harmoniques sphériques, en fonction de  $\theta$ . Ce sont toutes des figures de révolution, car  $|Y_l^m|^2$  est indépendant de  $\varphi$ .

**II.2.6. Exercices**

**Exercice 01 :**

Les harmoniques sphériques sont définies par :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_l^m P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi} \quad (1)$$

Où  $C_l^m$  est constante de normalisation et  $P_l^m(x)$  sont les fonction de Legendre associées définies par :

$$P_l^m(x) = P_l^{-m}(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \quad -1 \leq x \leq 1$$

Où  $P_l(x)$  est le polynôme de Legendre défini par :

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

1- Calculer la fonction  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  pour  $m = 0, \pm 1$ .

2- Dans le cas  $m = 0$  l'expression (1) devient :  $Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos(\theta))$ . Calculer  $Y_3^0(\theta, \varphi)$  et trouver l'expression de  $Y_3^0(\theta, \varphi)$  dans les coordonnées cartésiennes.

3- Utiliser l'expression de  $Y_3^0(\theta, \varphi)$  pour calculer  $Y_3^{+1}(\theta, \varphi)$  et  $Y_3^{-1}(\theta, \varphi)$ .

### Solution

1- pour  $m = 1$ , l'équation (1), donne:

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = C_1^1 P_1^1(\cos(\theta)) e^{i\varphi} \quad (2)$$

on pose  $\cos(\theta) = x$

$$P_1^1(x) = (1-x^2)^{|1|/2} \frac{d}{dx} P_1(x) \quad (3)$$

$$P_1(x) = \frac{(-1)^1}{2^1 1!} \frac{d}{dx} (1-x^2)^1 = -\frac{1}{2} (-2x) = x \quad (4)$$

en substituant (4) dans l'équation (3):

$$P_1^1(x) = (1-x^2)^{|1|/2} \frac{d}{dx} x = \sqrt{(1-x^2)} = \sqrt{(1-\cos^2(\theta))} = \sin(\theta)$$

en substituant dans l'équation (2):

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = C_1^1 \sin(\theta) e^{i\varphi}$$

la constante  $C_1^1$  est déterminé à partir de la condition de normalisation:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_1^{1*}(\theta, \varphi) Y_1^1(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$$

$$|C_1^1|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^3(\theta) d\theta = 1 \Rightarrow |C_1^1|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) (\sin^2(\theta)) d\theta = 1$$

$$|C_1^1|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) (1 - \cos^2(\theta)) d\theta = 1$$

on pose:  $\cos(\theta) = x \Rightarrow d\theta = -\frac{dx}{\sin(\theta)}$

$$2\pi |C_1^1|^2 \int_1^{-1} \sin(\theta) (1-x^2) \left(-\frac{dx}{\sin(\theta)}\right) = 1$$

$$2\pi |C_1^1|^2 \int_{-1}^1 (1-x^2) dx = 1 \Rightarrow 2\pi |C_1^1|^2 \left(x - \frac{1}{3}x^3\right) \Big|_{-1}^1 = 1 \Rightarrow C_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

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

pour  $m = -1$ , l'équation (1), donne:

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = C_1^{-1} P_1^{-1}(\cos(\theta)) e^{-i\varphi}$$

$$P_1^1(x) = P_1^{-1}(x) = \sqrt{(1-x^2)} = \sqrt{(1-\cos^2(\theta))} = \sin(\theta)$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = C_1^{-1} \sin(\theta) e^{-i\varphi}$$

la constante  $C_1^{-1}$  est déterminé à partir de la condition de normalisation:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_1^{-1*}(\theta, \varphi) Y_1^{-1}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$$

$$|C_1^{-1}|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^3(\theta) d\theta = 1$$

on trouve la même intégrale que pour  $m=1$ :

$$C_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

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

pour  $m = 0$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = C_1^1 P_1^0(\cos(\theta)) \quad (5)$$

on pose  $\cos(\theta) = x$

$$P_1^0(x) = (1-x^2)^{|0|/2} P_1(x) \quad (6)$$

$$P_1(x) = \frac{(-1)^1}{2^1 1!} \frac{d}{dx} (1-x^2)^1 = -\frac{1}{2} (-2x) = x \quad (7)$$

en substituant l'éq (7) dans l'équation (6):

$$P_1^0(x) = x = \cos(\theta)$$

en substituant dans l'équation (5):

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = C_1^0 \cos(\theta)$$

la constante  $C_1^0$  est déterminé à partir de la condition de normalisation:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_1^{1*}(\theta, \varphi) Y_1^1(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$$

$$|C_1^0|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1$$

on pose:  $\cos(\theta) = x \Rightarrow d\theta = -\frac{dx}{\sin(\theta)}$

$$2\pi |C_1^0|^2 \int_1^{-1} \sin(\theta) x^2 \left( -\frac{dx}{\sin(\theta)} \right) = 1$$

$$2\pi |C_1^0|^2 \int_{-1}^1 x^2 dx = 1 \Rightarrow 2\pi |C_1^0|^2 \left( \frac{1}{3} x^3 \right) \Big|_{-1}^1 = 1 \Rightarrow C_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

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

2- pour  $l = 3$ :

$$Y_3^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2(3)+1}{4\pi}} P_3(\cos(\theta)) = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} P_3(\cos(\theta)) \quad (8)$$

on pose  $\cos(\theta) = x$

$$P_3(x) = \frac{(-1)^3}{2^3 3!} \frac{d^3}{dx^3} (1-x^2)^3 = -\frac{1}{48} \frac{d^2}{dx^2} [-6x(1-x^2)^2] = \frac{1}{8} \frac{d}{dx} [(1-x^2)^2 - 4x^2(1-x^2)]$$

$$P_3(x) = \frac{1}{8} [-4x(1-x^2) - 8x(1-x^2) + 8x^3] = \frac{1}{8} [20x^3 - 12x]$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2} [5x^3 - 3x] \quad (9)$$

en substituant (9) dans l'équation(8), en tenant compte que  $x = \cos(\theta)$

$$Y_3^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5\cos^3(\theta) - 3\cos(\theta)) \quad (10)$$

l'expression de  $Y_3^0(\theta, \varphi)$  dans les coordonnées cartésiennes:

en coordonnées cartésiennes:

$$\cos(\theta) = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} =$$

$$Y_3^0(x, y, z) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \left( 5 \left( \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)^3 - 3 \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)$$

3- en appliquant  $L_+$  sur  $Y_3^0(\theta, \varphi)$ :

$$L_+ Y_3^0(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{3(3+1) - 0(0+1)} Y_3^1(\theta, \varphi)$$

en substituant  $Y_3^0(\theta, \varphi)$  par l'équation (10):

$$\hbar e^{i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5\cos^3(\theta) - 3\cos(\theta)) = \hbar \sqrt{12} Y_3^1(\theta, \varphi)$$

$$Y_3^1(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{21}{4\pi}} (-15\cos^2(\theta)\sin(\theta) + 3\sin(\theta)) e^{i\varphi} =$$

$$Y_3^1(\theta, \varphi) = 3 \sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin(\theta) (1 - 5\cos^2(\theta)) e^{i\varphi}$$

en appliquant  $L_-$  sur  $Y_3^0(\theta, \varphi)$ :

$$L_- Y_3^0(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{3(3+1) - 0(0-1)} Y_3^{-1}(\theta, \varphi)$$

en substituant  $Y_3^0(\theta, \varphi)$  par l'équation (10):

$$\hbar e^{-i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5\cos^3(\theta) - 3\cos(\theta)) = \hbar \sqrt{12} Y_3^{-1}(\theta, \varphi)$$

$$Y_3^{-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{21}{4\pi}} (+15\cos^2(\theta)\sin(\theta) - 3\sin(\theta))e^{-i\varphi}$$

$$Y_3^{-1}(\theta, \varphi) = 3\sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin(\theta)(5\cos^2(\theta) - 1)e^{-i\varphi}$$

## Exercice 2

1- utiliser l'expression trouvée dans le cours pour calculer  $Y_2^2(\theta, \varphi)$ .

2- en appliquant l'opérateur  $L_-$ , trouver l'expression de  $Y_2^1$  et  $Y_2^0$ . En déduire l'expression de  $Y_2^{-1}$  et  $Y_2^{-2}$

### Solution:

1-Sachant que:

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

en appliquant cette formule pour  $l = 2$ , on trouve:

$$Y_2^2(\theta, \varphi) = C_2^2 \sin^2(\theta) e^{i2\varphi}$$

la constante  $C_2^2$  est déterminé à partir de la condition de normalisation:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_2^{2*}(\theta, \varphi) Y_2^2(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$$

$$|C_2^2|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^5(\theta) d\theta = 1 \Rightarrow |C_2^2|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) (\sin^4(\theta)) d\theta = 1$$

$$|C_2^2|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) (1 - \cos^2(\theta))^2 d\theta = 1$$

on pose:  $\cos(\theta) = x \Rightarrow d\theta = -\frac{dx}{\sin(\theta)}$

$$2\pi |C_2^2|^2 \int_1^{-1} \sin(\theta) (1 - x^2)^2 \left(-\frac{dx}{\sin(\theta)}\right) = 1$$

$$2\pi |C_2^2|^2 \int_{-1}^1 (1 - 2x^2 + x^4) dx = 1 \Rightarrow 2\pi |C_2^2|^2 \left(x - \frac{2}{3}x^3 + \frac{1}{5}x^5\right) \Big|_{-1}^1 = 1 \Rightarrow C_2^2 = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}$$

$$Y_2^2(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\theta) e^{i2\varphi}$$

2- en appliquant  $L_-$  :

$$L_- Y_2^2(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{2(2+1) - 2(2-1)} Y_2^1(\theta, \varphi)$$

$$\hbar e^{-i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\theta) e^{i2\varphi} = \hbar 2Y_2^1(\theta, \varphi)$$

$$Y_2^1(\theta, \varphi) = e^{-i\varphi} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (i \cot(\theta) \sin^2(\theta) (i2) e^{i2\varphi} - 2 \sin(\theta) \cos(\theta) e^{i2\varphi})$$

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

en appliquant  $L_-$  :

$$L_- Y_2^1(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{2(2+1) - 1(1-1)} Y_2^0(\theta, \varphi)$$

$$-\hbar e^{-i\varphi} \left[ i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{i\varphi} = \hbar \sqrt{6} Y_2^0(\theta, \varphi)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = - \sqrt{\frac{5}{24\pi}} e^{-i\varphi} (i \cot(\theta) \sin(\theta) \cos(\theta) (i) e^{i\varphi} - (\cos(\theta) \cos(\theta) - \sin(\theta) \sin(\theta)) e^{i\varphi})$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = - \sqrt{\frac{5}{24\pi}} (-2 \cos^2(\theta) + \sin^2(\theta))$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{24\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1)$$

- pour calculer  $Y_2^{-1}(\theta, \varphi)$  et  $Y_2^{-2}(\theta, \varphi)$  on utilise la propriété

$$Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \Rightarrow Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{(-1)^m} Y_l^{m*}(\theta, \varphi)$$

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

$$Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{(-1)^2} Y_2^{2*}(\theta, \varphi) \Rightarrow Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\theta) e^{-i2\varphi}$$

### Exercice 3:

On considère un système dans l'état

$$\psi(\theta, \phi) = -i\alpha \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi) + \sqrt{\frac{1}{8\pi}} \cos(\theta)$$

1. Normalisez  $\psi(\theta, \phi)$ .

2. Lors d'une mesure de  $L^2$  sur  $\psi(\theta, \phi)$ , quels résultats peut-on obtenir ? Quelles sont, en principe, les valeurs de  $L_z$  compatibles avec ces résultats ?
3. Lors d'une mesure de  $L_z$  sur  $\psi(\theta, \phi)$ , quels résultats peut-on obtenir ? Déterminez les probabilités correspondantes.

On donne :

$$|0,0\rangle = Y_0^0(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} ; \quad |1,0\rangle = Y_1^0(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos(\theta)$$

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

### Solution

$$1. \quad \psi(\theta, \phi) = -i\alpha \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi) + \sqrt{\frac{1}{8\pi}} \cos(\theta) \dots (1)$$

$$|1,0\rangle = Y_1^0(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos(\theta) \Rightarrow \cos(\theta) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} |1,0\rangle \dots (2)$$

$$|2,+1\rangle = Y_2^{+1}(\theta, \phi) = -\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{+i\phi} = -\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta) (\cos(\phi) + i\sin(\phi))$$

$$|2,-1\rangle = Y_2^{-1}(\theta, \phi) = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{-i\phi} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta) (\cos(\phi) - i\sin(\phi))$$

$$|2,+1\rangle + |2,-1\rangle = -2i \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi)$$

$$\Rightarrow \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\phi) = \frac{i}{2} \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{1/2} (|2,+1\rangle + |2,-1\rangle) \dots (3)$$

En remplaçant les équations (2) et (3) dans (1) :

$$|\psi(\theta, \phi)\rangle = -i\alpha \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \left( \frac{i}{2} \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{1/2} (|2,+1\rangle + |2,-1\rangle) \right) + \sqrt{\frac{1}{8\pi}} \left( \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} |1,0\rangle \right)$$

$$|\psi(\theta, \phi)\rangle = \alpha |2,+1\rangle + \alpha |2,-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |1,0\rangle$$

La condition de normalisation :

$$\langle \psi(\theta, \phi) | \psi(\theta, \phi) \rangle = \left[ \alpha^* \langle 2,+1| + \alpha^* \langle 2,-1| + \frac{1}{\sqrt{6}} \langle 1,0| \right] \left[ \alpha |2,+1\rangle + \alpha |2,-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |1,0\rangle \right] = 1$$

On a :

$$\langle l, m | l', m' \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

Alors :

$$\langle \psi(\theta, \phi) | \psi(\theta, \phi) \rangle = 2\alpha^2 + \frac{1}{6} = 1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{5}{12}}$$

$$|\psi(\theta, \phi)\rangle = \sqrt{\frac{5}{12}} |2, +1\rangle + \sqrt{\frac{5}{12}} |2, -1\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |1, 0\rangle$$

2. Lors d'une mesure de  $L^2$  sur  $\psi(\theta, \phi)$ , les résultats qu'on peut obtenir sont :

$l = 1$  correspond à la valeur propre de  $L^2$  égale  $\sqrt{2}\hbar^2$

$l = 2$  correspond à la valeur propre de  $L^2$  égale  $\sqrt{6}\hbar^2$

les valeurs de  $L_Z$  compatibles avec  $\sqrt{2}\hbar^2$  ( $l = 1$ ) sont  $m = -\hbar, 0, \hbar$

les valeurs de  $L_Z$  compatibles avec  $\sqrt{6}\hbar^2$  ( $l = 2$ ) sont  $m = -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$

3. Lors d'une mesure de  $L_Z$  sur  $\psi(\theta, \phi)$ , les résultats qu'on peut obtenir sont :

$m = 1, 0, -1$  correspond aux valeurs de  $L_Z$  égales  $\hbar, 0, -\hbar$  respectivement.

les probabilités correspondantes sont :

$$\mathcal{P}(m = 1) = \frac{|\langle 2, 1 | \psi(\theta, \phi) \rangle|^2}{\langle \psi(\theta, \phi) | \psi(\theta, \phi) \rangle} = \frac{5}{12}$$

$$\mathcal{P}(m = 0) = \frac{|\langle 1, 0 | \psi(\theta, \phi) \rangle|^2}{\langle \psi(\theta, \phi) | \psi(\theta, \phi) \rangle} = \frac{1}{6}$$

$$\mathcal{P}(m = -1) = \frac{|\langle 2, -1 | \psi(\theta, \phi) \rangle|^2}{\langle \psi(\theta, \phi) | \psi(\theta, \phi) \rangle} = \frac{5}{12}$$

#### Exercice 4:

Considérons une particule sa fonction d'onde est:

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} + \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

1- Calculez  $L^2\psi(x, y, z)$  et  $L_Z\psi(x, y, z)$ . Trouver le moment cinétique total de ce particule.

2- Calculez  $L_+\psi(x, y, z)$  et  $\langle \psi | L_+ | \psi \rangle$ .

3- Si une mesure de la composante z du moment cinétique orbital est effectuée, calculer les probabilités de trouver les résultats  $\hbar, 0$  et  $-\hbar$ .

4- Quelle est la probabilité de trouver la particule aux positions  $\theta = \pi/3$  et  $\varphi = \pi/2$  avec  $d\theta = 0.03 \text{ rad}$  et  $d\varphi = 0.03 \text{ rad}$ ?

#### Solution:

1- Comme:

$$x = r \sin(\theta) \cos(\varphi), y = r \sin(\theta) \sin(\varphi), z = r \cos(\theta)$$

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

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

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} (x \pm iy) \frac{z}{r^2}$$

$$\frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} = \frac{3z^2 - r^2}{r^2} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_2^0(\theta, \varphi) \text{ et } \frac{xz}{r^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{15}} (Y_2^{-1}(\theta, \varphi) - Y_2^1(\theta, \varphi))$$

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_2^0 + \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sqrt{\frac{2\pi}{15}} (Y_2^{-1} - Y_2^1) = \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (Y_2^{-1} - Y_2^1)$$

Ayant exprimé  $\psi(x, y, z)$  en termes d'harmoniques sphériques, nous pouvons maintenant calculer facilement:

$$L^2 \psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{5}} L^2 Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (L^2 Y_2^{-1} - L^2 Y_2^1) = 6\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (6\hbar^2 Y_2^{-1} - 6\hbar^2 Y_2^1)$$

$$L^2 \psi(x, y, z) = 6\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (Y_2^{-1} - Y_2^1) \right] = 6\hbar^2 \psi(x, y, z)$$

$$L_z \psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{5}} L_z Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (L_z Y_2^{-1} - L_z Y_2^1) = 0\hbar \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (-\hbar Y_2^{-1} - \hbar Y_2^1)$$

$$L_z \psi(x, y, z) = -\hbar \sqrt{\frac{2}{5}} (Y_2^{-1} + Y_2^1)$$

Cela montre que  $\psi(x, y, z)$  est un état propre de  $L^2$  avec la valeur propre  $6\hbar^2$ . cependant,  $\psi(x, y, z)$  n'est pas un état propre de  $L_z$ . Ainsi, le moment cinétique total de la particule est:

$$\sqrt{\langle \psi | L^2 | \psi \rangle} = \hbar \sqrt{6}$$

2- en utilisant la relation  $L_+ Y_l^m = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} Y_l^{m+1}$ , on obtient:

$$L_+ \psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{5}} L_+ Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (L_+ Y_2^{-1} - L_+ Y_2^1) = \hbar \sqrt{6} \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^1 + \sqrt{\frac{2}{5}} (\hbar \sqrt{6} Y_2^1 - 2\hbar Y_2^2)$$

$$L_+ \psi(x, y, z) = \hbar \sqrt{\frac{6}{5}} Y_2^1 + \hbar \sqrt{\frac{2}{5}} (\sqrt{6} Y_2^0 - 2Y_2^2)$$

d'où:

$$\langle \psi | L_+ | \psi \rangle = \hbar \left[ \frac{1}{\sqrt{5}} \langle 2,0 | + \sqrt{\frac{2}{5}} (\langle 2,-1 | - \langle 2,1 |) \right] \left[ \sqrt{\frac{6}{5}} |2,1\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} (\sqrt{6} |2,0\rangle - 2|2,2\rangle) \right]$$

$$\langle \psi | L_+ | \psi \rangle = \hbar \left( \sqrt{\frac{12}{25}} - \sqrt{\frac{12}{25}} \right) = 0$$

3- Si une mesure de la composante z du moment cinétique orbital est effectuée, elle donne, les valeurs  $\hbar, 0, -\hbar$  correspondent aux vecteurs propres  $|2,1\rangle, |2,0\rangle, |2,-1\rangle$  respectivement, leurs probabilités sont:

$$p(\hbar) = |\langle 2,1 | \psi \rangle|^2 = \left| \langle 2,1 | \left[ \frac{1}{\sqrt{5}} |2,0\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} (|2,-1\rangle - |2,1\rangle) \right] \right|^2 = \frac{2}{5}$$

$$p(0) = |\langle 2,0 | \psi \rangle|^2 = \left| \langle 2,0 | \left[ \frac{1}{\sqrt{5}} |2,0\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} (|2,-1\rangle - |2,1\rangle) \right] \right|^2 = \frac{1}{5}$$

$$p(-\hbar) = |\langle 2,-1 | \psi \rangle|^2 = \left| \langle 2,-1 | \left[ \frac{1}{\sqrt{5}} |2,0\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} (|2,-1\rangle - |2,1\rangle) \right] \right|^2 = \frac{2}{5}$$

d- on peut écrire  $\psi(x, y, z)$  en coordonnées sphériques:

$$\psi(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0 + \sqrt{\frac{2}{5}} (Y_2^{-1} - Y_2^1) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2(\theta) - 1) + \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\varphi)$$

la probabilité de trouver la particule à la position  $\theta$  et  $\varphi$  est:

$$p(\theta, \varphi) = |\psi(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = \left[ \frac{1}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2(\theta) - 1) + \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\varphi) \right]^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

alors:

$$p\left(\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}\right) = \left[ \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(3\cos^2\left(\frac{\pi}{3}\right) - 1\right) + \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right]^2 \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) (0.03)^2 = 9.7 \times 10^{-7}$$



## II.3. Le spin de l'électron

### II.3.1. mise en évidence du moment cinétique de spin.

#### II.3.1.1. l'expérience de Stern et Gerlach et la quantification du moment magnétique de spin(1922)

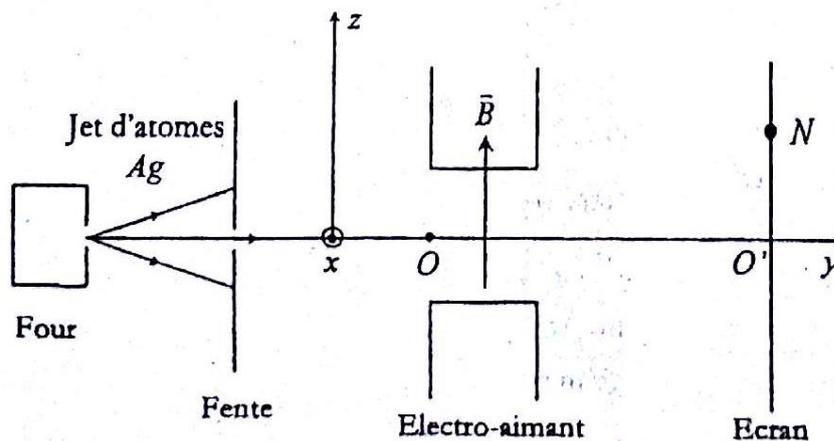
##### II.3.1.1.1. principe de l'expérience

Dans une enceinte où règne un vide poussé, un jet d'atomes d'argent monocinétique (vitesse  $v$ ), orienté suivant l'axe  $\vec{Oy}$  d'un référentiel  $R(O,x,y,z)$ , traverse l'entrefer d'un électro-aimant dans lequel le champ magnétique  $\vec{B}$  est dirigé selon  $\vec{Oz}$  et présente un fort gradient uniforme non nul selon  $Oz$ :

$$\vec{B} = B(z)\vec{e}_z, \frac{\partial B}{\partial z} = \beta < 0 \quad (II.3.1)$$

L'origine du référentiel est prise à l'entrée de l'entrefer. La traversée du champ s'effectue sur une distance  $b$  selon  $Oy$ .

un détecteur, placé sur l'écran à la distance  $d$  de la sortie du champ, permet de détecter les points d'impact du jet.



##### II.3.1.2. Expression de la force agissant sur un atome d'argent:

Au cours de leur passage dans l'électro-aimant, les atomes d'argent:

- sont électriquement neutres, ils ne subissent donc pas la force de Laplace.
- portent un moment magnétique  $\vec{M}$ , ils seront soumis à une force  $\vec{F}$  telle que:

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}(E_p) \quad (II.3.2)$$

où  $E_p$  est l'énergie potentielle d'interaction entre le moment magnétique  $\vec{M}$  et le champ magnétique  $\vec{B}$ :

$$E_p = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\vec{M} \cdot B(z)\vec{e}_z = -M_z B(z) \quad (II.3.3)$$

où  $M_z$  est la composante selon l'axe  $Oz$  du moment magnétique  $\vec{M}$ . Donc:

$$\vec{F} = M_z \overrightarrow{\text{grad}}(B(z)) = M_z \left( \frac{\partial B(z)}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial B(z)}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial B(z)}{\partial z} \vec{e}_z \right) \quad (\text{II. 3.4})$$

comme  $\frac{\partial B(z)}{\partial x} = \frac{\partial B(z)}{\partial y} = 0$ , alors la force que subie un atome d'argent est:

$$\vec{F} = M_z \frac{\partial B(z)}{\partial z} \vec{e}_z = \beta M_z \vec{e}_z \quad (\text{II. 3.5})$$

les atomes d'argent subissent alors l'action d'une force  $\vec{F}$  dirigé selon l'axe Oz et proportionnelle à  $M_z$  cette force va dévier les atomes dans la direction Oz.

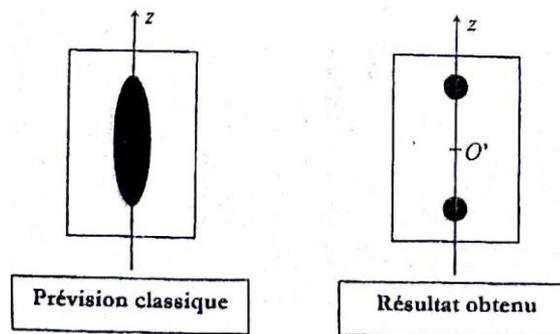
### II.3.1.3. Résultats de l'expérience

#### II.3.1.4. Prévision classique:

A l'entrée de l'entrefer, les moments magnétiques des atomes sont répartis de façon isotrope, on s'attend à ce que le jet des atomes forme une seule tache, large et symétrique sur l'écran.

#### II.3.1.5. Résultats observés:

l'expérience montre l'observation de deux taches  $N_1$  et  $N_2$  de même intensité et symétriques par rapport à l'axe optique.



#### II.3.1.6. Interprétation des résultats:

les atomes d'argent portent un moment magnétique  $\vec{M}_L$  associé au moment cinétique  $\vec{L}$  tel que  $\vec{M}_L = \gamma_0 \vec{L}$ , où  $\gamma_0$  est le rapport gyromagnétique ( $\gamma_0 < 0$  pour l'atome d'argent).

D'où la quantification de la composante  $M_z$  du moment magnétique, et par conséquent celle de la composante  $L_z$  du moment cinétique orbitale.

Or:

- d'une part, d'après la structure électronique de l'atome d'argent ( $Z=47$ ):

$$\text{Ag}(Z = 47) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1 = [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$$

le moment cinétique n'est dû qu'à un électron périphérique célibataire qui occupe l'état 5s, qui par conséquent, ne possède pas de moment cinétique orbital ( $l = 0$ ).

- d'autre part, l'observation de deux taches implique un moment cinétique orbital demi-entier:

$$2l + 1 = 2 \Rightarrow l = 1/2 \quad (\text{II. 3.6})$$

par conséquent, cette observation ne peut être attribuée à la quantification du moment cinétique orbital. On interprète alors cette observation en introduisant un moment cinétique intrinsèque appelé spin  $\vec{S}$ .

Ainsi, l'observation de deux taches  $N_1$  et  $N_2$  sur l'écran s'interprète par la quantification de la composante  $S_z$  du moment cinétique de spin  $\vec{S}$ .

On admet alors l'existence d'un moment magnétique  $\vec{M}_s = \gamma_s \vec{S}$  associé au moment cinétique de spin  $\vec{S}$  qui interagit avec le champ magnétique  $\vec{B}$ .

### II.3.2. Le spin de l'électron

L'électron possède en effet un moment cinétique intrinsèque, appelé spin, qui n'est pas lié à un quelconque mouvement de rotation de supposées composantes ou parties formant l'électron. En fait, les observations démontrent que l'électron est une particule ponctuelle, non composite.

Nous appellerons  $\mathbb{E}_r$  l'espace des états orbitaux (les vecteurs propres communs à  $L^2$  et  $L_z$ ). A ces variables orbitales nous ajoutons des variables de spin qui vérifient les postulats suivants :

L'opérateur de spin  $S$  est un moment cinétique. Cela signifie que ses trois composantes sont des observables vérifiant les relations de commutation :

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y \end{aligned} \quad (II.3.7)$$

Les opérateurs de spin agissent dans un nouvel espace, "espace des états de spin"  $\mathbb{E}_s$ , ou  $S^2$  et  $S_z$  constituent un E.C.O.C. L'espace  $\mathbb{E}_s$  est donc engendré par l'ensemble des états propres  $|s, m_s\rangle$  communs à  $S^2$  et  $S_z$  :

$$S^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \quad (II.3.8)$$

$$S_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \quad (II.3.9)$$

$s$  ne peut être qu'entier ou demi-entier, et que  $m_s$  prend toutes les valeurs comprises entre  $-s$  et  $+s$ . L'espace des états de spin  $\mathbb{E}_s$  est donc toujours de dimension finie  $(2s+1)$ , et tous les états de spin sont vecteurs propres de  $S^2$  avec la même valeur propre  $s(s+1)\hbar^2$ .

De même :

$$S_{\pm} |s, m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle \quad (II.3.10)$$

Les états de spin forment une base complète orthonormée.

$$\langle s', m'_s | s, m_s \rangle = \delta_{s',s} \delta_{m'_s, m_s} \sum_{m_s=-s}^s |s, m_s\rangle \langle s, m_s| = I \quad (II.3.11)$$

### II.3.3. Propriétés particulières d'un moment cinétique 1/2

L'espace des états de spin  $\mathbb{E}_s$  est ici à deux dimensions. Nous y prendrons comme base le système orthonormé  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  des kets propres communs à  $S^2$  et  $S_z$ , qui vérifient les équations :

$$\begin{cases} S^2 |\pm\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\pm\rangle \\ S_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \\ S_+ |+\rangle = 0, S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle \\ S_- |+\rangle = \hbar |-\rangle, S_- |-\rangle = 0 \end{cases} \quad (II.3.12)$$

$$\begin{cases} \langle +|- \rangle = 0 \\ \langle +|+ \rangle = \langle -|- \rangle = 1 \\ |+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -| = I \end{cases} \quad (II.3.13)$$

ou  $I$  est l'opérateur unité.

L'état de spin le plus général est décrit par un vecteur quelconque de  $\mathbb{E}_s$  :

$$|\chi\rangle = c_+|+\rangle + c_-|-\rangle \quad (II.3.14)$$

ou  $c_+$  et  $c_-$  sont des nombres complexes.

Tout opérateur agissant dans  $\mathbb{E}_s$  peut être représenté, sur la base  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ , par une matrice  $2 \times 2$ . Rappelons en particulier que, à partir de II.3.12, on trouve les matrices correspondant à  $S_x$ ,  $S_y$  et  $S_z$  sous la forme :

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (II.3.15)$$

ou  $\sigma$  désigne l'ensemble des trois *matrices de Pauli* :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (II.3.16)$$

Les matrices de Pauli possèdent les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I \\ \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x &= 0 \\ [\sigma_x, \sigma_y] &= 2i\sigma_z \\ \sigma_x \sigma_y &= i\sigma_z \end{aligned} \quad (II.3.17)$$

$$Tr(\sigma_x) = Tr(\sigma_y) = Tr(\sigma_z) = 0$$

$$Det(\sigma_x) = Det(\sigma_y) = Det(\sigma_z) = -1$$

Enfin, on peut démontrer facilement l'identité suivante :

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = (\vec{A} \cdot \vec{B})I + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) \quad (II.3.18)$$

ou  $\vec{A}$  et  $\vec{B}$  sont deux vecteurs quelconques, ou deux opérateurs vectoriels dont les trois composantes commutent avec celles du spin  $\vec{S}$  (si  $\vec{A}$  et  $\vec{B}$  ne commutent pas entre eux, l'identité reste valable, à condition de conserver dans le second membre l'ordre dans lequel  $\vec{A}$  et  $\vec{B}$  apparaissent au premier membre).

## II.3.4. Exercices

### Exercice 1

Considérons le cas d'un électron de spin  $\vec{S}$ .

1. Trouvez les matrices représentant les opérateurs  $\hat{S}_z, \hat{S}_\pm, \hat{S}_x, \hat{S}_y$  et  $\hat{S}^2$
2. Trouver les états propres communs de  $S^2$  et  $S_z$  et vérifier qu'ils forment une base orthonormée complète.

### Solution

1- les matrices représentant les opérateurs  $S_z, S_\pm, S_x, S_y$  et  $S^2$ .

En particulier,

Les éléments matriciels sont:

$$\begin{aligned} \langle s, m_s | S^2 | s', m'_s \rangle &= s'(s' + 1)\hbar^2 \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} \\ \langle s, m_s | S_z | s', m'_s \rangle &= m'_s \hbar \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} \\ \langle s, m_s | S_+ | s', m'_s \rangle &= \hbar \sqrt{j'(j' + 1) - m'_s(m'_s + 1)} \delta_{j,j'} \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s + 1} \\ \langle s, m_s | S_- | s', m'_s \rangle &= \hbar \sqrt{j'(j' + 1) - m'_s(m'_s - 1)} \delta_{j,j'} \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s - 1} \end{aligned}$$

Dans le cas  $s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s = \frac{1}{2}$  ou  $m_s = -\frac{1}{2}$ , l'espace  $\mathcal{E}_{\frac{1}{2}}$  est de dimension  $2s + 1 = 2$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} = \frac{\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i} = \frac{\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}{2i} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

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

2- les états propres communs de  $S^2$  et  $S_z$

Les valeurs propres de  $S_z$  sont :  $\frac{\hbar}{2}$  et  $-\frac{\hbar}{2}$

Les vecteurs propres :

Pour la valeur  $\frac{\hbar}{2}$  son vecteur propre est noté  $|+\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$

L'équation aux valeurs propres :

$$J_z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} x_1 &= x_1 \\ -x_2 &= x_2 \Rightarrow x_2 = 0 \end{aligned}$$

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

La condition de normalisation :

$$\langle + | + \rangle = 1 \Leftrightarrow (x_1^* \ 0) \begin{pmatrix} x_1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \Leftrightarrow |x_1|^2 = 1$$

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Pour la valeur  $-\frac{\hbar}{2}$  son vecteur propre est noté  $|-\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$

L'équation aux valeurs propres :

$$J_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} x_1 &= -x_1 \Rightarrow x_1 = 0 \\ -x_2 &= -x_2 \end{aligned}$$

$$|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

La condition de normalisation :

$$\langle - | - \rangle = 1 \Leftrightarrow (0 \quad x_2^*) \begin{pmatrix} 0 \\ x_2 \end{pmatrix} = 1 \Leftrightarrow |x_2|^2 = 1$$

$$|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Les états propres communs de  $\hat{S}^2$  et  $\hat{S}_z$  sont  $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

- vérifier qu'ils forment une base orthonormée complète

- la relation d'ortho-normalisation:

$$\langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = 1$$

$$\langle + | - \rangle = \langle - | + \rangle = (1 \quad 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

- la relation de fermeture:

$$|+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I$$

alors: les kets  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  forment une base orthonormée complète.

## Exercice 2

1. Ecrire la matrice de  $S_u = \vec{S} \cdot \vec{u}$  de l'opérateur  $\vec{S}$  du spin d'un électron dans la direction d'un vecteur unitaire arbitraire  $\vec{u}$  dans la base  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$  constituée des vecteurs propres communs de  $S^2$  et  $S_z$ .
2. trouvez les valeurs et les vecteurs propres de  $S_u$ .
3. Trouvez la probabilité de mesurer  $S_z = -\hbar/2$ .

## Solution

1-on na:

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\varphi) \\ \sin(\theta)\sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \text{ et } \vec{S} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}$$

$$S_u = \vec{S} \cdot \vec{u} = \sin(\theta)\cos(\varphi)S_x + \sin(\theta)\sin(\varphi)S_y + \cos(\theta)S_z$$

$$S_u = \frac{\hbar}{2} \sin(\theta)\cos(\varphi) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \sin(\theta)\sin(\varphi) \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_u = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta)e^{-i\varphi} \\ \sin(\theta)e^{i\varphi} & -\cos(\theta) \end{pmatrix}$$

2- les valeurs propres:

$$\begin{vmatrix} \cos(\theta) - \lambda & \sin(\theta)e^{-i\varphi} \\ \sin(\theta)e^{i\varphi} & -\cos(\theta) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow -(\cos(\theta) - \lambda)(\cos(\theta) + \lambda) - \sin^2(\theta) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 1 \\ \lambda = -1 \end{cases}$$

donc les valeurs propres sont:  $\frac{\hbar}{2}$  et  $-\frac{\hbar}{2}$ .

les vecteurs propres:

le vecteurs propre correspond au valeur propre  $\frac{\hbar}{2}$ , est obtenu à partir:

$$S_u |+\rangle_u = \frac{\hbar}{2} |+\rangle_u$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta)e^{-i\varphi} \\ \sin(\theta)e^{i\varphi} & -\cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

$$x_1 \cos(\theta) + x_2 \sin(\theta)e^{-i\varphi} = x_1$$

$$x_1(1 - \cos(\theta)) = x_2 \sin(\theta)e^{-i\varphi}$$

en utilisant les relations:  $1 - \cos(\theta) = 2\sin^2(\theta/2)$  et  $\sin(\theta) = 2\sin(\theta/2)\cos(\theta/2)$ , on trouve:

$$x_2 = \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} e^{i\varphi} x_1$$

d'où:

$$|+\rangle_u = \begin{pmatrix} x_1 \\ \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} e^{i\varphi} x_1 \end{pmatrix}$$

la condition de normalisation:

$$|x_1|^2 \left( 1 + \frac{\sin^2(\theta/2)}{\cos^2(\theta/2)} \right) = 1 \Rightarrow x_1 = \cos(\theta/2) \text{ et } x_2 = \sin(\theta/2)e^{i\varphi}$$

finalement, on trouve:

$$|+\rangle_u = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2)e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \cos(\theta/2) |+\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\varphi} |-\rangle$$

pour la valeur propre  $-\frac{\hbar}{2}$ , on suit la même méthode, on trouve:

$$|-\rangle_u = \begin{pmatrix} -\sin(\theta/2) \\ \cos(\theta/2)e^{i\varphi} \end{pmatrix} = -\sin(\theta/2) |+\rangle + \cos(\theta/2)e^{i\varphi} |-\rangle$$

3- le vecteur propre correspond à la valeur  $S_z = -\hbar/2$  est  $|-\rangle$ , alors, la probabilité de mesurer  $-\hbar/2$  est:

$$|\langle - | - \rangle_u|^2 = \cos^2(\theta/2)$$

### Exercice 3

On mesure la composante  $S_z$  du spin d'une particule de spin  $\frac{1}{2}$  et de facteur gyromagnétique  $\gamma$  et on trouve la valeur  $\frac{\hbar}{2}$ . Suite à cette mesure, on applique un champ magnétique de grandeur  $\|\vec{B}\|$  sur la particule pendant un temps  $\Delta t$ . Quel doit être  $\Delta t$  et la direction du champ pour être assuré qu'une nouvelle mesure de  $S_z$  donne  $-\frac{\hbar}{2}$  avec certitude?

on donne:

$$\exp\left(-\frac{i\theta\vec{n}\cdot\vec{\sigma}}{2}\right) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbb{I} - i\vec{n}\cdot\vec{\sigma}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

où  $\mathbb{I}$  est la matrice identité.

### Solution

Le Hamiltonien serait, dans ce cas,

$$H = -\frac{\hbar}{2}\gamma\vec{B}\cdot\vec{\sigma}$$

L'évolution temporelle serait alors obtenue en appliquant l'opérateur d'évolution, qui est ici

$$U(t) = \exp\left(-\frac{itH}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{it\gamma\vec{B}\cdot\vec{\sigma}}{2}\right)$$

$$U(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\mathbb{I} + i\vec{n}\cdot\vec{\sigma}\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

où:

$$\Omega = \gamma\|\vec{B}\| = \quad \text{et} \quad \vec{n} = \frac{\vec{B}}{\|\vec{B}\|}$$

en coordonnées sphériques:

$$\vec{B} = \|\vec{B}\| \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\varphi) \\ \sin(\theta)\sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}, \Rightarrow \vec{n} = \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\varphi) \\ \sin(\theta)\sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix}, \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}$$

$$U(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \mathbb{I} + i(\sin(\theta)\cos(\varphi)\sigma_x + \sin(\theta)\sin(\varphi)\sigma_y + \cos(\theta)\sigma_z)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

$$U(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \mathbb{I}$$

$$+ i\frac{\hbar}{2} \left( \sin(\theta)\cos(\varphi) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \sin(\theta)\sin(\varphi) \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

$$U(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \mathbb{I} + i\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & [\sin(\theta)\cos(\varphi) - i\sin(\theta)\sin(\varphi)] \\ \sin(\theta)\cos(\varphi) + i\sin(\theta)\sin(\varphi) & -\cos(\theta) \end{pmatrix} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

$$U(t) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\cos(\theta) + i\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) & i\sin(\theta)\exp(-i\varphi)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ i\sin(\theta)\exp(i\varphi)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) & \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\cos(\theta)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{pmatrix}$$

à  $t = 0$ , l'état initial est

$$|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

alors:

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\cos(\theta) + i\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) & i\sin(\theta)\exp(-i\varphi)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ i\sin(\theta)\exp(i\varphi)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) & \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\cos(\theta)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\cos(\theta) + i\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ i\sin(\theta)\exp(i\varphi)\sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{pmatrix}$$

et la probabilité de transiter vers l'état  $|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  est:

$$\mathcal{P}_-(t) = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 = \sin^2(\theta)\sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)$$

Cette formule est connue sous le nom de **formule de Rabi**. Le fait essentiel de cette formule est que la probabilité  $\mathcal{P}_-(t)$  oscille dans le temps à la fréquence  $\frac{\Omega t}{2}$ :

pour être assuré qu'une nouvelle mesure de  $S_z$  donne  $-\frac{\hbar}{2}$  avec certitude, il faut :

$$\mathcal{P}_-(t) = \sin^2(\theta)\sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) = 1 \Rightarrow \theta = \frac{\pi}{2} \text{ et } \frac{\Omega t}{2} = \frac{\pi}{2}$$

donc:

$$\Delta t = \frac{\pi}{\gamma\|\vec{B}\|}$$

Et le champ magnétique doit être perpendiculaire à  $\mathbf{z}$ .

#### Exercice 4:

On considère maintenant la dynamique d'un spin  $s = 1/2$  dans un champ magnétique orienté selon l'axe  $Oz$ . L'hamiltonien est donc:

$$H = -\hbar \frac{\bar{B}_z}{2} \sigma_z$$

ou pour alléger la notation, on définit  $\bar{B}_z = \gamma B_z$ .

1-déterminer les valeurs et les vecteurs propres de L'hamiltonien  $H$ .

2-Pour un état initial de la forme:

$$|\psi(0)\rangle = \cos(\theta/2)|+\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\varphi}|-\rangle,$$

où  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  sont les vecteurs propres communs de  $S^2, S_z$ . Calculer  $|\psi(t)\rangle$

3- A pour se former une intuition géométrique de l'évolution de ce système, calculer les valeurs moyenne de  $\langle\sigma_x\rangle(t), \langle\sigma_y\rangle(t)$  et  $\langle\sigma_z\rangle(t)$ . En déduire le mouvement fait par  $\langle\sigma\rangle(t)$ .

### Solution

1-Les états propres de cet hamiltonien sont les états propres  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  de  $S_z$  et ces valeurs propres sont  $-\hbar\frac{\bar{B}_z}{2}$  et  $\hbar\frac{\bar{B}_z}{2}$  respectivement.

2-

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= U(t)|\psi(0)\rangle \\ &= e^{-\frac{iHt}{\hbar}}(\cos(\theta/2)|+\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\varphi}|-\rangle) \\ &= \left(\cos(\theta/2)e^{\frac{i\bar{B}_z t}{2}}|+\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\varphi}e^{-\frac{i\bar{B}_z t}{2}}|-\rangle\right) \\ &= e^{\frac{i\bar{B}_z t}{2}}(\cos(\theta/2)|+\rangle + \sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)}|-\rangle) \end{aligned}$$

3-Afin de se former une intuition géométrique de l'évolution de ce système, il est utile de calculer les valeurs moyennes des matrices de Pauli. On trouve

$$\begin{aligned} \langle\sigma_x\rangle(t) &= \langle\psi(t)|\sigma_x|\psi(t)\rangle \\ &= e^{-\frac{i\bar{B}_z t}{2}}(\cos(\theta/2) \quad \sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} e^{\frac{i\bar{B}_z t}{2}} \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} \end{pmatrix} \\ &= (\cos(\theta/2) \quad \sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \begin{pmatrix} \sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} \\ \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \\ \langle\sigma_x\rangle(t) &= \cos(\theta/2)\sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} + \cos(\theta/2)\sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)} \\ \langle\sigma_x\rangle(t) &= \cos(\theta/2)\sin(\theta/2)(e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} + e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \\ \langle\sigma_x\rangle(t) &= \frac{1}{2}\sin(\theta)(2\cos(\varphi - \bar{B}_z t)) \\ \langle\sigma_x\rangle(t) &= \sin(\theta)\cos(\varphi - \bar{B}_z t) \\ \langle\sigma_y\rangle(t) &= \langle\psi(t)|\sigma_y|\psi(t)\rangle \\ &= e^{-\frac{i\bar{B}_z t}{2}}(\cos(\theta/2) \quad \sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} e^{\frac{i\bar{B}_z t}{2}} \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} \end{pmatrix} \\ &= (\cos(\theta/2) \quad \sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \begin{pmatrix} -i\sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} \\ i\cos(\theta/2) \end{pmatrix} \\ \langle\sigma_y\rangle(t) &= -i\cos(\theta/2)\sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} + i\cos(\theta/2)\sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)} \\ \langle\sigma_y\rangle(t) &= -i\cos(\theta/2)\sin(\theta/2)(-e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} + e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \\ \langle\sigma_y\rangle(t) &= i\frac{1}{2}\sin(\theta)(-2i\sin(\varphi - \bar{B}_z t)) \\ \langle\sigma_y\rangle(t) &= \sin(\theta)\sin(\varphi - \bar{B}_z t) \\ \langle\sigma_z\rangle(t) &= \langle\psi(t)|\sigma_z|\psi(t)\rangle \\ &= e^{-\frac{i\bar{B}_z t}{2}}(\cos(\theta/2) \quad \sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} e^{\frac{i\bar{B}_z t}{2}} \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ \sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} \end{pmatrix} \\ &= (\cos(\theta/2) \quad \sin(\theta/2)e^{-i(\varphi-\bar{B}_z t)}) \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ -\sin(\theta/2)e^{i(\varphi-\bar{B}_z t)} \end{pmatrix} \\ \langle\sigma_z\rangle(t) &= \cos^2(\theta/2) - \sin^2(\theta/2) = \cos(\theta) \end{aligned}$$

alors,

$$\begin{cases} \langle \sigma_x \rangle(t) = \sin(\theta) \cos(\varphi - \bar{B}_z t) \\ \langle \sigma_y \rangle(t) = \sin(\theta) \sin(\varphi - \bar{B}_z t) \\ \langle \sigma_z \rangle(t) = \cos(\theta) \end{cases}$$

Ces trois résultats correspondent aux coordonnées sphériques représentant un vecteur unitaire tournant à la fréquence  $\bar{B}_z = \gamma B_z$  de Bohr autour de l'axe Oz. Il s'agit de la précession de Larmor.

Ce résultat correspond bien à ce que l'on peut s'attendre d'un hamiltonien proportionnel à  $\sigma_z$ . En effet, un spin 1/2 plonge dans un champ magnétique a un moment de précession autour de la direction du champ appliqué. On dira donc que les matrices de Pauli sont les générateurs de rotation.

## II.4. Addition des moments cinétiques

### II.4.1. Moment cinétique total

Considérons un système physique formé de deux sous-système (1) et (2) indépendants. soient  $J_1$  et  $J_2$  les opérateurs moments cinétiques des chacun de ces sous-système. Le moment cinétique du système total est:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (II.4.1)$$

### II.4.2. Espace des états:

l'espace des états du moment cinétique du sous-système (1) est noté  $\mathbb{E}_1$ . Il est rapporté à la base  $\{|j_1, m_1\rangle\}$  constituée des vecteurs propres communs  $J_1^2$  et  $J_{1z}$ :

$$\begin{cases} J_1^2 |j_1, m_1\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, m_1\rangle \\ J_{1z} |j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |j_1, m_1\rangle \\ J_{1\pm} |j_1, m_1\rangle = \hbar\sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1, m_1 \pm 1\rangle \end{cases} \quad (II.4.2)$$

l'espace des états du moment cinétique du sous-système (2) est noté  $\mathbb{E}_2$ . Il est rapporté à la base  $\{|j_2, m_2\rangle\}$  constituée des vecteurs propres communs  $J_2^2$  et  $J_{2z}$ :

$$\begin{cases} J_2^2 |j_2, m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_2, m_2\rangle \\ J_{2z} |j_2, m_2\rangle = m_2\hbar |j_2, m_2\rangle \\ J_{2\pm} |j_2, m_2\rangle = \hbar\sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_2, m_2 \pm 1\rangle \end{cases} \quad (II.4.3)$$

l'espace des états du moment cinétique du système global est le produit tensoriel de  $\mathbb{E}_1$ .et  $\mathbb{E}_2$ ..

$$\mathbb{E} = \mathbb{E}_1 \otimes \mathbb{E}_2 \quad (II.4.4)$$

l'espace est rapporté à la base formée par le produit tensoriel des base  $\mathbb{E}_1$ .et  $\mathbb{E}_2$ ..

$$|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle = |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

les espaces  $\mathbb{E}_1$ .et  $\mathbb{E}_2$  sont de dimensions respectives  $(2j_1 + 1)$  et  $(2j_2 + 1)$ , donc l'espace  $\mathbb{E}$  set de dimension  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$

### II.4.3. Propriétés du moment cinétique total:

les composantes de  $\vec{J}$  sont les sommes des composantes de  $\vec{J}_1$ et  $\vec{J}_2$  :

$$\begin{aligned} J_x &= J_{1x} + J_{2x} \\ J_y &= J_{1y} + J_{2y} \\ J_z &= J_{1z} + J_{2z} \end{aligned} \quad (II.4.5)$$

#### Remarque:

Comme les deux sous-systèmes (1) et (2) sont indépendants, alors les observables associées à un sous-système commutent avec les observables associées à l'autre.

on peut démontrer facilement les propriétés suivantes:

- les composantes de  $\vec{J}$  vérifient les relations de commutation du moment cinétique,

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad (II.4.6)$$

- les observables  $J^2$  et  $J_z$  commutent avec  $J_1^2$  et  $J_2^2$ .
- les observables  $J^2$  et  $J_z$  commutent donc  $[J^2, J_z] = 0$ .
- l'expression de  $J^2$  en fonction des opérateurs  $J_{1\pm}$  et  $J_{2\pm}$  est:

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+} \quad (II.4.7)$$

### II.4.4. la nouvelle base de l'espace des états: $\{|J, M\rangle\}$

les vecteurs  $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle = |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$  sont des vecteurs propres communs aux observables  $J_1^2, J_2^2, J_{1z}$  et  $J_{2z}$  avec les valeurs propres respectives  $j_1(j_1 + 1)\hbar^2, j_2(j_2 + 1)\hbar^2, m_1\hbar$  et  $m_2\hbar$ .

la base  $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$  est bien adaptée à l'étude des moments cinétiques individuels  $\vec{j}_1$  et  $\vec{j}_2$  des deux sous-systèmes. **cette base est appelée base découplée.**

nous avons montré que les observables  $J_1^2, J_2^2, J^2$  et  $J_z$  commutent deux à deux. on cherche alors à construire un système de vecteurs propres orthonormés communs à l'ensembles des observables  $\{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\}: |j_1, j_2, J, M\rangle$ . La nouvelle base est bien adaptée à l'étude du moment cinétique total du système. **Cette base est appelée base couplée.**

**Notation:**

les vecteurs  $|j_1, j_2, J, M\rangle$  de la base couplée seront notés  $|J, M\rangle$

$$|j_1, j_2, J, M\rangle \equiv |J, M\rangle \quad (II.4.8)$$

les nombres quantiques J et M qui caractérisent les valeurs propres de  $J^2$  et de  $J_z$ , sont tels que:

$$\begin{cases} J^2|J, M\rangle = J(J+1)\hbar^2|J, M\rangle \\ J_z|J, M\rangle = M\hbar|J, M\rangle \end{cases} \quad (II.4.9)$$

### II.4.5. Valeurs propres de $J^2$ et de $J_z$ :

les valeurs propres de  $J_z$ :

$$\begin{aligned} J_z|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= (J_{1z} + J_{2z})|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ &= J_{1z}|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle + J_{2z}|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ &= m_1\hbar|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle + m_2\hbar|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2)\hbar|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ &= M\hbar|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned}$$

donc:

$$M = m_1 + m_2 \quad (II.4.10)$$

et comme:

$$\left. \begin{array}{l} -j_1 \leq m_1 \leq j_1 \\ -j_2 \leq m_2 \leq j_2 \end{array} \right\} \Rightarrow -(j_1 + j_2) \leq M = m_1 + m_2 \leq (j_1 + j_2)$$

les valeurs propres de  $J_z$  sont  $M\hbar$  telles que  $M = m_1 + m_2$  et vérifient:

$$-(j_1 + j_2) \leq M \leq (j_1 + j_2) \quad (II.4.11)$$

### II.4.6. Dégénérescence des valeurs propres de $J_z$ :

la valeur propre  $M\hbar = (j_1 + j_2)\hbar$  (correspondant aux valeurs maximales de  $m_1$  et  $m_2$ ) est non dégénérée, puisqu'il n'y a qu'une possibilité pour réaliser la valeur  $M = j_1 + j_2$ :

$$m_1 = j_1 \text{ et } m_2 = j_2$$

de même, la valeur propre  $M\hbar = -(j_1 + j_2)\hbar$  (correspondant aux valeurs maximales de  $m_1$  et  $m_2$ ) est non dégénérée, car il faut que  $m_1 = -j_1$  et  $m_2 = -j_2$ .

Donc:

$$g(M = j_1 + j_2) = g(M = -j_1 - j_2) = 1$$

la valeur propre  $M\hbar = (j_1 + j_2 - 1)\hbar$  est deux fois dégénérée, car il y a deux possibilités pour réaliser la valeur de  $M = j_1 + j_2 - 1$ :

$$m_1 = j_1 - 1 \text{ et } m_2 = j_2 \text{ ou } m_1 = j_1 \text{ et } m_2 = j_2 - 1$$

la même chose pour la valeur  $M\hbar = (-j_1 + j_2 + 1)\hbar$  est deux fois dégénéré, car il faut que:

$$m_1 = -j_1 + 1 \text{ et } m_2 = -j_2 \text{ ou } m_1 = -j_1 \text{ et } m_2 = -j_2 + 1$$

En pratique, on utilise le diagramme des valeurs comme suit:

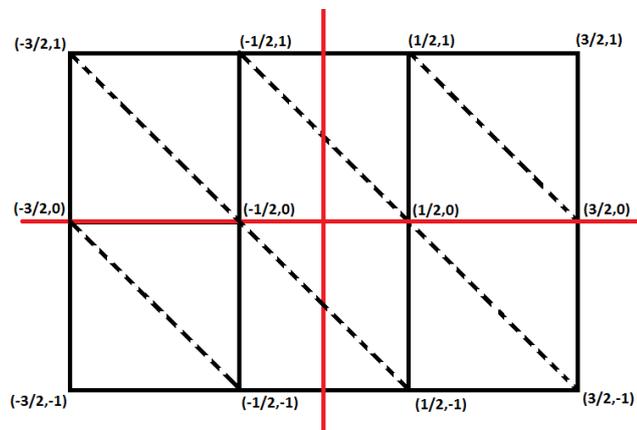
sur un système d'axes, où l'on porte  $m_1$  en abscisse et  $m_2$  en ordonné, chaque vecteur  $|m_1 m_2\rangle$  est représenté par un point de coordonnées  $(m_1, m_2)$ .

Tous les points sont à l'intérieur ou sur les côtés d'un rectangle dont les sommets ont pour coordonnées:

$$(j_1, j_2), (j_1, -j_2), (-j_1, j_2), (-j_1, -j_2)$$

Tous les points situés sur la même ligne (appelées ligne des constantes) correspondent à la même valeur de  $M = m_1 + m_2$  et donc à la même valeur propre, leur nombre est donc égal à la dégénérescence de cette valeur propre.

Exemple:



Ainsi:

les valeurs propres correspondant à  $M = 5/2$  sont non dégénérées.

les valeurs propres correspondant à  $M = 3/2$  sont deux fois dégénérées.

les valeurs propres correspondant à  $M = 1/2$  sont trois fois dégénérées.

### II.4.7. valeurs propres de $J^2$

les valeurs possibles de  $\vec{J}$  résultat de l'addition des deux moments cinétiques  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  sont tel que :

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \quad (II.4.12)$$

#### II.4.7.1. valeur maximale de $J$ : $J_{\max}$

on a:

$$-(j_1 + j_2) \leq M \leq j_1 + j_2 \Rightarrow M_{\max} = j_1 + j_2$$

or:

$$-J \leq M \leq J \Rightarrow M_{\max} = J$$

donc, si l'on fixe  $m_1$  et  $m_2$  à leurs valeurs maximales  $j_1$  et  $j_2$ , on obtient le maximum de  $J$ , soit:

$$J_{\max} = j_1 + j_2 \quad (II.4.13)$$

### II.4.7.2. valeur minimale de J: $J_{min}$

a chaque valeur possible de  $J$ , il correspond  $(2J + 1)$  valeurs de  $M$ , c'est-à-dire  $(2J + 1)$  vecteurs propres  $|J, M\rangle$ . A l'ensemble des valeurs possibles de  $J$ , il doit alors correspondre un nombre de propres  $|J, M\rangle$  égal à la dimension de l'espace  $\mathbb{E}(j_1, j_2)$  qui est  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ .

par la suite:

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} (2J + 1) = \sum_{J=J_{min}}^{j_1+j_2} (2J + 1)$$

Posons  $k = J - J_{min}$  alors:

$$\begin{aligned} (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} (2J + 1) = \sum_{k=0}^{j_1+j_2-J_{min}} [2(k + J_{min}) + 1] \\ &= (2J_{min} + 1) \sum_{k=0}^{j_1+j_2-J_{min}} 1 + 2 \sum_{k=0}^{j_1+j_2-J_{min}} k \end{aligned}$$

Du moment que:

$$\sum_{k=0}^n 1 = n + 1 \quad \text{et} \quad \sum_{k=0}^n k = \frac{n(n+1)}{2}$$

Donc:

$$\begin{aligned} (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= (2J_{min} + 1)(j_1 + j_2 - J_{min} + 1) + (j_1 + j_2 - J_{min})(j_1 + j_2 - J_{min} + 1) \\ (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= (j_1 + j_2 + 1 - J_{min})(j_1 + j_2 + 1 + J_{min}) \\ (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) &= (j_1 + j_2 + 1)^2 - J_{min}^2 \\ J_{min}^2 &= (j_1 - j_2)^2 \end{aligned}$$

Soit, puisque  $J$  est toujours positif ou nul:

$$J_{min} = |j_1 - j_2| \quad (\text{II. 4.14})$$

Ainsi,  $J$  vérifie dans  $\mathbb{E}(j_1, j_2)$  la double inégalité:

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

Cette relation constitue la deuxième règle de sélection.

### II.4.8. Exemple:

soient les deux moments cinétiques  $j_1 = 3/2$  et  $j_2 = 1$ . Les valeurs possibles de  $J$  sont tel que:

$$|3/2 - 1| \leq J \leq 3/2 + 1 \Rightarrow 1/2 \leq J \leq 5/2 \Rightarrow J = 5/2, 3/2, 1/2$$

le sous-espace  $\mathbb{E}_{5/2}$ :

$$J = 5/2 \Rightarrow M = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$$

Soit:

$$\mathbb{E}_{5/2} = \{|5/2, 5/2\rangle, |5/2, 3/2\rangle, |5/2, 1/2\rangle, |5/2, -1/2\rangle, |5/2, -3/2\rangle, |5/2, -5/2\rangle\}$$

le sous-espace  $\mathbb{E}_{3/2}$ :

$$J = 3/2 \Rightarrow M = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$$

Soit:

$$\mathbb{E}_{3/2} = \{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle\}$$

le sous-espace  $\mathbb{E}_{1/2}$ :

$$J = 1/2 \Rightarrow M = 1/2, -1/2$$

Soit:

$$\mathbb{E}_{1/2} = \{|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle\}$$

On vérifie bien que:  $\dim \mathbb{E} = \dim \mathbb{E}_1 \times \dim \mathbb{E}_2 = \dim \mathbb{E}_{5/2} + \dim \mathbb{E}_{3/2} + \dim \mathbb{E}_{1/2}$

### II.4.9. Résumé:

Lorsqu'on additionne deux moments cinétiques  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$  de nombres quantiques  $j_1$  et  $j_2$  respectivement, les valeurs possible de nombre quantique  $J$  associée au moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$  sont:

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

A chaque valeur de  $J$  sont associées les valeurs  $(2J + 1)$  valeurs de  $M$

$$-J \leq M \leq J \text{ avec } M = m_1 + m_2$$

### II.4.10. Vecteur propres communs de $J^2$ et $J_z$ :

#### II.4.10.1. Expression des vecteurs $|J, M\rangle$ en fonction des vecteurs $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$

les vecteurs  $|J, M\rangle$  constituent, comme les vecteurs  $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ , une base dans l'espace  $\mathbb{E}$ .

En utilisant la relation de fermeture :

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2| = I$$

les vecteurs  $|J, M\rangle$  s'expriment alors dans la base  $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$  par:

$$\begin{aligned} |J, M\rangle &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2|J, M\rangle \\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2, m_1, m_2|J, M\rangle |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned}$$

Rappelons que :

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2| = I$$

D'où:

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C_{m_1, m_2}^{J, M} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (II. 4.15)$$

Où les coefficients

$$C_{m_1, m_2}^{J, M} = \langle j_1, j_2, m_1, m_2|J, M\rangle \quad (II. 4.16)$$

Sont appelés coefficients de **Clebsch-Gordan**

#### II.4.10.2. Convention pour le facteur de phase:

cette relation définit les vecteurs  $|J, M\rangle$  à un facteur de phase arbitraire près. Le choix peut se faire en admettant que les coefficients de Clebsch-Gordan sont des réels, c'est-à-dire que:

$$C_{m_1, m_2}^{J, M} = \langle j_1, j_2, m_1, m_2|J, M\rangle = \langle J, M|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (II. 4.17)$$

### II.4.11. Méthode de calcul des différentes vecteurs $|J, M\rangle$ :

les différentes valeurs de  $J$  sont:

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| \quad (II.4.18)$$

A chaque valeur de  $J$  sont associées les valeurs  $(2J + 1)$  valeurs de  $M$

$$-J \leq M \leq J \text{ avec } M = m_1 + m_2$$

donc à chaque valeur de  $J$  est associé un sous-espace  $\mathbb{E}(J)$  de dimension  $(2J + 1)$  qu'il faut déterminer:

$$\mathbb{E}(J = j_1 + j_2), \mathbb{E}(J = j_1 + j_2 - 1), \mathbb{E}(J = j_1 + j_2 - 2), \dots, \mathbb{E}(J = |j_1 - j_2|),$$

#### II.4.11.1. 1- Le sous-espace $\mathbb{E}(J = j_1 + j_2)$ :

$$\mathbb{E}(J = j_1 + j_2) = \{ |J_{max}, M_{max=j_1+j_2}\rangle, |J_{max}, M_{max-1}\rangle, \dots, |J_{max}, M_{min+1}\rangle, |J_{max}, M_{min=-j_1-j_2}\rangle \}$$

considérons le vecteur  $|J_{max}, M_{max}\rangle$  Correspondant aux valeurs maximales de  $M$  et  $J$ :

$$M_{max} = J_{max} = j_1 + j_2$$

Comme la valeur propre  $\hbar M_{max} = \hbar(j_1 + j_2)$  (de l'observable  $J_z$ ) es non dégénéré, puisqu'il ny a qu'une seule possibilité pour réaliser la valeur:

$$M_{max} = j_1 + j_2: m_1 = j_1 \text{ et } m_2 = j_2$$

Alors la somme ne comporte qu'un seul terme:

$$|J_{max} = j_1 + j_2, M_{max} = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$$

C'est-à-dire, qu'en tenant compte de la convention de phase ci-dessus, on a:

$$C_{j_1, j_2}^{J, j_1+j_2} = 1$$

- le même raisonnement est valable pour le vecteur  $|J_{max}, M_{min}\rangle$  Correspondant aux valeurs minimales de  $M$  et  $J$ :

$$M_{min} = J_{min} = -j_1 - j_2 \Rightarrow m_1 = -j_1 \text{ et } m_2 = -j_2$$

Donc:

$$|J_{max} = j_1 + j_2, M_{max} = -j_1 - j_2\rangle = |j_1, j_2, m_1 = -j_1, m_2 = -j_2\rangle$$

- les autres vecteurs  $|J_{max} = j_1 + j_2, M\rangle$ , tels que  $-J \leq M \leq J$ , s'obtiennent, à partir du vecteur  $|J_{max} = j_1 + j_2, M_{max} = j_1 + j_2\rangle$ , par action répétée de l'opérateur  $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ .

#### II.4.11.2. 2- Le sous-espace $\mathbb{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$

considérons le vecteur  $|J = j_1 + j_2 - 1, M = J\rangle$  correspondant à la valeur maximale de  $M$  dans ce sous-espace:

$$M = J = j_1 + j_2 - 1$$

Comme  $M = m_1 + m_2$ , cette valeur de  $M$  est réalisée pour les valeurs  $m_1$  et  $m_2$  suivantes:

$$(m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1) \text{ et } (m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2)$$

donc, le vecteur  $|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$  appartient au sous-espace engendré par les vecteurs:

$$|j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle \text{ et } |j_1, j_2, m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle$$

Il est par conséquent, est proportionnel à ces deux vecteurs:

$$|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha |j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle + \beta |j_1, j_2, m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle$$

Ce vecteur doit être normé:

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

et il doit être orthogonal au vecteur  $|J_{max} = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle \in \mathbb{E}(J = j_1 + j_2)$ :

$$\langle J_{max} = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1 | J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1 \rangle = 0$$

ces deux vecteurs correspondent à la même valeur propre de  $J_z$ , mais à deux valeurs propres différentes de  $J^2$ . ces deux conditions permettent de calculer les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ , et par conséquent déterminer le vecteurs  $|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$ .

l'application successive de l'opérateur  $J_- = J_{1-} + J_{2-}$  permet de trouver les autres vecteurs de ce sous-espace. cette méthode va être répétée pour les autres sous-espaces pour déterminer tous les vecteurs  $|J, M\rangle$ .

II.4.12. Exercices

**Exercice 1:**

Trouver les coefficients de Clebsh-Gordan associe à la somme de deux moments cinétiques  $j_1 = 1$  et  $j_2 = 1$

**Solution.**

On y suppose connue la base découplée  $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$  constituée des états propres communs à  $J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z}$

où  $j_1, j_2 = 1, m_1, m_2 = 1, 0, -1$ .

et l'on cherche à déterminer la base couplée  $\{|J, M\rangle\}$  constituée des vecteurs propres communs à  $J^2, J_z$ ,

où  $\vec{J}$  est le moment cinétique total  $J = 2, 1, 0$

$M = 2$  non dégénéré,  $1$  dégénéré deux fois,  $0$  dégénéré trois fois,  $-1$  dégénéré deux fois,  $-2$  non dégénéré

J	M	Les kets $ J, M\rangle$ en fonction des kets $ j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$	$g_n$	Coefficients de C-G
J=2	2	$ 2, 2\rangle = a 1, 1, 1, 1\rangle$	1	$a = \langle 1, 1, 1, 1   2, 2\rangle$
	1	$ 2, 1\rangle = b 1, 1, 1, 0\rangle + c 1, 1, 0, 1\rangle$	2	$b = \langle 1, 1, 1, 0   2, 1\rangle$ $c = \langle 1, 1, 0, 1   2, 1\rangle$
	0	$ 2, 0\rangle = d 1, 1, 1, -1\rangle + e 1, 1, 0, 0\rangle + f 1, 1, -1, 1\rangle$	3	$d = \langle 1, 1, 1, 0   2, 1\rangle$ $e = \langle 1, 1, 0, 1   2, 1\rangle$ $f = \langle 1, 1, 0, 1   2, 1\rangle$
	-1	$ 2, -1\rangle = h 1, 1, 0, -1\rangle + k 1, 1, -1, 0\rangle$	2	$h = \langle 1, 1, 0, -1   2, -1\rangle$ $k = \langle 1, 1, -1, 0   2, -1\rangle$
	-2	$ 2, -2\rangle = n 1, 1, -1, -1\rangle$	1	$n = \langle 1, 1, -1, -1   2, -2\rangle$
J=1	1	$ 1, 1\rangle = p 1, 1, 1, 0\rangle + q 1, 1, 0, 1\rangle$	2	$p = \langle 1, 1, 1, 0   1, 1\rangle$ $q = \langle 1, 1, 0, 1   1, 1\rangle$
	0	$ 1, 0\rangle = w 1, 1, 1, -1\rangle + x 1, 1, 0, 0\rangle + v 1, 1, -1, 1\rangle$	3	$w = \langle 1, 1, 1, 0   2, 1\rangle$ $x = \langle 1, 1, 0, 1   2, 1\rangle$ $v = \langle 1, 1, 0, 1   2, 1\rangle$
	-1	$ 1, -1\rangle = t 1, 1, 0, -1\rangle + r 1, 1, -1, 0\rangle$	2	$t = \langle 1, 1, 0, -1   2, -1\rangle$ $r = \langle 1, 1, -1, 0   2, -1\rangle$
J=0	0	$ 0, 0\rangle = z 1, 1, 1, -1\rangle + u 1, 1, 0, 0\rangle + y 1, 1, -1, 1\rangle$	3	$z = \langle 1, 1, 1, 0   2, 1\rangle$ $u = \langle 1, 1, 0, 1   2, 1\rangle$ $y = \langle 1, 1, 0, 1   2, 1\rangle$

Le sous-espace  $\mathbb{E}(J = 2) \quad -2 \leq M \leq 2, \Rightarrow \mathbb{E}(J = 2) = \{|2, 2\rangle, |2, 1\rangle, |2, 0\rangle, |2, -1\rangle, |2, -2\rangle\}, \dim \mathbb{E}(J = 2) = 5:$

la valeur  $M = 2$  n'est pas dégénéré, Le ket  $|J = 2, M = 2\rangle$  s'écrit simplement :

$$|2,2\rangle = |1,1,1,1\rangle,$$

Le coefficient de Clebsch-Gordan donc, :

$$\langle 1,1,1,1|2,2\rangle = 1$$

En appliquant  $J_-$  sur le ket  $|2,2\rangle$  on trouve le vecteur  $|J = 2, M = 2\rangle$ :

$$\begin{aligned} J_-|2,2\rangle &= (J_{1-} + J_{2-})|1,1,1,1\rangle = J_{1-}|1,1,1,1\rangle + J_{2-}|1,1,1,1\rangle \\ \hbar\sqrt{2(2+1) - 2(2-1)}|2,1\rangle &= \hbar\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}|1,1,1,1\rangle + \hbar\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}|1,1,1,1\rangle \\ 2|2,1\rangle &= \sqrt{2}|1,1,0,1\rangle + \sqrt{2}|1,1,1,0\rangle \\ |2,1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1,1,0,1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1,1,1,0\rangle \end{aligned}$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

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

En appliquant  $J_-$  sur le ket  $|2,1\rangle$  on trouve le vecteur  $|J = 2, M = 0\rangle$ :

Après un calcul simple :

$$|2,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|1,1,1,-1\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}}|1,1,0,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|1,1,-1,1\rangle$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

$$\langle 1,1,1,-1|2,0\rangle = \langle 1,1,-1,1|2,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}, \langle 1,1,0,0|2,0\rangle = \frac{2}{\sqrt{6}}$$

Puis:

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

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

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

Et enfin:

$$|2,-2\rangle = |1,1,-1,-1\rangle$$

Le coefficient de Clebsch-Gordan donc, :

$$\langle 1,1,-1,-1|2,-2\rangle = 1$$

**Le sous-espace**  $\mathbb{E}(J = 1) -1 \leq M \leq 1, \Rightarrow \mathbb{E}(J = 1) = \{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\}$ ,  $\dim \mathbb{E}(J = 1) = 3$ :

Le ket  $|J = 1, M = 1\rangle$  est forcément combinaison linéaire des deux kets de base  $|1,1,1,0\rangle$  et  $|1,1,0,1\rangle$  (les seuls qui aient  $M = 1$ ) :

$$|1,1\rangle = p|1,1,1,0\rangle + q|1,1,0,1\rangle$$

La condition de normalisation :

$$p^2 + q^2 = 1$$

le  $|1,1\rangle$  est orthogonal au vecteur  $|2,1\rangle$ :

$$\langle 2,1|1,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}p + \frac{1}{\sqrt{2}}q = 0 \Rightarrow p = -q$$

On choisit  $p$  et  $q$  réels, et on prend par convention  $p$  positif ; dans ces conditions :

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

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

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

L'application de  $J_-$  permet ici aussi d'en déduire  $|1,0\rangle$  et  $|1,-1\rangle$ . On trouve facilement, par la même technique que plus haut :

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

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

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

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

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

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

**Le sous-espace  $\mathbb{E}(J = 0)$   $M = 0$ ,  $\Rightarrow \mathbb{E}(J = 0) = \{0,0\}$ ,  $\dim \mathbb{E}(J = 1) = 1$ :**

Le ket  $|J = 0, M = 0\rangle$  est forcément combinaison linéaire des trois kets de base  $|1,1,1,-1\rangle$ ,  $|1,1,0,0\rangle$  et  $|1,1,-1,1\rangle$  (les seuls qui aient  $M = 0$ ) :

$$|0,0\rangle = z|1,1,1,-1\rangle + u|1,1,0,0\rangle + y|1,1,-1,1\rangle$$

la condition de normalisation :

$$z^2 + u^2 + y^2 = 1$$

le  $|1,1\rangle$  est orthogonal au vecteur  $|2,0\rangle$ :

$$\langle 2,0|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}z + \frac{2}{\sqrt{6}}u + \frac{1}{\sqrt{6}}y = 0 \Rightarrow z + 2u + y = 0$$

et le  $|1,1\rangle$  est orthogonal au vecteur  $|1,0\rangle$ :

$$\langle 1,0|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}z + 0u - \frac{1}{\sqrt{2}}y = 0 \Rightarrow z = y$$

Ces relations impliquent :  $z = -u = y$

On choisit  $z, u$  et  $y$  réels, et on prend par convention  $z$  positif ; dans ces conditions :

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1,1,1,-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|1,1,0,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|1,1,-1,1\rangle$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

$$\langle 1,1,1,-1|0,0\rangle = \langle 1,1,-1,1|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}, \langle 1,1,0,0|0,0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan donc:

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

### Exercice 02 :

Soit un système constitué de deux particules de spin  $1/2$  dont les variables orbitales sont ignorées. L'hamiltonien du système est

$$H = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z}$$

où  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont des constantes réelles et  $S_{1z}$ ,  $S_{2z}$  sont les projections des spins  $S_1$  et  $S_2$  de deux particules sur l'axe  $z$ .

1- À l'instant  $t$ , on mesure  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ . Quelles sont les valeurs que l'on peut trouver et quelles sont leurs dégénérescences ?

L'état du système, à  $t = 0$ , est :

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

2- Quel est l'état du système, à l'instant  $t$

2- Quelle est la probabilité de mesurer  $m_z = 1$ . Quel est l'état du système immédiatement après la mesure.

### Solution

1- Les résultats de mesure sont les valeurs propres de  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$  qui sont :  $\begin{cases} 1, 0, -1 \text{ pour } S = 1 \\ 0 \text{ pour } S = 0 \end{cases}$

Alors : les valeurs 1 et -1 ne sont pas dégénérées et la valeur 0 est dégénérée deux fois.

2- L'état du système, à l'instant  $t$  : on a :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\psi(0)\rangle = e^{-iHt/\hbar} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\ -\rangle - |-\ +\rangle] \right)$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-iHt/\hbar} |+\ -\rangle - e^{-iHt/\hbar} |-\ +\rangle]$$

On a :

$$H|+\ -\rangle = (\omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z})|+\ -\rangle = \frac{\hbar}{2} (\omega_1 - \omega_2) |+\ -\rangle$$

$$H|-\ +\rangle = (\omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z})|-\ +\rangle = -\frac{\hbar}{2} (\omega_1 - \omega_2) |-\ +\rangle$$

Alors :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ e^{-i\frac{\hbar}{2}(\omega_1 - \omega_2)t/\hbar} |+\ -\rangle - e^{-i\left(-\frac{\hbar}{2}(\omega_1 - \omega_2)\right)t/\hbar} |-\ +\rangle \right]$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ e^{-i\frac{(\omega_1 - \omega_2)t}{2}} |+\ -\rangle - e^{i\frac{(\omega_1 - \omega_2)t}{2}} |-\ +\rangle \right]$$

La probabilité de mesurer  $m_z = 1$ .

$$p(m_z = 1) = |\langle + + | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \langle + + | \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ e^{-i\frac{(\omega_1 - \omega_2)t}{2}} |+\ -\rangle - e^{i\frac{(\omega_1 - \omega_2)t}{2}} |-\ +\rangle \right] \right) \right|^2 = 0$$

### Exercice 3

Deux atomes portent chacun un spin  $\frac{1}{2}$  en raison d'un électron non apparié dans la dernière couche. Les deux atomes sont suffisamment proches l'un de l'autre pour que les fonctions d'onde des deux électrons se recouvrent, ce qui, comme on peut le démontrer, mène au hamiltonien d'interaction suivant entre les deux systèmes :

$$H = \frac{J}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

où  $J$  est une constante ayant les unités de l'énergie et où  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sont les opérateurs du spin des deux atomes.

1- Adoptez la base suivante:  $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_1\rangle\} = \{|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle\}$ . Rappelons que c'est un espace à quatre dimensions, obtenu par produit tensoriel des espaces de spin individuels des deux atomes. Écrivez dans cette base la matrice représentant l'hamiltonien.

2- Trouvez les états propres et valeurs propres de  $H$ . Y a-t-il des dégénérescences?

3- Montrez que  $H$  commute avec  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ . Comment cela aide-t-il à classifier les états propres?

### Solution

1- On définit le spin total  $\mathbf{S}$  du système par l'égalité :

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

Le produit scalaire  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  peut s'exprimer en fonction des opérateurs  $S_{1\pm}$ ,  $S_{1z}$  et  $S_{2\pm}$ ,  $S_{2z}$  ; on vérifie en effet aisément que :

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 &= S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z} \\ \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 &= \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z} \\ H|+, +\rangle &= \frac{J}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |+, +\rangle = \frac{J}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z} \right] |+, +\rangle \\ H|+, +\rangle &= \frac{J}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-}|+, +\rangle + S_{1-}S_{2+}|+, +\rangle) + S_{1z}S_{2z}|+, +\rangle \right] \\ H|+, +\rangle &= \frac{J}{4} |+, +\rangle \\ H|+, -\rangle &= \frac{J}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |+, -\rangle = \frac{J}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z} \right] |+, -\rangle \\ H|+, -\rangle &= \frac{J}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-}|+, -\rangle + S_{1-}S_{2+}|+, -\rangle) + S_{1z}S_{2z}|+, -\rangle \right] \\ H|+, -\rangle &= -\frac{J}{4} |+, -\rangle + \frac{1}{2}J|-, +\rangle \end{aligned}$$

De même méthode on trouve:

$$\begin{aligned} H|-, +\rangle &= -\frac{J}{4} |-, +\rangle + \frac{1}{2}J|+, -\rangle \\ H|-, -\rangle &= \frac{J}{4} |-, -\rangle \\ H &= \frac{J}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2) \end{aligned}$$

2- les valeurs propres:

on a:  $E_1 = \frac{J}{4}$  dégénéré deux fois, avec les vecteurs propres;  $|\varphi_{1,1}\rangle = |+, +\rangle$  et  $|\varphi_{1,2}\rangle = |-, -\rangle$

Reste à diagonaliser la sous-matrice  $2 \times 2$  :

$$\begin{aligned} (H)_0 &= \frac{J}{4} \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 2 & -1 \end{pmatrix} \\ (-1 - \lambda)^2 - 4 &= 0 \Rightarrow \lambda = 1 \text{ ou } \lambda = -3 \end{aligned}$$

Les vecteurs propres:

$$\begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 2 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

pour la valeur  $\lambda = 1 \Rightarrow E_1 = \frac{J}{4}$

$$\begin{aligned} -x_1 + 2x_2 &= x_1 \Rightarrow x_1 = x_2 \Rightarrow |\varphi_{1,3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |+, -\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |-, +\rangle \\ 2x_1 - x_2 &= x_2 \end{aligned}$$

pour la valeur  $\lambda = -3 \Rightarrow E_3 = -\frac{3J}{4}$

$$\begin{aligned} -x_1 + 2x_2 &= -3x_1 \Rightarrow x_1 = -x_2 \Rightarrow |\varphi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |+, -\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |-, +\rangle \\ 2x_1 - x_2 &= -3x_2 \end{aligned}$$

Alors, on résume:

$$E_1 = \frac{J}{4} \text{ dégénérée trois fois } \rightarrow \begin{cases} |\varphi_{1,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |+, +\rangle \\ |\varphi_{1,2}\rangle = |-, -\rangle \\ |\varphi_{1,3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |+, -\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |-, +\rangle \end{cases}$$

$$E_1 = -\frac{3J}{4} \text{ non dégénérée } \rightarrow |\varphi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |+, -\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |-, +\rangle$$

3- Montrez que  $H$  commute avec  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$

$$\begin{aligned} [H, S_z] &= \frac{J}{\hbar^2} [S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z} + S_{1z}S_{2z}, S_{1z} + S_{2z}] \\ &= \frac{J}{\hbar^2} \{ [S_{1x}S_{2x}, S_{1z}] + [S_{1y}S_{2y}, S_{1z}] + [S_{1z}S_{2z}, S_{1z}] + [S_{1x}S_{2x}, S_{2z}] + [S_{1y}S_{2y}, S_{2z}] + [S_{1z}S_{2z}, S_{2z}] \} \\ &\quad \frac{J}{\hbar^2} \{ [S_{1x}, S_{1z}]S_{2x} + [S_{1y}, S_{1z}]S_{2y} + [S_{1z}, S_{1z}]S_{2z} + S_{1x}[S_{2x}, S_{2z}] + S_{1y}[S_{2y}, S_{2z}] + S_{1z}[S_{2z}, S_{2z}] \} \\ &\quad \frac{J}{\hbar^2} \{ -i\hbar S_{1y}S_{2x} + i\hbar S_{1x}S_{2y} - i\hbar S_{1x}S_{2y} + i\hbar S_{1y}S_{2x} \} = 0 \end{aligned}$$

les vecteurs propres  $H$  sont des vecteurs propres de  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$  et ils sont organisés en fonction des vecteurs propres communs de  $S^2$  et  $S_z$  comme suit:

Les vecteurs

$$\begin{aligned} |\varphi_{1,1}\rangle &= |1,1\rangle = |-, +\rangle \\ |\varphi_{1,3}\rangle &= |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |+, -\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |-, +\rangle \\ |\varphi_{1,2}\rangle &= |1,-1\rangle = |-, -\rangle \end{aligned}$$

ces vecteurs appartiennent au sous-espace  $\mathbb{E}_1$

$$|\varphi_3\rangle = |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |+, -\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |-, +\rangle$$

ces vecteurs appartiennent au sous-espace  $\mathbb{E}_0$

## III. Chapitre III Le potentiel central

### III.1. Le potentiel central

#### III.1.1. Systèmes à deux corps : mouvement relatif

Par définition, un potentiel est dit central s'il ne dépend que la distance  $r$  à l'origine des coordonnées:  $V = V(r)$

#### III.1.2. L'atome d'hydrogène

Nous considérerons cet atome comme formé d'un électron sans spin et non-relativiste placé dans le champ coulombien du proton. Résoudre ce problème consiste donc à déterminer les états propres de l'Hamiltonien

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_p^2}{2m_p} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_e - \vec{r}_p|} \quad (III. 1.1)$$

où  $\vec{p}_e, \vec{p}_p, \vec{r}_e, \vec{r}_p$  désignent les opérateurs impulsion et position de l'électron et du proton. Alors l'atome d'hydrogène est un système à deux corps dont l'interaction est décrite par un potentiel central  $V(|\vec{r}_e - \vec{r}_p|)$  ne dépendant que de la distance  $r = |\vec{r}_e - \vec{r}_p|$ .

#### III.1.3. Système effectif à un seul corps

Pour résoudre le problème il faut réduire ce système au système effectif à un seul corps. Pour cela, on introduit les opérateurs position et impulsion du centre de masse

$$r_{cm} = \frac{m_p \vec{r}_p + m_e \vec{r}_e}{m_p + m_e}, \quad \vec{p}_{cm} = \vec{p}_p + \vec{p}_e, \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p \quad (III. 1.2)$$

On peut alors réécrire l'hamiltonien sous la forme

$$H = H_{cm} + H_r \quad (III. 1.3)$$

$$H_{cm} = \frac{p_{cm}^2}{2M}, \quad H_r = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \quad (III. 1.4)$$

où  $\vec{p}_{cm}$  est le moment conjugué à la position du centre de masse et  $\vec{p}$  le moment conjugué à la position relative  $\vec{r}$  et  $M = m_e + m_p$  est la masse totale et  $\mu \left( \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e} \right)$  est la masse réduite. L'hamiltonien se sépare donc en deux contributions disjointes :  $H_{cm}$  décrivant le mouvement libre du centre de masse (impulsion  $\vec{p}_{cm}$ , masse totale  $M$ ), et  $H_r$ , décrivant le mouvement relatif des deux particules du système sous l'effet du potentiel  $V(r)$  (impulsion  $\vec{p}$ , masse réduite  $\mu$ ).

Du point de vue quantique, l'espace de Hilbert  $\mathbb{E}$  est le produit tensoriel d'un espace  $\mathbb{E}_{cm}$  décrivant le mouvement du centre de masse, et d'un espace  $\mathbb{E}_r$  décrivant le mouvement relatif des deux particules :

$$\mathbb{E} = \mathbb{E}_{cm} \otimes \mathbb{E}_r \quad (III. 1.5)$$

et par conséquent les états propres du hamiltonien total sont des produits tensoriels des états propres de  $H_{cm}$  et de  $H_r$  :

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_{cm} \otimes |\psi\rangle_r, \quad \psi(\vec{r}_{cm}, \vec{r}) = \psi_{cm}(\vec{r}_{cm})\psi_r(\vec{r}) \quad (III. 1.6)$$

On sait que les fonctions propres  $\psi_{cm}(\vec{r}_{cm})$  de  $H_{cm}$  sont les ondes planes:

$$\psi_{cm}(\vec{r}_{cm}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_{cm}/\hbar} \quad (III. 1.7)$$

où  $\vec{K}$  est un vecteur d'onde arbitraire.

et  $\psi_r(\vec{r})$  sont les fonctions propres, à déterminer de  $H_r$ .

Les valeurs propres de  $H$  seront donc de la forme:

$$E_{tot} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E \quad (III. 1.8)$$

c'est-à-dire la somme de l'énergie cinétique du centre de masse ( $H_{cm}$ ) et de l'énergie interne ( $H_r$ ).

### III.1.4. Mouvement d'une particule dans un potentiel central

Le hamiltonien  $H_r$  décrivant le mouvement relatif des deux particules est:

$$H_r = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \quad (III.1.9)$$

En coordonnées sphériques, l'expression de l'opérateur Laplacien est:

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

Or, l'expression de l'opérateur  $L^2$  en coordonnées sphériques est donnée par:

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (III.1.10)$$

D'où l'expression de Laplacien en fonction de  $L^2$ :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (III.1.11)$$

Donc, l'opérateur hamiltonien s'écrit:

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (III.1.12)$$

Si l'on définit la quantité de mouvement radiale par l'expression:

$$P_r^2 = \frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \quad (III.1.13)$$

Alors:

$$H_r = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (III.1.14)$$

### III.1.5. Equation aux valeurs propres:

soit  $\psi_r(\vec{r}) = \psi_r(r, \theta, \varphi)$  la fonction d'onde décrivant un état stationnaire de la particule d'énergie  $E$ . dans la représentation  $\{|r\rangle\}$  l'équation de Schrödinger indépendante du temps satisfaite  $\psi_r(r, \theta, \varphi)$  prend donc la forme:

$$H_r \psi_r(r, \theta, \varphi) = E \psi_r(r, \theta, \varphi) \quad (III.1.15)$$

Donc:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_r(r, \theta, \varphi) = E \psi_r(r, \theta, \varphi) \quad (III.1.16)$$

### III.1.6. Séparation de variables:

On remarque que l'hamiltonien peut s'écrire comme la somme de deux hamiltoniens, un agissant sur la variable radiale  $r$ , et un autre agissant sur les variables angulaires ( $\Omega = \theta, \varphi$ ):

$$H_r = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(r)}_{H_{rad}} + \underbrace{\frac{L^2}{2\mu r^2}}_{H_{ang}} \quad (III.1.17)$$

Avec:

$$H_{rad} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(r), \quad \text{et} \quad H_{ang} = \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (III.1.18)$$

L'opérateur  $L^2$  n'agit que sur les variables angulaires ( $\Omega = \theta, \varphi$ ), il commute avec l'opérateur  $\frac{\partial^2}{\partial r^2}$  et avec toutes fonctions de  $r$ . Donc:

$$[H_{rad}, L^2] = 0 \Rightarrow [H_r, L^2] = 0 \quad (III.1.19)$$

De même pour  $L_z$ :

$$[H_r, L_z] = 0 \quad (III. 1.20)$$

Par conséquent, on impose aux fonctions propres  $\psi_r(r, \theta, \varphi)$  de l'hamiltonien  $H_r$  d'être aussi fonctions propres de  $L^2$  et  $L_z$ :

$$\begin{cases} H_r \psi_r(r, \theta, \varphi) = E \psi_r(r, \theta, \varphi) \\ L^2 \psi_r(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) \psi_r(r, \theta, \varphi) \\ L_z \psi_r(r, \theta, \varphi) = m \hbar \psi_r(r, \theta, \varphi) \end{cases} \quad (III. 1.21)$$

la méthode de séparation de variables d'écrire:

$$\psi_r(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (III. 1.22)$$

où  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques, fonctions propres communes à  $L^2$  et  $L_z$ ; et  $R(r)$  appelée fonction radiale.

### III.1.7. L'équation différentielle satisfaite par la fonction radiale $R(r)$ :

Remplaçons dans l'équation (III. 1.16) la fonction d'onde  $\psi_r(r, \theta, \varphi)$  par  $R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = E R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Donc:

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

on divisant par  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  on obtient l'équation différentielle satisfaite par la fonction radiale  $R(r)$ :

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

Multiplions cette équation par  $r$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r} + V(r)r \right) (rR(r)) = E (rR(r))$$

En faisant le changement de fonction suivant:

$$u(r) = rR(r) \quad (III. 1.23) \quad 6.24$$

Ce qui permet d'obtenir une équation plus simple:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r} + V(r)r \right) u(r) = E u(r)$$

On obtient alors l'équation de Schrödinger d'un système unidimensionnel, d'état propre  $u(r)$ , plongé dans le potentiel effectif  $V_l(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + V_l(r) u(r) = E u(r) \quad (III. 1.24) \quad (**)$$

Où  $V_l(r)$  est donné par:

$$V_l(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r} + V(r) \quad (III. 1.25)$$

Donc, connaissant le potentiel  $V_l(r)$ , on peut résoudre l'équation aux valeurs propres (III. 1.24) pour obtenir  $u(r)$  et par conséquent les fonctions d'ondes

$$\psi_r(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (III. 1.26)$$

### III.1.8. Solution de l'équation radiale

#### III.1.8.1. Le cas de l'atome d'hydrogène (états liés)

Le cas de l'atome d'hydrogène  $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ , correspond à un potentiel Coulombien. L'équation (III. 1.25) s'écrit alors:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) u(r) = Eu(r) \quad (III. 1.27)$$

En posant:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 5.29 \times 10^{-11} m \quad \text{et} \quad \mu = m \quad (III. 1.28)$$

où  $a_0$  est le rayon de Bohr:

alors l'équation (III. 1.27) prend la forme:

$$-\frac{a_0}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \left( \frac{l(l+1)a_0}{2r^2} u - \frac{1}{r} u \right) = \frac{\epsilon}{a_0} u, \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{ma_0^2}{\hbar^2} E \quad (III. 1.29)$$

où l'on a pris  $m = \mu$  pour alléger la notation.

Introduisons ensuite la variable sans unités  $x = r/a_0$ . On obtient alors:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left( \frac{l(l+1)}{2x^2} u - \frac{1}{x} u \right) = \epsilon u$$

ou encore

$$u'' = \left( \frac{l(l+1)}{2x^2} - \frac{2}{x} - 2\epsilon \right) u \quad (III. 1.30) \quad 5.27$$

Il est clair que si  $\epsilon > 0$ , rien n'empêche la particule de s'éloigner à l'infini. Des états propres existent dans ce cas, mais forment un spectre continu et décrivent plutôt une situation de diffusion de l'électron par le noyau, et non un état lié. Un état lié doit forcément avoir une énergie négative  $\epsilon < 0$ .

Commençons par étudier le comportement asymptotique de  $u$ . Lorsque  $x$  est très grand, l'éq. (III. 1.30) devient:

$$u'' = 2\epsilon u, \quad \alpha = \sqrt{-2\epsilon} \quad (III. 1.31)$$

Dont la solution générale est:

$$u(x) = Ae^{-\alpha x} + Be^{\alpha x} \quad x \gg 1$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes. Pour que la solution soit intégrable quand  $x \rightarrow \infty$ , il faut que  $B = 0$ , étant donné que  $\alpha > 0$ . Alors, on obtient:

$$u(x) = Ae^{-\alpha x} \quad x \gg 1$$

En revanche, lorsque  $x$  est très petit, l'éq. (III. 1.30) devient plutôt:

$$u'' = \frac{l(l+1)}{2x^2} u$$

Dont la solution est une loi de puissance :

$$u(x) = Cx^{l+1} \quad x \ll 1$$

Nous allons mettre à profit ces deux comportements en définissant une nouvelle fonction  $v(x)$  telle que:

$$u(x) = v(x)e^{-\alpha x} \quad (III. 1.32) \quad 6.42$$

Comme:

$$\begin{aligned} u' &= v'e^{-\alpha x} - \alpha v e^{-\alpha x} \\ u'' &= v''e^{-\alpha x} - 2\alpha v'e^{-\alpha x} + \alpha^2 v e^{-\alpha x} \end{aligned}$$

L'équation (III. 1.30) devient, en fonction de  $v$ ,

$$v'' - 2\alpha v' + \alpha^2 v = \left( \frac{l(l+1)}{2x^2} - \frac{2}{x} + \alpha^2 \right) v$$

Ou encore,

$$v'' - 2\alpha v' - \frac{l(l+1)}{2x^2} v + \frac{2}{x} v = 0 \quad (III. 1.33) \quad 5.38$$

Afin de résoudre cette équation, nous allons utiliser la méthode de Frobénius, qui consiste à écrire  $v$  sous la forme d'une série de puissances :

$$v(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l+1} \quad (III. 1.34)$$

Nous avons défini l'exposant comme  $k + l + 1$  en raison du comportement connu de  $v(x)$  (le même que pour  $u(x)$ ) quand  $x \ll 1$ :  $v(x) = Cx^{l+1}$ . De cette manière, on peut supposer que le premier coefficient de la série ( $c_0$ ) est non nul.

En dérivant terme à terme,

$$v'(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+l+1)c_k x^{k+l} \quad v''(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+l)(k+l+1)c_k x^{k+l-1}$$

en substituant  $v'(x)$  et  $v''(x)$  dans (III. 1.33), on obtient:

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+l)(k+l+1)c_k x^{k+l-1} - 2\alpha \sum_{k=0}^{\infty} (k+l+1)c_k x^{k+l} - l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l-1} + 2 \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l} = 0$$

Pour avoir les mêmes puissances de  $x$ , il faut changer les indices de sommation:

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+l)(k+l+1)c_k x^{k+l-1} - 2\alpha \sum_{k=1}^{\infty} (k+l)c_{k-1} x^{k+l-1} - l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l-1} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} c_{k-1} x^{k+l-1} = 0$$

il suffit par la suite d'égaliser les coefficients d'une même puissance. on obtient

Commençons par le terme  $k = 0$ , qui ne se retrouve qu'à deux endroits : on trouve une relation triviale, conséquence de notre choix éclairé de la puissance initiale de  $x$  :

pour  $k = 0$ :

$$(k+l)(k+l+1)c_k|_{k=0} - l(l+1)c_k|_{k=0} = 0$$

pour  $k \neq 0$ :

$$[(k+l)(k+l+1) - l(l+1)]c_k + [2 - 2\alpha(k+l)]c_{k-1} = 0$$

Ce qui nous conduit à la relation de récurrence suivante :

$$c_k = \frac{2\alpha(k+l) - 2}{k^2 + k(2l+1)} c_{k-1} \quad (III. 1.35)$$

Supposons maintenant que la série n'est pas tronquée, c'est-à-dire qu'aucun des coefficients  $c_k$  n'est nul. Lorsque  $k$  est grand, la relation de récurrence est approximativement

$$c_k = \frac{2\alpha}{k} c_{k-1}$$

Dont la solution est

$$c_k = \frac{(2\alpha)^k}{k!} c_0$$

la fonction  $v(x)$  devient:

$$v(x) = c_0 x^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\alpha)^k}{k!} x^k \sim c_0 x^{l+1} e^{2\alpha x} \quad \text{pour } k \rightarrow \infty$$

ce qui correspond au développement en série de la fonction exponentielle  $e^{2\alpha x}$ . Cela signifie que, si la série n'est pas tronquée, la fonction  $v(x)$  se comporte comme  $e^{2\alpha x}$  à l'infini, et donc  $u(x) \sim e^{\alpha x}$ , ce qui est une contradiction, étant donné que nous savons que  $u(x) \sim e^{-\alpha x}$  quand  $x \gg 1$ .

Nous sommes donc forcés de conclure que la série est tronquée, Il existe, donc, une valeur maximale de l'indice de sommation  $k_{max} \geq 0$ , telle que  $c_{k_{max}+1} = 0$ . Cela se produit si  $2\alpha(M+1+l) - 2 = 0$ , ou encore

$$k_{max} + 1 + l = \frac{1}{\alpha} \quad (III. 1.36)$$

### III.1.9. Quantification de l'énergie

$k_{max}$  est un entier positif ou nul, cette relation consiste une condition de quantification pour  $\alpha$ ,  
En définissant le **nombre quantique principal**

$$n = k_{max} + 1 + l \quad (III. 1.37)$$

Soit

$$\alpha = \frac{1}{n} \quad (III. 1.38)$$

$$\alpha = \frac{1}{n} \Rightarrow \varepsilon = -\frac{\alpha^2}{2} = -\frac{1}{2n^2} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \varepsilon = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2 n^2}$$

Où encore l'énergie de l'atome d'hydrogène est bien quantifiée:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2 n^2} = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = \frac{E_1}{n^2} \quad (III. 1.39)$$

où  $E_1$  est l'énergie du niveau fondamental ( $n = 1$ ) (à un signe près) appelée l'unité de Rydberg :

$$E_1 = -\frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = -13.6 eV = -1 Ry \quad (III. 1.40)$$

On définit aussi l'énergie d'ionisation  $E_I = -E_1$ , une énergie positive minimale qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène afin de l'ioniser à partir de son état fondamental.

Notons que la condition  $k_{max} \geq 0$  entraîne  $l < n$ : le nombre quantique orbital  $l$  prend donc, pour valeur  $l = 0, 1 \dots n - 1$ .

De même, pour chaque valeur de  $l$ , il y a  $(2l + 1)$  valeurs possibles de  $m$ . Le degré de dégénérescence du niveau d'énergie  $E_n$  est donc

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{1}{2} n(n - 1) + n = n^2 \quad (III. 1.41)$$

En tenant compte du spin de l'électron, le degré de dégénérescence est plutôt

$$g_n = 2n^2 \quad (III. 1.42)$$

### III.1.10. Etats propres

En tenant compte des nombres quantiques  $n, l$  et  $m$ , les fonctions d'ondes de l'atome d'hydrogène peuvent s'écrire sous la forme:

$$\psi_r(r, \theta, \varphi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (III. 1.43)$$

Utilisant l'expression (III. 1.23) pour  $R(r)$  en fonction de  $u$  puis l'expression (III. 1.32) pour  $u$  en fonction de  $v$ , on obtient:

$$u(x) = v(x) e^{-\alpha x}$$

$$v(x) = x^{l+1} \sum_{k=0}^{k_{max}} c_k x^k$$

avec  $x = r/a_0$  et  $\alpha = 1/n$

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

où  $v(x)$  est un polynôme de degré  $k_{max} = n - l - 1$  en  $x$  et dont les coefficients sont donnés par la relation récursive qui, une fois prise en compte la condition de quantification  $\alpha = 1/n$ , devient

$$c_k = \frac{2(k+l)/n - 2}{k^2 + k(2l+1)} c_{k-1} \quad k = 0, 1, \dots, k_{max} = n - l - 1 \quad (III. 1.44)$$

### III.1.11. Exemple:

L'énergie de l'état fondamental ( $n = 1$ ) de l'atome d'hydrogène est:

$$E_1 = \frac{E_1}{(1)^2} = -13.6eV$$

pour  $n = 1$  et  $l < n \Rightarrow l = 0$  ce niveau n'est pas dégénéré ou dégénéré deux fois si l'on tient compte de spin.

pour  $n = 1$  et  $l = 0 \Rightarrow k_{max} = n - l - 1 = 0$

$$v(x) = x^{l+1} \sum_{k=0}^{k_{max}=0} c_k x^k = x c_0$$

$$u(x) = c_0 x e^{-ax} \Rightarrow u(r) = c_0 \frac{r}{a_0} e^{-r/a_0}$$

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = \frac{c_0}{a_0} e^{-r/a_0}$$

puisque  $c_0$  est le seul coefficient non nul. On obtient  $c_0$  à partir de la condition de normalisation.

$$\int_0^{\infty} R^*(r) R(r) r^2 dr = 1$$

$$\int_0^{\infty} \left( \frac{c_0^*}{a_0} e^{-r/a_0} \right) \left( \frac{c_0}{a_0} e^{-r/a_0} \right) r^2 dr = 1$$

$$\frac{|c_0|^2}{a_0^2} \int_0^{\infty} e^{-2r/a_0} r^2 dr = 1 \Rightarrow \frac{|c_0|^2}{a_0^2} \left( \frac{a_0^3}{4} \right) = 1 \Rightarrow a_0 = \frac{2}{\sqrt{a_0}}$$

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Puisque  $l = 0, m = 0 \Rightarrow Y_0^0(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$ , soit

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

### III.1.12. La densité de probabilité

La densité de probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume  $d^3r$

$$\begin{aligned} d^3r \mathcal{P}_{nlm}(r) &= |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d^3r = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \\ &= |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \times |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (III.1.45) \end{aligned}$$

la densité de probabilité de trouver l'électron entre  $r$  et  $r + dr$  est donc proportionnelle à  $|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$  et la densité électronique est donc  $\propto |R_{nl}(r)|^2 r^2$ .

### III.1.13. Exercices

#### Exercice 1:

Un atome d'hydrogène peut être considéré comme deux particules chargées ponctuellement - un proton et un électron avec le potentiel d'interaction de Coulomb entre eux. Écrivez l'hamiltonien pour un tel système et séparez-le en deux parties : l'une décrivant le mouvement du centre de masse et l'autre décrivant le mouvement relatif du proton et de l'électron.

#### Solution

l'hamiltonien pour le proton et l'électron est:

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_p^2}{2m_p} + V(r)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + -\frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_p + V(r)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_p}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2}\right) + V(r) \quad (1)$$

où  $m_e$  et  $m_p$  désignent respectivement la masse du proton et de l'électron. Les indices p et e désignent respectivement le proton et l'électron. Le potentiel entre les particules est:

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_e - \vec{r}_p|}$$

Définissez les coordonnées relatives :

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p$$

Et les coordonnées du centre de masse:

$$r_{cm} = \frac{m_p\vec{r}_p + m_e\vec{r}_e}{m_p + m_e}$$

Sachant que:

$$x_{cm} = \frac{m_px_p + m_ex_e}{m_p + m_e} \text{ et } x = x_e - x_p$$

Pour les opérateurs différentiels, nous avons:

$$\frac{\partial}{\partial x_e} = \frac{\partial}{\partial x_{cm}} \frac{\partial x_{cm}}{\partial x_e} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_e} = \frac{m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial}{\partial x_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} = \left(\frac{m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial}{\partial x_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x}\right) \left(\frac{m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial}{\partial x_{cm}} + \frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} = \left(\frac{m_e}{m_p + m_e}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2} + \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_{cm} \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

des relation similaires sont tenues pour les opérateurs  $\frac{\partial^2}{\partial y_e^2}$  et  $\frac{\partial^2}{\partial z_e^2}$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_e^2} = \left(\frac{m_e}{m_p + m_e}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_{cm}^2} + \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial y_{cm} \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_e^2} = \left(\frac{m_e}{m_p + m_e}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_{cm}^2} + \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_{cm} \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Pour:

$$\frac{\partial}{\partial x_p} = \frac{\partial}{\partial x_{cm}} \frac{\partial x_{cm}}{\partial x_p} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_p} = \frac{m_p}{m_p + m_e} \frac{\partial}{\partial x_{cm}} - \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_p^2} = \left(\frac{m_p}{m_p + m_e} \frac{\partial}{\partial x_{cm}} - \frac{\partial}{\partial x}\right) \left(\frac{m_p}{m_p + m_e} \frac{\partial}{\partial x_{cm}} - \frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_p^2} = \left(\frac{m_p}{m_p + m_e}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2} - \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_{cm} \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

des relation similaires sont tenues pour les opérateurs  $\frac{\partial^2}{\partial y_p^2}$  et  $\frac{\partial^2}{\partial z_p^2}$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_p^2} = \left(\frac{m_p}{m_p + m_e}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_{cm}^2} - \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial y_{cm} \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_p^2} = \left(\frac{m_p}{m_p + m_e}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_{cm}^2} - \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_{cm} \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

En substituant ces opérateurs dans (1), on trouve:

$$\begin{aligned}
H &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \left( \frac{m_e}{m_p + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2} + \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_{cm} \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left( \frac{m_e}{m_p + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_{cm}^2} + \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial y_{cm} \partial x} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \left( \frac{m_e}{m_p + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_{cm}^2} + \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_{cm} \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \\
&\quad - \frac{\hbar^2}{2m_p} \left[ \left( \frac{m_p}{m_p + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2} - \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_{cm} \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left( \frac{m_p}{m_p + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_{cm}^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial y_{cm} \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \left( \frac{m_p}{m_p + m_e} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_{cm}^2} - \frac{2m_e}{m_p + m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_{cm} \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + V(r) \\
H &= -\frac{\hbar^2}{2(m_p + m_e)} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_{cm}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{cm}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{cm}^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r) \\
H &= -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{cm} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(r)
\end{aligned}$$

où  $M = m_p + m_e$  est la masse totale et  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e}$  est la masse réduite.

Nous séparons la fonction l'hamiltonien  $H = H_{cm} + H_r$  en deux parties. La première partie  $H_{cm} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{cm}$  ne dépend que des coordonnées du centre de masse, tandis que la seconde partie  $H_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(r)$  ne dépend que des coordonnées relatives.

### Exercice 02 :

1. Trouver la partie radiale d'onde  $R_{20}(r)$ , de la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène
2. Calculer la densité probabilité radiale  $P(r)$ .
3. Déduire les rayons des sphères les plus probables
4. Représenter  $P(r)$  graphiquement.

$$\text{On donne : } \int_0^{+\infty} r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} dr = 2a_0^3$$

### Solution

1. la partie radiale  $R_{20}(r)$ , de la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène en utilisant l'expression (III.1.37): pour  $n = 2$  et  $l = 0 \Rightarrow k_{max} = 2 - 0 - 1 = 1$

$$c_k = \frac{2(k+l)/n - 2}{k^2 + k(2l+1)} c_{k-1} \Rightarrow c_1 = \frac{2(1+0)/2 - 2}{1^2 + 1(2 \times 0 + 1)} c_0 = -\frac{1}{2} c_0$$

$$v(x) = x^{l+1} \sum_{k=0}^{k_{max}=1} c_k x^k = x(c_0 + c_1 x) = x \left( c_0 - \frac{1}{2} c_0 x \right) = x c_0 \left( 1 - \frac{x}{2} \right)$$

$$u(x) = v(x) e^{-\alpha x} \Rightarrow u(x) = c_0 \left( 1 - \frac{x}{2} \right) x e^{-\alpha x}$$

$$x = r/a_0 \text{ et } \alpha = 1/n \Rightarrow u(r) = c_0 \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$R_{20}(r) = \frac{u(r)}{r} = \frac{c_0}{a_0} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

La condition de normalisation :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^{+\infty} r^2 \psi^*(r) \psi(r) dr = 1$$

$$\frac{|C_0|^2}{a_0^2} \int_0^{+\infty} r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} dr = 1 \Rightarrow \frac{|C_0|^2}{a_0^2} 2a_0^3 = 1 \Rightarrow C_0 = \sqrt{\frac{1}{2a_0}}$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

2. la densité probabilité radiale  $P(r)$  .

$$P(r) = r^2 \psi^*(r) \psi(r) = \frac{1}{2a_0^3} r^2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

3. les rayons des sphères les plus probables :

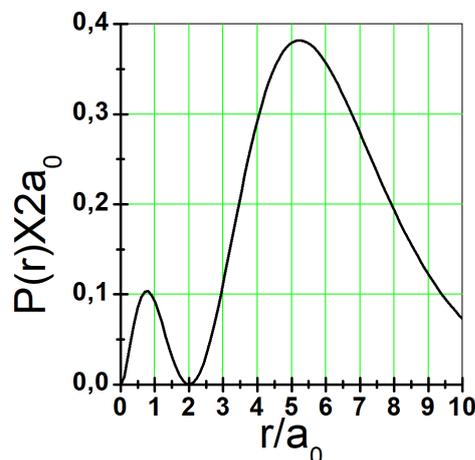
$$\frac{dP(r)}{dr} = 0 \Rightarrow \frac{1}{2a_0^3} \left[ \left( 2r \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 - \frac{r^2}{a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \right) e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{r^2}{a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \right] = 0$$

$$\frac{1}{2a_0^3} \left[ r \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} \left( 2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) - \frac{r}{a_0} - \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \right) \right] = 0 \Rightarrow 4 - \frac{r}{a_0} = 0 \Rightarrow r$$

$$\frac{1}{2a_0^3} \left[ r \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} \left( \frac{r^2}{2a_0^2} - \frac{3r}{a_0} + 2 \right) \right] = 0$$

$$r = 0, r = 2a_0, r = (3 - \sqrt{5})a_0, r = (3 + \sqrt{5})a_0$$

4. Représenter  $P(r)$  graphiquement



### Exercice 03 :

Considérons une fonction d'onde pour un atome d'hydrogène :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta)$$

(a) Trouvez les valeurs correspondantes des nombres quantiques  $n, l$  et  $m$ . (b) Construire à partir de  $\psi(r, \theta, \varphi)$  une autre fonction d'onde avec les mêmes valeurs de  $n$  et  $l$ , mais avec un nombre quantique magnétique différent,  $m - 1$ . (c) Calculer la valeur la plus probable de  $r$  pour un électron dans l'état correspondant à  $\psi(r, \theta, \varphi)$ .

On donne :

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

### Solution

Le nombre quantique  $n = 3$

$$\begin{aligned} L^2 \psi(r, \theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) \psi(r, \theta, \varphi) \\ -\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] \psi(r, \theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) \psi(r, \theta, \varphi) \\ -\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] \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) & \\ &= \hbar^2 l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \\ -\frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) (e^{2i\varphi} \sin^2(\theta)) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} (e^{2i\varphi} \sin^2(\theta)) \right] & \\ &= l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \\ -\frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin(\theta)) (2\sin(\theta)\cos(\theta)) - 4 \right] & \\ &= l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \\ -\frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} (2\sin(\theta)^2 \cos(\theta)) - 4 \right] & \\ &= l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \\ -\frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} (4\sin(\theta)\cos(\theta)^2 - 2\sin(\theta)^3) - 4 \right] & \\ &= l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{18\sqrt{\pi}}\left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} [(4\cos(\theta)^2 - 2\sin(\theta)^2) - 4] \\
& \quad = l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \\
& -\frac{1}{18\sqrt{\pi}}\left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} [(4(1 - \sin(\theta)^2) - 2\sin(\theta)^2) - 4] \\
& \quad = l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \\
& -\frac{1}{18\sqrt{\pi}}\left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} [-6\sin(\theta)^2] = l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right) \\
& 6 \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin(\theta)^2 \right) = l(l+1) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta) \right)
\end{aligned}$$

$$6 = l(l+1) \Rightarrow l = 2$$

$$L_Z \psi(r, \theta, \varphi) = \hbar m \psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = \hbar m \psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin(\theta)^2 \right) = \hbar m \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin(\theta)^2 \right)$$

$$\frac{\hbar}{i} 2i \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin(\theta)^2 \right) = \hbar m \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin(\theta)^2 \right)$$

$$m = 2$$

$$L_- \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \psi_{n,l,m-1}(r, \theta, \varphi)$$

$$L_- \psi_{3,2,2}(r, \theta, \varphi) = \hbar \sqrt{2(2+1) - 2(2-1)} \psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi)$$

$$L_- \psi_{3,2,2}(r, \theta, \varphi) = 2\hbar \psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi)$$

$$\psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\hbar} L_- \psi_{3,2,2}(r, \theta, \varphi)$$

Où :

$$L_- = \hbar e^{-i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2\hbar} \hbar e^{-i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left( \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} e^{2i\varphi} \sin(\theta)^2 \right)$$

$$\psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2} \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) (e^{2i\varphi} \sin(\theta)^2)$$

$$\psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2} \frac{1}{18\sqrt{\pi}} \left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} e^{-i\varphi} (e^{2i\varphi} 2\sin(\theta)\cos(\theta) + 2e^{2i\varphi} \cot(\theta)\sin(\theta)^2)$$

$$\psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} e^{i\varphi} \sin(\theta)\cos(\theta)$$

la densité de probabilité de trouver l'électron entre  $r$  et  $r + dr$  est donc proportionnelle à  $|R_{nlm}|^2 r^2 dr$  :

$$P_r = |R_{nlm}|^2 r^2$$

la valeur la plus probable de  $r$  pour un électron dans l'état correspondant à  $\psi(r, \theta, \varphi)$  :

$$\frac{dP_r}{dr} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dr} \left| \left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \right|^2 = 0 \Rightarrow 2 \left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \left[ \frac{2}{3a_0} \left(\frac{r}{3a_0}\right) e^{-r/3a_0} - \frac{1}{3a_0} \left(\frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \right] = 0$$

$$\frac{2}{3a_0} - \frac{1}{3a_0} \left(\frac{r}{3a_0}\right) = 0 \Rightarrow r = 6a_0$$

#### Exercice 4:

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

Avec  $A, B > 0$ . On cherche à déterminer les niveaux d'énergie d'une particule de masse  $\mu$  dans ce potentiel.

1- Écrire l'équation radiale.

2- Ramenez cette équation à un problème formellement identique à celui de l'atome d'hydrogène. Vérifiez qu'on peut résoudre cette équation en appliquant les mêmes arguments que pour l'atome d'hydrogène.

3- Donner les valeurs explicites des niveaux d'énergie en fonction de  $A$  et  $B$ .

#### Solution

1- l'équation radiale

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} \right) R(r) = ER(r)$$

2- rendre cette équation à un problème formellement identique à celui de l'atome d'hydrogène:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1) + 2\mu A}{2\mu r^2} - \frac{B}{r} \right) R(r) = ER(r)$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \left( \frac{\hbar^2 (l(l+1) + 2A\mu/\hbar^2)}{2\mu r^2} - \frac{B}{r} \right) R(r) = ER(r)$$

on pose:

$$B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \text{ et } \hat{l}(\hat{l}+1) = l(l+1) + 2A\mu/\hbar^2$$

$$\hat{l}(\hat{l}+1) = l(l+1) + 2A\mu/\hbar^2$$

où  $\hat{l}$  est trouvé en résolvant l'équation de second degré:

$$\begin{aligned}\hat{l} &= -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + 4 \left[ l(l+1) + \frac{2A\mu}{\hbar^2} \right]} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \left[ l(l+1) + \frac{2A\mu}{\hbar^2} \right]} \\ &= -\frac{1}{2} + \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{2A\mu}{\hbar^2}}, \quad \hat{l} > 0\end{aligned}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \left( \frac{\hbar^2 \hat{l}(\hat{l}+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R(r) = ER(r)$$

cette équation à un problème formellement identique à celui de l'atome d'hydrogène  
**3-** les valeurs explicites des niveaux d'énergie en fonction de  $A$  et  $B$ .

pour l'atome d'hydrogène l'énergie est donnée par:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2 (k_{max} + 1 + \hat{l})^2}$$

où on pose:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu B}$$

en substituant  $A$  et  $B$  par leurs expressions:

$$\begin{aligned}E_{n,l} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu \left( \frac{\hbar^2}{\mu B} \right)^2 \left( n - \left( l + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{2A\mu}{\hbar^2}} \right)^2} \\ E_{n,l} &= -\frac{\mu B^2}{2\hbar^2 \left( n - \left( l + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{2A\mu}{\hbar^2}} \right)^2}\end{aligned}$$

pour  $A = 0$ , on obtient une énergie dépend de  $n$  et dégénérée  $2l + 1$  fois. l'application du potentiel  $\frac{A}{r^2}$  est considéré comme perturbation, il conduit une énergie qui dépend de  $n$  et  $l$ , et par conséquent la dégénérescence de niveau  $n$  est levée.

## III.2. La méthode des variations

### III.2.1. Principe de la méthode

### III.2.2. Propriété du niveau fondamental d'un système.

Soit un système physique  $S$  dont l'hamiltonien  $H$  est indépendant du temps. On suppose, pour simplifier, que le spectre de  $H$  est entièrement discret et non dégénéré:

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle, \quad n \in N \quad (III.2.1)$$

Théorème:

Soit  $|\psi\rangle$  un ket quelconque de l'espace des états. La valeur moyenne de l'hamiltonien  $H$  dans l'état  $|\psi\rangle$  est supérieur ou égale à l'énergie  $E_0$  du niveau fondamental:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (III.2.2) \quad (4)$$

**Remarque:**

Si  $|\psi\rangle$  un ket propre de  $H$  avec la valeur propre  $E_0$ , alors l'inégalité (4) devient une égalité  $\langle H \rangle = E_0$

**EN effet:**

Le ket  $|\psi\rangle$  s'exprime dans la base des états propres de  $H$  comme suit:

$$|\psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle, \quad \text{où } C_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$$

Le carré de la norme  $|\psi\rangle$  est alors:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left( \sum_n C_n^* \langle \varphi_n | \right) \left( \sum_n C_n |\varphi_n\rangle \right) = \sum_n |C_n|^2$$

La valeur moyenne de  $H$  est donnée par

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \left( \sum_m C_m^* \langle \varphi_m | \right) H \left( \sum_n C_n |\varphi_n\rangle \right) = \sum_{n,m} C_n C_m^* \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{n,m} E_n C_n C_m^* \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \sum_{n,m} E_n C_n C_m^* \delta_{n,m} = \sum_n E_n |C_n|^2 \end{aligned}$$

Puisque  $E_n$  est l'énergie du niveau fondamental (l'énergie la plus basse du spectre de  $H$ ), alors:

$$\forall n, E_n \geq E_0 \quad (III.2.3)$$

Donc:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n E_n |C_n|^2 \geq E_0 \sum_n |C_n|^2 \Rightarrow \langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0 \langle \psi | \psi \rangle$$

D'où l'inégalité:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

Cette propriété sert de base à une méthode de détermination approchée de  $E_0$ . On choisit de façon arbitraire, une famille de kets  $|\psi(\alpha)\rangle$  dépendant d'un paramètre  $\alpha$ ; on calcule la valeur moyenne  $\langle H \rangle(\alpha)$  de l'hamiltonien  $H$  dans ces états, et on minimise  $\langle H \rangle(\alpha)$  par rapport aux paramètres  $\alpha$ ; la valeur minimale ainsi obtenue constitue une approximation du niveau fondamental  $E_0$  du système. Les kets  $|\psi(\alpha)\rangle$  sont appelés *kets d'essai*, et la méthode elle-même *méthode des variations*.

### III.2.3. Généralisation : théorème de Ritz

Nous allons montrer que, de façon plus générale, la valeur moyenne de l'hamiltonien  $H$  est stationnaire au voisinage de ses valeurs propres discrètes.

Considérons, en effet, la valeur moyenne de  $H$  dans l'état  $|\psi\rangle$  :

Démonstration

à partir de l'équation (III. 2.2), on peut écrire:

$$\langle \psi | \psi \rangle \langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (III. 2.4)$$

et de différentier les deux membres de cette dernière égalité :

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta \langle H \rangle + \langle H \rangle [\langle \delta \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta \psi \rangle] = \langle \delta \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta \psi \rangle$$

soit, puisque  $\langle H \rangle$  est un nombre :

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta \langle H \rangle = \langle \delta \psi | H - \langle H \rangle | \psi \rangle + \langle \psi | H - \langle H \rangle | \delta \psi \rangle \quad (III. 2.5)$$

La valeur moyenne  $\langle H \rangle$  n'est stationnaire que si :

$$\delta \langle H \rangle = 0 \quad (III. 2.6)$$

Ce qui signifie d'après (III. 2.5) :

$$\langle \delta \psi | H - \langle H \rangle | \psi \rangle + \langle \psi | H - \langle H \rangle | \delta \psi \rangle = 0 \quad (III. 2.7)$$

Posons :

$$|\varphi\rangle = [H - \langle H \rangle] |\psi\rangle \quad (III. 2.8)$$

L'égalité (III. 2.7) s'écrit alors simplement :

$$\langle \delta \psi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \delta \psi \rangle = 0 \quad (III. 2.9)$$

Cette dernière relation doit être vérifiée pour tout ket infinitésimal  $|\delta \psi\rangle$ ; en particulier, si l'on choisit :

$$|\delta \psi\rangle = \delta \lambda |\varphi\rangle \quad (III. 2.10)$$

(ou  $\delta \lambda$  est un infiniment petit réel), (III. 2.9) devient :

$$2\langle \varphi | \varphi \rangle \delta \lambda = 0 \quad (III. 2.11)$$

Le ket  $|\varphi\rangle$  est donc de norme nulle et par la suite nécessairement nul ; ceci entraîne, compte tenu de la définition ((III. 2.8)) :

$$H |\psi\rangle = \langle H \rangle |\psi\rangle \quad (III. 2.12)$$

Par conséquent, la valeur moyenne  $\langle H \rangle$  est stationnaire si et seulement si le vecteur d'état  $|\psi\rangle$  auquel elle correspond est vecteur propre de  $H$ , et les valeurs stationnaires de  $\langle H \rangle$  sont les valeurs propres de l'hamiltonien.

On peut donc généraliser la méthode des variations, et l'appliquer à la détermination approchée des valeurs propres de l'hamiltonien  $H$  : si la fonction  $\langle H \rangle(\alpha)$  obtenue à partir des kets d'essai  $|\psi(\alpha)\rangle$  présente plusieurs extremums, ceux-ci fournissent des valeurs approchées de certaines des énergies  $E_n$ .

### III.2.4. Exercices:

#### Exercice 1:

on considère un oscillateur harmonique à une dimension, dont l'hamiltonien s'écrit dans la représentation  $\{|x\rangle\}$  sous la forme:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Estimer son énergie fondamentale par la méthode de variations, en utilisant la fonction d'essai suivante:

$$\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}, \alpha > 0$$

#### Solution

La valeur moyenne de  $H$  dans l'état  $|\psi_\alpha\rangle$  est:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle(\alpha) &= \frac{\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} \\ \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \\ \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) e^{-\alpha x^2} dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle &= \frac{-2\alpha\hbar^2}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx + \frac{1}{2} m\omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx \\ \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle &= \frac{\alpha\hbar^2}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha x^2} dx + \left( \frac{1}{2} m\omega^2 - \frac{2\alpha\hbar^2}{m} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx \\ \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle &= \frac{\alpha\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} + \left( \frac{1}{2} m\omega^2 - \frac{2\alpha\hbar^2}{m} \right) \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\end{aligned}$$

Donc:

$$\begin{aligned}\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle &= \left( \frac{\hbar^2\alpha}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha} \right) \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \\ \langle H \rangle(\alpha) &= \frac{\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{\left( \frac{\hbar^2\alpha}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha} \right) \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}{\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}} = \frac{\hbar^2\alpha}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha}\end{aligned}$$

Donc:

$$\frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8\alpha^2} = 0 \Rightarrow \alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$$

Ainsi:

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{\hbar^2 \left( \frac{m\omega}{2\hbar} \right)}{2m} + \frac{m\omega^2}{8 \left( \frac{m\omega}{2\hbar} \right)} = \frac{1}{2} \hbar\omega = E_0$$

Le minimum de  $\langle H \rangle(\alpha)$  correspond à l'énergie du niveau fondamental  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$

### Exercice 2:

On se propose d'appliquer la méthode des variations pour déterminer les énergies d'une particule de masse  $m$  dans un puits de potentiel infini :

$$\begin{cases} V(x) = 0 & \text{pour } -a \leq x \leq a \\ V(x) = \infty & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

On commence par approximer, dans l'intervalle  $[-a, +a]$ , la fonction d'onde de l'état fondamental par le polynôme pair le plus simple qui s'annule en  $x = \pm a$ :

$$\begin{cases} \psi(x) = a^2 - x^2 & \text{pour } -a \leq x \leq a \\ \psi(x) = 0 & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

(Famille variationnelle réduite a une seule fonction d'essai).

1- Calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien  $H$  dans cet état ; en comparant le résultat obtenu avec la vraie valeur, évaluer l'erreur commise.

On élargit la famille des fonctions d'essai en prenant un polynôme pair du quatrième degré qui s'annule en  $x = \pm a$ :

$$\begin{cases} \psi_\alpha(x) = (a^2 - x^2)(a^2 - \alpha x^2) & \text{pour } -a \leq x \leq a \\ \psi_\alpha(x) = 0 & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

(Famille variationnelle dépendant du paramètre réel  $\alpha$ ).

2- Montrer que la valeur moyenne de  $H$  dans l'état  $\psi_\alpha(x)$  vaut :

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{(33\alpha^2 - 42\alpha + 105)}{(2\alpha^2 - 12\alpha + 42)}$$

3- En déduire que les valeurs de  $\alpha$  qui rendent  $\langle H \rangle(\alpha)$  extrémale sont données par les racines de l'équation :

$$13\alpha^2 - 98\alpha + 21 = 0$$

4- Montrer que l'une des racines de cette équation fournit, lorsqu'on la reporte dans  $\langle H \rangle(\alpha)$ , une valeur de l'énergie de l'état fondamental beaucoup plus précise que celle obtenue en 1.

5- Quelle autre valeur propre approxime-t-on lorsqu'on utilise la deuxième racine de l'équation obtenue en 3 ? Evaluer la précision de cette détermination.

6- Expliquer pourquoi le polynôme le plus simple permettant d'approximer la fonction d'onde du premier niveau excité est  $x(a^2 - x^2)$ . Quelle valeur approchée obtient-on ainsi pour l'énergie de ce niveau ?

### Solution

Calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien  $H$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = \int_{-a}^{+a} (a^2 - x^2)^2 dx = \frac{16}{15}a^5$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right) | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right) \psi(x) dx$$

$$\langle \psi | \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right) | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} (\vec{\nabla}\psi^*) \cdot (\vec{\nabla}\psi) dx$$

$$\vec{\nabla}\psi^* = \vec{\nabla}\psi = -2x\vec{e}_x$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} (-2x\vec{e}_x) \cdot (-2x\vec{e}_x) dx = \frac{2\hbar^2}{m} \int_{-a}^{+a} x^2 dx = \frac{4\hbar^2 a^3}{3m}$$

$$E_1 = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\frac{4\hbar^2 a^3}{3m}}{\frac{16}{15}a^5} = \frac{5\hbar^2}{4ma^2}$$

Comparaison avec le résultat exact:

$$E_n^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{8ma^2} \Rightarrow E_1^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} < E_1$$

L'erreur commise

$$\frac{\Delta E}{E} = \left| \frac{E - E_1^0}{E_1^0} \right| = \left| \frac{\frac{5\hbar^2}{4ma^2} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}}{\frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}} \right| = \left| \frac{10}{\pi^2} - 1 \right| = 0.013 = 1.3\%$$

2- Calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien  $\langle H \rangle(\alpha)$  dans cet état:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = \int_{-a}^{+a} [(a^2 - x^2)(a^2 - \alpha x^2)]^2 dx$$

$$\begin{aligned}\langle \psi | \psi \rangle &= \int_{-a}^{+a} [(a^4 - (\alpha + 1)a^2x^2 + \alpha x^4)(a^4 - (\alpha + 1)a^2x^2 + \alpha x^4)] dx \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \int_{-a}^{+a} [\alpha^2 x^8 - 2(\alpha + 1)\alpha a^2 x^6 + (2\alpha + (\alpha + 1)^2)a^4 x^4 - 2(\alpha + 1)a^6 x^2 + a^8] dx \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \left[ \frac{1}{9} \alpha^2 x^9 - \frac{2}{7} (\alpha + 1)\alpha a^2 x^7 + \frac{1}{5} (2\alpha + (\alpha + 1)^2) a^4 x^5 - \frac{2}{3} (\alpha + 1) a^6 x^3 + \frac{1}{9} a^8 x \right]_{-a}^a \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \frac{8}{315} (2\alpha^2 - 12\alpha + 42) a^9\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \psi | H | \psi \rangle &= \langle \psi | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi(x) dx \\ \langle \psi | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) | \psi \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot (\vec{\nabla} \psi) dx \\ \vec{\nabla} \psi^* &= \vec{\nabla} \psi = (-2(\alpha + 1)a^2 x + 4\alpha x^3) \vec{e}_x\end{aligned}$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} ((-2(\alpha + 1)a^2 x + 4\alpha x^3) \vec{e}_x) \cdot ((-2(\alpha + 1)a^2 x + 4\alpha x^3) \vec{e}_x) dx$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} (16\alpha^2 x^6 - 16(\alpha + 1)\alpha a^2 x^4 + 4(\alpha + 1)^2 a^4 x^2) dx$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{16}{7} \alpha^2 x^7 - \frac{16}{5} (\alpha + 1)\alpha a^2 x^5 + \frac{4}{3} (\alpha + 1)^2 a^4 x^3 \right]_{-a}^a$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{8}{105} (11\alpha^2 - 14\alpha + 35) a^7$$

$$E(\alpha) = \langle H \rangle(\alpha) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{8}{105} (11\alpha^2 - 14\alpha + 35) a^7}{\frac{8}{315} (2\alpha^2 - 12\alpha + 42) a^9}$$

$$E = \langle H \rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{(33\alpha^2 - 42\alpha + 105)}{(2\alpha^2 - 12\alpha + 42)} \quad (1)$$

3-

$$\frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{(66\alpha - 42)(2\alpha^2 - 12\alpha + 42) - (4\alpha - 12)(33\alpha^2 - 42\alpha + 105)}{(2\alpha^2 - 12\alpha + 42)^2}$$

$$\frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{-13\alpha^2 + 98\alpha - 21}{(2\alpha^2 - 12\alpha + 42)^2}$$

$$\frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} = 0 \Rightarrow 13\alpha^2 - 98\alpha + 21 = 0$$

Cette équation admet deux racines:

$$\alpha_1 \approx 0.22 \text{ et } \alpha_2 = 7.32$$

4- on substituant la valeur de  $\alpha_1$  dans l'équation (1) on obtient:

$$E_{\alpha_1} = \langle H \rangle(\alpha_1) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{(33(0.22)^2 - 42(0.22) + 105)}{(2(0.22)^2 - 12(0.22) + 42)} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{97.3572}{39.4568} = \frac{2.46\hbar^2}{2ma^2}$$

Cette énergie est plus proche de l'état fondamental:

$$E_1^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

L'erreur commise dans ce cas est:

$$\frac{\Delta E}{E} = \left| \frac{E_{\alpha_1} - E_1^0}{E_1^0} \right| = \left| \frac{\frac{2.46\hbar^2}{2ma^2} - \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}}{\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}} \right| = \left| \frac{9.84}{\pi^2} - 1 \right| = 0.003 = 0.3\%$$

L'énergie trouvée est plus précise que celle trouvée en 1.

5- on substituant la valeur de  $\alpha_2$  dans l'équation (1) on obtient:

$$E_{\alpha_2} = \langle H \rangle(\alpha_2) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{33(7.32)^2 - 42(7.32) + 105}{2(7.32)^2 - 12(7.32) + 42} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1565,7792}{61,3248} = \frac{25.53\hbar^2}{2ma^2}$$

Cette énergie est plus proche de:

$$E_3^0 = \frac{9\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

La précision de cette détermination

$$\frac{\Delta E}{E} = \left| \frac{E_{\alpha_2} - E_3^0}{E_3^0} \right| = \left| \frac{\frac{25.53\hbar^2}{2ma^2} - \frac{9\pi^2\hbar^2}{8ma^2}}{\frac{9\pi^2\hbar^2}{8ma^2}} \right| = \left| \frac{102.13}{9\pi^2} - 1 \right| = 0.15 = 15\%$$

6-la solution exacte est:

$$\psi_n^0(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{2a}\right)$$

Le développement limite de cette fonction en série de puissance est:

$$\psi_n^0(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{2a}\right) \approx \frac{\pi n}{2a} \sqrt{\frac{1}{a}} x - \left(\frac{\pi n}{2a}\right)^2 \sqrt{\frac{1}{a}} x^3 + \dots \approx \left(\frac{\pi n}{2a}\right)^2 \sqrt{\frac{1}{a}} x \left(\frac{2a}{\pi n} - x^2\right) \approx x(a^2 - x^2)$$

la fonction d'essai choisie  $x(a^2 - x^2)$ , est plus proche de la solution exacte, on prévoit une énergie plus exacte:

Valeur approchée de l'énergie de ce niveau

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = \int_{-a}^{+a} (x(a^2 - x^2))^2 dx \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = \int_{-a}^{+a} (a^4 x^2 - 2a^2 x^4 + x^6) dx \\ \langle \psi | \psi \rangle &= \left[ \frac{1}{3} a^4 x^3 - \frac{2}{5} a^2 x^5 + \frac{1}{7} x^7 \right]_{-a}^{+a} = \frac{8}{105} a^7 \\ \langle \psi | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) | \psi \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot (\vec{\nabla} \psi) dx \end{aligned}$$

$$\vec{\nabla} \psi^* = \vec{\nabla} \psi = (a^2 - 3x^2) \vec{e}_x$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} ((a^2 - 3x^2) \vec{e}_x) \cdot ((a^2 - 3x^2) \vec{e}_x) dx$$

$$\begin{aligned}\langle \psi | H | \psi \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-a}^{+a} (a^4 - 6a^2x^2 + 9x^4) dx \\ \langle \psi | H | \psi \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \left[ a^4x - 2a^2x^3 + \frac{9}{5}x^5 \right]_{-a}^a = \frac{4\hbar^2}{10m} a^5 \\ E &= \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\frac{4\hbar^2}{10m} a^5}{\frac{8}{105} a^7} = \frac{21\hbar^2}{4ma^2}\end{aligned}$$

Cette énergie est plus proche de:

$$E_2^0 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

L'erreur commise

$$\frac{\Delta E}{E} = \left| \frac{E - E_2^0}{E_2^0} \right| = \left| \frac{\frac{21\hbar^2}{4ma^2} - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}}{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}} \right| = \left| \frac{21}{2\pi^2} - 1 \right| = 0.06 = 6\%$$

### Exercice 3:

Utilisez la méthode variationnelle pour estimer l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

#### La solution

La fonction d'onde de l'état fondamental n'a pas de nœuds et s'annule à l'infini. Laissez-nous essayer:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = e^{-r/\alpha}, \quad (1)$$

où  $\alpha$  est un paramètre d'échelle ; il n'y a pas de dépendance angulaire de  $\psi(r)$  puisque la fonction de l'état fondamental est à symétrie sphérique. L'énergie est donnée par:

$$E(\alpha) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2)$$

Où:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-2r/\alpha} r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi dr = 4\pi \int_0^\infty e^{-2r/\alpha} r^2 dr = \pi \alpha^3 \quad (3)$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r} \right| \psi \right\rangle = - \left\langle \psi \left| \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \psi \right\rangle - \left\langle \psi \left| \frac{e^2}{r} \right| \psi \right\rangle$$

$$\left\langle \psi \left| \frac{e^2}{r} \right| \psi \right\rangle = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left( \frac{e^2}{r} \right) e^{-2r/\alpha} r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi dr = 4\pi K e^2 \int_0^\infty e^{-2r/\alpha} r dr = K e^2 \pi \alpha^2 \quad (4)$$

$$\left\langle \psi \left| \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \psi \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot (\vec{\nabla} \psi) r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi dr$$

Où

$$\vec{\nabla}\psi^* = \vec{\nabla}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}\vec{e}_r = -\frac{1}{\alpha}e^{-r/\alpha}\vec{e}_r$$

$$\langle\psi|\frac{\hbar^2}{2m}\Delta|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2}\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi e^{-2r/\alpha}r^2\sin(\theta)d\theta d\varphi dr$$

$$\langle\psi|\frac{\hbar^2}{2m}\Delta|\psi\rangle = -\frac{4\pi\hbar^2}{2m\alpha^2}\int_0^\infty e^{-2r/\alpha}r^2 dr = -\frac{\pi\hbar^2}{2m}\alpha \quad (5)$$

En insérant (3), (4) et (5) dans (2), on obtient:

$$E(\alpha) = \frac{\frac{\pi\hbar^2}{2m}\alpha - e^2\pi\alpha^2}{\pi\alpha^3} = \frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} - \frac{Ke^2}{\alpha} \quad (6)$$

En minimisant cette relation par rapport à  $\alpha$ ,

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{m\alpha^3} - \frac{Ke^2}{\alpha^2} = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{\hbar^2}{mKe^2}$$

Qui, inséré dans (6), conduit à l'énergie de l'état fondamental

$$E(\alpha_0) = -\frac{mKe^4}{\hbar^2} = -\frac{me^4}{\hbar^2(4\pi\epsilon_0)} = -1Ry$$

C'est l'énergie de l'état fondamental correcte pour l'atome d'hydrogène. La méthode variationnelle a restitué l'énergie correcte car la fonction d'essai (1) est presque identique à la fonction d'onde exacte de l'état fondamental.

## IV. Chapitre IV Théorie des perturbations stationnaires

### IV.1. Théorie des perturbations stationnaires

#### IV.1.1. Perturbations indépendantes du temps

Soit un système physique  $S$  décrit par l'hamiltonien:

$$H = H_0 + W \quad (IV.1)$$

L'opérateur  $H_0$ , indépendant du temps, est appelé hamiltonien non perturbé, et l'opérateur  $W$ , indépendant du temps, est supposé très petit devant  $H_0$ . L'opérateur  $W$  est appelé terme de perturbation.

On suppose que les états propres et les énergies propres de  $H_0$  sont connus:

$$H_0|\varphi_n^0\rangle = E_n^0|\varphi_n^0\rangle \quad (IV.2)$$

les énergies  $E_n^0$  sont les énergies non perturbées, que l'on suppose formant un spectre discret, et  $|\varphi_n^0\rangle$  sont les états non perturbés associés à ces énergies.

$$\langle\varphi_n^0|\varphi_m^0\rangle = \delta_{n,m}, \quad \sum_n |\varphi_n^0\rangle\langle\varphi_n^0| = I \quad (IV.3)$$

Notre but est de calculer, de façon approchée, les états propres et les énergies propres de l'hamiltonien  $H$ :

$$H|\psi_n\rangle = (H_0 + W)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (IV.4)$$

On pose:

$$W = \lambda V, \quad \lambda \ll 1 \quad \lambda \in R \quad (IV.5)$$

La théorie des perturbation stationnaire permet de calculer les modifications (ou corrections) apportées aux niveaux d'énergies  $E_n^0$  et aux vecteurs d'états  $|\varphi_n^0\rangle$  sous l'effet de la perturbation indépendante du temps  $W$ .

#### IV.1.2. Perturbation d'un niveau non dégénéré.

on suppose que le niveau d'énergie  $E_n^0$  est non dégénéré.

##### IV.1.2.1. Equations de perturbations

Développons les énergies propres et les états propres de  $H$  sous la forme:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots + \lambda^q E_n^q + \dots \quad (IV.6)$$

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \lambda|\varphi_n^1\rangle + \lambda^2|\varphi_n^2\rangle + \dots + \lambda^q|\varphi_n^q\rangle + \dots \quad (IV.7)$$

Afin de simplifier les notations, posons pour  $n$  donné:

$$|\varphi_n^k\rangle = |k\rangle \quad (IV.8)$$

Alors:

$$|\psi_n\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots + \lambda^q|q\rangle + \dots \quad (IV.9)$$

Portons ces développements dans l'équation aux valeurs propres (IV.4):

$$(H_0 + \lambda V)[|0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots] = [E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots][|0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots]$$

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

$$\begin{aligned} H_0|0\rangle + \lambda[H_0|1\rangle + V|0\rangle] + \lambda^2[H_0|2\rangle + V|1\rangle] + \dots \\ = E_n^0|0\rangle + \lambda[E_n^0|1\rangle + E_n^1|0\rangle] + \lambda^2[E_n^0|2\rangle + E_n^1|1\rangle + E_n^2|0\rangle] \end{aligned}$$

l'égalité en terme de puissance de  $\lambda$  des deux membres, conduit à:

$$H_0|0\rangle = E_n^0|0\rangle \quad (IV.10)$$

$$H_0|1\rangle + V|0\rangle = E_n^0|1\rangle + E_n^1|0\rangle \quad (IV.11)$$

$$H_0|2\rangle + V|1\rangle = E_n^0|2\rangle + E_n^1|1\rangle + E_n^2|0\rangle \quad (IV.12)$$

⋮

-Le terme correctif d'ordre 0 en  $\lambda$  est donné par l'équation (IV.10) :

$$H_0|0\rangle = E_n^0|0\rangle \Rightarrow H_0|\varphi_n^0\rangle = E_n^0|\varphi_n^0\rangle \quad (IV.13)$$

ce qui correspond à l'équation aux valeurs propres (IV.2).

Par conséquent:

Lorsque  $\lambda \rightarrow 0$ , la valeur de  $H$  tend vers  $E_n^0$ , et on retrouve l'état non perturbé  $|\varphi_n^0\rangle$ .

#### IV.1.2.2. Correction au premier ordre de l'énergie: $E_n^1$

- On peut montrer que:

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0$$

En effet le développement du ket à l'ordre 1:

$$|\psi_n\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + O(\lambda^2)$$

le carré de la norme de  $|\psi_n\rangle$  s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= 1 = [\langle 0| + \lambda \langle 1|][|0\rangle + \lambda|1\rangle] + O(\lambda^2) \\ &= \langle 0|0\rangle + \lambda[\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle] + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

Or  $\langle 0|0\rangle = 1$ , alors le terme en  $\lambda$  est nul:  $\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle = 0$ .

Puisque  $\lambda$  est un paramètre réel, le produit scalaire  $\langle 1|0\rangle$  est réel.

Donc:  $\langle 1|0\rangle = \langle 0|1\rangle$  et par conséquent:

$$\langle 1|0\rangle = \langle 0|1\rangle = 0 \quad (IV. 14)$$

Le terme correctif de l'ordre 1 en  $\lambda$  est donné par l'équation (IV. 11) :

$$H_0|1\rangle + V|0\rangle = E_n^0|1\rangle + E_n^1|0\rangle$$

Projetons cette équation sur le ket  $|0\rangle$

$$\langle 0|H_0|1\rangle + \langle 0|V|0\rangle = E_n^0\langle 0|1\rangle + E_n^1\langle 0|0\rangle \Rightarrow E_n^1 = \langle 0|V|0\rangle$$

Car:

$$H_0|0\rangle = E_n^0|0\rangle \Rightarrow \langle 0|H_0|1\rangle = E_n^0\langle 0|1\rangle = 0$$

D'où la correction  $E_n^1$  au premier ordre à l'énergie est:

$$E_n^1 = \langle 0|V|0\rangle = \langle \varphi_n^0|V|\varphi_n^0\rangle \quad (IV. 15)$$

Ainsi, au premier ordre de perturbation, l'énergie de  $H$  est:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 = E_n^0 + \langle \varphi_n^0|W|\varphi_n^0\rangle \quad (IV. 16)$$

Au premier ordre, la correction à l'énergie (non perturbée) est égale à la valeur moyenne de la perturbation  $W$  dans l'état non perturbé  $|\varphi_n^0\rangle$

#### IV.1.2.3. Correction au premier ordre au vecteur d'état: $|1\rangle$

le ket  $|1\rangle$  peut se développer sur la base des vecteurs propres de  $H_0$ :

$$|1\rangle = \sum_k C_k |\varphi_k^0\rangle \text{ où } C_k = \langle \varphi_k^0|1\rangle \quad (IV. 17)$$

Le terme correctif d'ordre 1 en  $\lambda$  donné par l'équation (IV. 11) est:

$$[H_0 - E_n^0]|1\rangle + [V - E_n^1]|0\rangle = 0$$

Projetons cette équation sur le ket  $|\varphi_k^0\rangle$  pour  $k \neq n$ :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k^0|[H_0 - E_n^0]|1\rangle + \langle \varphi_k^0|V|\varphi_n^0\rangle - E_n^1\langle \varphi_k^0|\varphi_n^0\rangle &= 0 \Rightarrow [E_k^0 - E_n^0]\langle \varphi_k^0|1\rangle = -\langle \varphi_k^0|V|\varphi_n^0\rangle \\ \Rightarrow \langle \varphi_k^0|1\rangle &= \frac{\langle \varphi_k^0|V|\varphi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} = C_k \end{aligned} \quad (IV. 18)$$

D'où, la correction au premier ordre du vecteur d'état:

$$|1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k^0|V|\varphi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\varphi_k^0\rangle \quad (IV. 19)$$

Ainsi, au premier ordre de la perturbation, le vecteur d'état est donné par:

$$|\psi_n\rangle \approx |0\rangle + \lambda|1\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k^0|W|\varphi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\varphi_k^0\rangle \quad (IV. 20)$$

Si le niveau d'énergie  $E_k^0$  est dégénéré avec un degré de dégénérescence  $g_k$ , alors:

$$|\psi_n\rangle \approx |0\rangle + \lambda|1\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{i=1}^{g_k} \frac{\langle \varphi_{k,i}^0|W|\varphi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\varphi_{k,i}^0\rangle \quad (IV. 21)$$

La correction au premier ordre du vecteur d'état est une superposition linéaire de tous les états non perturbés autre que  $|\varphi_n^0\rangle$ : on dit que la perturbation entraîne une contamination de l'état  $|\varphi_n^0\rangle$  par les autres états propres de  $H_0$

#### IV.1.2.4. Correction au deuxième ordre de l'énergie: $E_n^0$

Le terme correctif d'ordre 2 en  $\lambda$  donné par l'équation (IV. 12) est:

$$H_0|2\rangle + V|1\rangle = E_n^0|2\rangle + E_n^1|1\rangle + E_n^2|0\rangle$$

la projection de cette équation sur le ket  $|0\rangle$  donne:

$$\langle 0|H_0|2\rangle + \langle 0|V|1\rangle = E_n^0\langle 0|2\rangle + E_n^1\langle 0|1\rangle + E_n^2\langle 0|0\rangle \Rightarrow E_n^2 = \langle 0|V|1\rangle$$

Du moment:

$$H_0|0\rangle = E_n^0|0\rangle \Rightarrow \langle 0|H_0|2\rangle = E_n^0\langle 0|2\rangle = 0 \quad (IV. 22)$$

D'où la correction  $E_n^2$  au deuxième ordre de l'énergie est:

$$E_n^2 = \langle 0|V|1\rangle = \langle \varphi_n^0|V|1\rangle \quad (IV. 23)$$

Avec, le ket  $|1\rangle$  donné par l'équation (IV. 19), alors:

$$E_n^2 = \langle \varphi_n^0|V|1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k^0|V|\varphi_n^0\rangle \langle \varphi_k^0|V|\varphi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0}$$

par la suite la correction  $E_n^2$  au deuxième ordre à l'énergie est:

$$E_n^2 = \langle \varphi_n^0|V|1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k^0|V|\varphi_n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (IV. 24)$$

ainsi, au deuxième ordre de perturbation, la valeur propre de l'hamiltonien  $H$  est:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 = E_n^0 + \langle \varphi_n^0|W|\varphi_n^0\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k^0|W|\varphi_n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (IV. 25)$$

En résumé, pour un niveau d'énergie non dégénéré, la perturbation a pour effet de déplacer ce niveau d'une quantité qui dépend de l'ordre de correction.

#### IV.1.3. Perturbation d'un niveau dégénéré.

Supposons maintenant que le niveau d'énergie  $E_n^0$  est  $g_n$  fois dégénéré:

$$H_0|\varphi_{n,i}^0\rangle = E_n^0|\varphi_{n,i}^0\rangle, i = 1, 2, \dots, g_n \quad (IV. 26)$$

soit  $\mathbb{E}_n^0 = \{|\varphi_{n,1}^0\rangle, |\varphi_{n,2}^0\rangle, \dots, |\varphi_{n,g_n}^0\rangle\}$  le sous-espace propre de  $H_0$  correspondant à cette valeur propre.

Pour calculer les valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien  $H$ , on se limitera au premier ordre de la perturbation pour les énergies, et à l'ordre zéro pour les vecteurs propres.

Soit le ket  $|\psi_n^0\rangle \equiv |0\rangle$  qui s'écrit comme une combinaison linéaire des vecteurs  $|\varphi_{n,i}^0\rangle \equiv |0_i\rangle$ :

$$|\psi_n^0\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_i^0 |\varphi_{n,i}^0\rangle \Rightarrow |0\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_i^0 |0_i\rangle \Rightarrow \langle C_i^0|0\rangle \quad (IV. 27)$$

$|\psi_n^0\rangle$  est un vecteur propre de  $H_0$  puisque les kets  $|\varphi_{n,i}^0\rangle$  le sont aussi.

#### IV.1.4. Equation séculaire:

La correction au premier ordre à l'énergie est donné par l'équation (IV. 11):

$$H_0|1\rangle + V|0\rangle = E_n^0|1\rangle + E_n^1|0\rangle$$

la projection de cette équation sur le ket  $|\varphi_{n,i}^0\rangle = |0_i\rangle$  donne:

$$\langle 0_i|H_0|1\rangle + \langle 0_i|V|0\rangle = E_n^0\langle 0_i|1\rangle + E_n^1\langle 0_i|0\rangle$$

Or:

$$H_0|0_i\rangle = E_n^0|0_i\rangle \Rightarrow \langle 0_i|H_0|1\rangle = E_n^0\langle 0_i|1\rangle = 0$$

Par conséquent:

$$\begin{aligned}
\langle 0_i | V | 0 \rangle &= E_n^1 \langle 0_i | 0 \rangle \Rightarrow \langle 0_i | (V - E_n^1) | 0 \rangle = 0 \Rightarrow \langle 0_i | (V - E_n^1) \sum_{k=1}^{g_n} C_k^0 | 0_k \rangle \\
&\Rightarrow \sum_{k=1}^{g_n} (\langle 0_i | V | 0_k \rangle - E_n^1 \langle 0_i | 0_k \rangle) C_k^0 = 0 \\
&\Rightarrow \sum_{k=1}^{g_n} (\langle 0_i | V | 0_k \rangle - E_n^1 \delta_{i,k}) C_k^0 = 0 \quad (IV.28)
\end{aligned}$$

la multiplication de tous les termes de l'équation (IV.28) par  $\lambda$  et posons  $\langle 0_i | W | 0_k \rangle = W_{ik}$ , on obtient le système suivant:

$$\sum_{k=1}^{g_n} (W_{ik} - \lambda E_n^1 \delta_{i,k}) C_k^0 = 0 \quad (IV.29)$$

Ce système de  $g_n$  équation dont les inconnus sont les coefficients  $C_k^0$ , possède des solutions non nulles si le déterminant est non nul:

$$|W_{ik} - \lambda E_n^1 \delta_{i,k}| = 0 \quad (IV.30)$$

L'équation (IV.30) est appelée équation séculaire.

#### IV.1.5. Correction au premier ordre de l'énergie:

Les racines de l'équation séculaire donnent les valeurs propres de la matrice de perturbation dans le sous-espace  $\mathbb{E}_n^0$ . Ces valeurs propres représentent les corrections de premier ordre à l'énergie. Il en résulte une levée totalement ou partiellement de la dégénérescence du niveau  $E_n^0$

#### IV.1.6. Correction d'ordre zéro au vecteur propre:

Les vecteurs propres associés à chaque valeurs propre de la matrice de perturbation déterminés, et en calculant les coefficients  $C_k^0$  à partie du système (IV.29), représentent les corrections à l'ordre zéro du vecteur propre du niveau  $E_n^0$ .

#### IV.1.7. Conclusion

La méthode de calcul des perturbations d'un niveau dégénéré consiste alors a suivre les étapes suivantes:

- écrire la matrice  $W^n$  de la perturbation  $W$  à l'intérieur du sous-espace  $\mathbb{E}_n^0 = \{|\varphi_{n,1}^0\rangle, |\varphi_{n,2}^0\rangle, \dots, |\varphi_{n,g_n}^0\rangle\}$ , représentée par ses éléments de matrice  $W_{ik} = \langle \varphi_{n,i}^0 | W | \varphi_{n,k}^0 \rangle$ .
- diagonaliser la matrice  $W^n$  à l'intérieur de sous-espace  $\mathbb{E}_n^0$ . Soient  $\varepsilon_n^j$ , ( $j = 1, 2, \dots, f_n$ ) les diverses valeurs propres de  $W^n$  et  $|\varphi_n^j\rangle$  les vecteurs propres associés. Comme  $W$  est hermétique, ces valeurs propres sont toutes réelles, et la somme de leurs degrés de dégénérescence est égale  $g_n$  (on a  $f_n \leq g_n$ ).
- chaque valeur propre  $\varepsilon_n^j$  introduit une correction différente à l'énergie. Donc, sous l'effet de la perturbation, le niveau dégénéré se scinde, au premier ordre, en  $f_n$  sous-niveaux distincts, dont les énergies sont:

$$E_{n,j} = E_n^0 + \varepsilon_n^j, \quad j = 1, 2, \dots, f_n \leq g_n \quad (IV.31) \quad (16)$$

## IV.2. Exercices

### Exercice 1

I-Considérons maintenant un problème tridimensionnel. Dans une base orthonormée donnée, l'hamiltonien est représenté par la matrice

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$$

Ici  $H = H_0 + W$  et  $C$  est une constante,  $C \ll 1$

- (a) Trouvez les valeurs propres exactes de  $H$ .  
 (b) Utilisez la perturbation du second ordre pour déterminer les valeurs propres,  
 (c) Comparez les résultats des parties (a) et B).

II- refaire l'exercice pour:

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$$

**Solution:**

(a) les valeurs propres exactes de  $H$ .

$$H = \begin{pmatrix} 1 & C & 0 \\ C & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -2 + C \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de  $H$  sont les racines de l'équation  $\det[H - \lambda I] = 0$ ,

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & C & 0 \\ C & 3 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & -2 + C - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (-2 + C - \lambda) \begin{vmatrix} 1 - \lambda & C \\ C & 3 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(-2 + C - \lambda)(\lambda^2 - 4\lambda + 3 + C^2) = 0$$

Donc:

$$\lambda = 2 + \sqrt{1 + C^2}$$

$$\lambda = 2 - \sqrt{1 + C^2}$$

$$\lambda = C - 2$$

(b) les valeurs propres en utilisant la perturbation du second ordre,

La correction de second ordre de l'énergie peut s'écrire

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 = E_n^0 + \langle \varphi_n^0 | W | \varphi_n^0 \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}$$

où les vecteurs  $|\varphi_n^0\rangle$  sont les vecteurs propres de  $H_0$  qui sont:

$$|\varphi_1^0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_2^0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_3^0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

correspondant aux valeurs propres de  $H_0$   $E_1^0 = 1$ ,  $E_2^0 = -3$  et  $E_3^0 = -2$  respectivement.

La correction de premier ordre

$$E_1^1 = \langle \varphi_1^0 | W | \varphi_1^0 \rangle = (1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

De même méthode, on trouve:

$$E_2^1 = \langle \varphi_2^0 | W | \varphi_2^0 \rangle = 0, \quad E_3^1 = \langle \varphi_3^0 | W | \varphi_3^0 \rangle = C$$

La correction de deuxième ordre

$$E_1^2 = \sum_{k \neq 1} \frac{|\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_1^0 \rangle|^2}{E_1^0 - E_k^0} = \frac{|\langle \varphi_2^0 | W | \varphi_1^0 \rangle|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \frac{|\langle \varphi_3^0 | W | \varphi_1^0 \rangle|^2}{E_1^0 - E_3^0}$$

$$\langle \varphi_2^0 | W | \varphi_1^0 \rangle = (0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = C$$

$$\langle \varphi_3^0 | W | \varphi_1^0 \rangle = (0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$E_1^2 = \frac{C^2}{1 - 3} + \frac{0}{1 - (-2)} = -\frac{C^2}{2}$$

$$E_1 = E_1^0 + E_1^1 + E_1^2 = 1 + 0 + \left(-\frac{C^2}{2}\right) = 1 - \frac{C^2}{2}$$

$$E_2^2 = \sum_{k \neq 2} \frac{|\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_2^0 \rangle|^2}{E_2^0 - E_k^0} = \frac{|\langle \varphi_1^0 | W | \varphi_2^0 \rangle|^2}{E_2^0 - E_1^0} + \frac{|\langle \varphi_3^0 | W | \varphi_2^0 \rangle|^2}{E_2^0 - E_3^0}$$

$$\langle \varphi_1^0 | W | \varphi_2^0 \rangle = C$$

$$\langle \varphi_3^0 | W | \varphi_2^0 \rangle = 0$$

$$E_2^2 = \frac{C^2}{3 - 1} + \frac{0}{3 - (-2)} = \frac{C^2}{2}$$

$$E_2 = E_2^0 + E_2^1 + E_2^2 = 3 + 0 + \left(\frac{C^2}{2}\right) = 3 + \frac{C^2}{2}$$

$$E_3^2 = \sum_{k \neq 3} \frac{|\langle \varphi_k^0 | W | \varphi_3^0 \rangle|^2}{E_3^0 - E_k^0} = \frac{|\langle \varphi_1^0 | W | \varphi_3^0 \rangle|^2}{E_3^0 - E_1^0} + \frac{|\langle \varphi_2^0 | W | \varphi_3^0 \rangle|^2}{E_3^0 - E_2^0}$$

$$\langle \varphi_1^0 | W | \varphi_3^0 \rangle = 0$$

$$\langle \varphi_2^0 | W | \varphi_3^0 \rangle = 0$$

$$E_3^2 = \frac{0}{-2 - 1} + \frac{0}{-2 - 3} = 0$$

$$E_3 = E_3^0 + E_3^1 + E_3^2 = -2 + C + 0 = C - 2$$

(c) Comparaison entre les résultats des parties (a) et B).

Le valeurs exactes	Le valeurs approchées
$E_1 = \lambda = 2 - \sqrt{1 + C^2}$	$E_1 \approx 1 - \frac{C^2}{2}$
$E_2 = \lambda = 2 + \sqrt{1 + C^2}$	$E_2 \approx 3 + \frac{C^2}{2}$
$E_3 = \lambda = C - 2$	$E_3 \approx C - 2$

Nous développons  $2 \pm \sqrt{1 + C^2}$  dans une série binomiale :

$$2 \pm \sqrt{1 + C^2} = 2 \pm \left(1 + \frac{C^2}{2} + \dots\right) \quad C^2 \ll 1$$

Cela donne le même résultat aux corrections du second ordre  $E_1 \approx 1 - \frac{C^2}{2}$  et  $E_2 \approx 3 + \frac{C^2}{2}$

II-

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} 1 & C & 0 \\ C & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 + C \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de  $H$  sont les racines de l'équation  $\det[H - \lambda I] = 0$ ,

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & C & 0 \\ C & 3 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 3 + C - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (3 + C - \lambda) \begin{vmatrix} 1 - \lambda & C \\ C & 3 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(-2 + C - \lambda)(\lambda^2 - 4\lambda + 3 + C^2) = 0$$

Donc:

$$\lambda = 2 - \sqrt{1 + C^2}$$

$$\lambda = 2 + \sqrt{1 + C^2}$$

$$\lambda = C + 3$$

où les vecteurs  $|\varphi_n^0\rangle$  sont les vecteurs propres de  $H_0$  qui sont:

$$|\varphi_1^0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_{2,1}^0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\varphi_{2,2}^0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

correspondant aux valeurs propres de  $H_0$   $E_1^0 = 1$ ,  $E_2^0 = 3$  dégénérée deux fois respectivement

- écrivons la matrice  $W^n$  de la perturbation  $W$  à l'intérieur du sous-espace  $\mathbb{E}_2^0 = \{|\varphi_{2,1}^0\rangle, |\varphi_{2,2}^0\rangle\}$  à deux dimension

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2,1}^0 | W | \varphi_{2,1}^0 \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_{2,1}^0 | W | \varphi_{2,2}^0 \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_{2,2}^0 | W | \varphi_{2,1}^0 \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_{2,2}^0 | W | \varphi_{2,2}^0 \rangle &= c \\ W^2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & C \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- diagonalisons la matrice  $W^2$  à l'intérieur de sous-espace  $\mathbb{E}_2^0$ .

Les valeurs propres de  $W^2$  sont les racines de l'équation  $\det[W^2 - \lambda I] = 0$ ,

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 0 \\ 0 & C - \lambda \end{vmatrix} = -\lambda(C - \lambda) = 0, E_2^1 = \lambda = 0 \text{ ou } E_2^2 = \lambda = C$$

le niveau  $E_2^0 = -3$  dégénéré de fois, se scinde, au premier ordre, en 2 sous-niveaux distincts, dont les énergies sont:

$$\begin{aligned} E_{2,1} &= E_2^0 + E_2^1 = 3 \\ E_{2,2} &= E_2^0 + E_2^2 = 3 + C \end{aligned}$$

(c) Comparaison entre les résultats des parties (a) et B).

Le valeurs exactes	Le valeurs approchées
$E_1 = \lambda = 2 - \sqrt{1 + C^2}$	$E_1 \approx 1 - \frac{C^2}{2}$
$E_2 = \lambda = 2 + \sqrt{1 + C^2}$	$E_2 \approx 3$
$E_3 = \lambda = C + 3$	$E_3 \approx C + 3$

L'effet de  $W$  est de lever la dégénérescence.

### Exercice 2

Considérons un atome d'hydrogène placé dans un champ électrique statique uniforme ? qui pointe le long de la direction z. Le terme qui correspond à cette interaction dans l'hamiltonien est

$$W = eEz$$

Notons que pour les champs électriques typiquement produits en laboratoire, la condition  $W \ll H$  est satisfaite. L'apparition de la perturbation levée la dégénérescence de certains des états d'hydrogène. Ce phénomène s'appelle l'effet **Stark**. Calculez l'effet Stark pour  $n = 2$  dans un atome d'hydrogène.

remarque: notons que la perturbation n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre des états de parité opposée ;  $\langle n, l', m' | W | n, l, m \rangle \neq 0$  si  $m' = m$  et  $l \neq l'$

### Solution

Nous allons négliger le spin puisque ce degré de liberté n'aura pas d'incidence sur la discussion qui suit. Notons aussi que le champ électrique appliqué peut toujours, en pratique, être considéré comme une perturbation, car il est très faible en comparaison du champ interne à l'atome.

#### Niveau n=2

Le niveau  $n = 2$  d'énergie  $E_2^0 = -\frac{13.6}{4} = -3.4$  eV est dégénéré 4 fois, il comporte 4 états  $|n, l, m\rangle$ ,  $|\varphi_{2,1}^0\rangle = |2,0,0\rangle = \psi_{200}(r, \theta, \varphi)$ ,  $|\varphi_{2,2}^0\rangle = |2,1,1\rangle = \psi_{211}(r, \theta, \varphi)$ ,  $|\varphi_{2,3}^0\rangle = |2,1,0\rangle = \psi_{210}(r, \theta, \varphi)$ ,  $|\varphi_{2,4}^0\rangle = |2,1,-1\rangle = \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)$

- écrivons la matrice  $W^n$  de la perturbation  $W$  à l'intérieur du sous-espace  $\mathbb{E}_2^0 = \{|2,0,0\rangle, |2,1,1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,-1\rangle\}$  à quatre dimension

Avant de calculer explicitement les éléments de matrice de la perturbation, notons que la perturbation n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre des états de parité opposée;

$$\langle n, l', m' | W | n, l, m \rangle \neq 0 \text{ si } m' = m \text{ et } l \neq l'$$

Par conséquent,

Tous les éléments de la matrice sont nuls sauf:

$$\begin{aligned} \langle 2,0,0|W|2,1,0\rangle &\neq 0 \text{ et } \langle 2,1,0|W|2,0,0\rangle \neq 0 \\ |2,0,0\rangle &= \psi_{200}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/(2a_0)} \\ |2,1,0\rangle &= \psi_{210}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4a_0\sqrt{2\pi a_0^3}} r \cos(\theta) e^{-r/(2a_0)} \\ \langle 2,0,0|W|2,1,0\rangle &= \langle 2,0,0|eEz|2,1,0\rangle = eE \langle 2,0,0|r \cos(\theta)|2,1,0\rangle \\ &= eE \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \psi_{200}^*(r, \theta, \varphi) (r \cos(\theta)) \psi_{210}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi dr \\ &= \frac{2\pi eE}{32\pi a_0^4} \int_0^\infty r^2 e^{-r/a_0} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) dr \int_{-1}^1 d(\cos(\theta)) \cos^2(\theta) d\theta \\ &= \frac{eE a_0}{24} \int_0^\infty x^4 e^{-x} (2-x) dx = -3eE a_0 \end{aligned}$$

Donc:

$$\langle 2,0,0|W|2,1,0\rangle = -3eE a_0$$

De même méthode, on trouve:

$$\langle 2,1,0|W|2,0,0\rangle = -3eE a_0$$

$$W^2 = \begin{pmatrix} 0 & -3eE a_0 & 0 & 0 \\ -3eE a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- diagonalisons la matrice  $W^2$  à l'intérieur de sous-espace  $\mathbb{E}_2^0$ .

Les valeurs propres de  $W^2$  sont les racines de l'équation  $\det[W^2 - \lambda I] = 0$ ,

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -3eE a_0 \\ -3eE a_0 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (3eE a_0)^2 = 0, \lambda = 3eE a_0 \text{ ou } E_2^2 = -3eE a_0$$

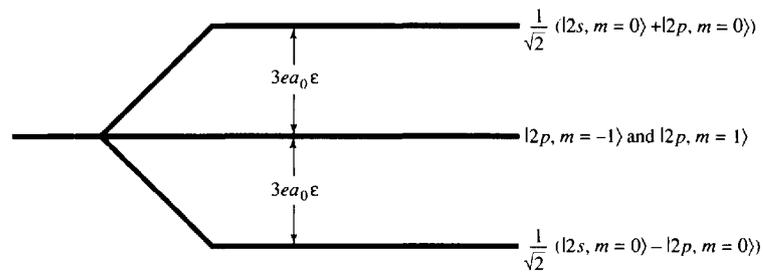
Les valeurs propres avec ses vecteurs propres:

$$\begin{cases} E_2^1 = 3eE a_0 \rightarrow |\varphi_2^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2,0,0\rangle + |2,1,0\rangle) \\ E_2^2 = -3eE a_0 \rightarrow |\varphi_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2,0,0\rangle - |2,1,0\rangle) \\ E_2^3 = 0 \rightarrow |\varphi_2^3\rangle = |2,1,1\rangle \\ E_2^4 = 0 \rightarrow |\varphi_2^4\rangle = |2,1,-1\rangle \end{cases}$$

Après la correction au premier ordre, on trouve:

$$\begin{cases} E_{2,1} = E_2^0 + E_2^1 = -3.4 + 3eE a_0 \rightarrow |\varphi_2^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2,0,0\rangle + |2,1,0\rangle) \\ E_{2,2} = E_2^0 + E_2^2 = -3.4 - 3eE a_0 \rightarrow |\varphi_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2,0,0\rangle - |2,1,0\rangle) \\ E_{2,3} = E_2^0 + E_2^3 = -3.4 + 0 \rightarrow |\varphi_2^3\rangle = |2,1,1\rangle \\ E_{2,3} = E_2^0 + E_2^4 = -3.4 + 0 \rightarrow |\varphi_2^4\rangle = |2,1,1\rangle \end{cases}$$

Donc seules les énergies des deux premiers états seront affectées par la perturbation, au premier ordre. Le changement d'énergie  $\Delta E$  sera linéaire en champ électrique.



### Exercice 3

Considérons une particule de masse  $m$  dans un puits de potentiel infini unidimensionnel de largeur  $a$

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

La particule est soumise à une perturbation de la forme

$$W(x) = a\omega_0\delta(x - a/2)$$

où  $a$  est une constante réelle de dimension énergétique, Calculez les corrections du niveau d'énergie de la particule au premier ordre en fonction de  $\omega_0$ .

### Solution

Pour le système non perturbé, les valeurs propres et les fonctions propres d'énergie sont données par:

$$\psi_n^0(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right), E_n^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}$$

Les corrections du premier ordre des valeurs propres d'énergie sont données par:

$$\begin{aligned} E_n^1 &= \langle \psi_n^0 | W | \psi_n^0 \rangle = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right) (a\omega_0\delta(x - a/2)) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right) dx \\ &= 2\omega_0 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \delta(x - a/2) dx = 2\omega_0 \sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) \end{aligned}$$

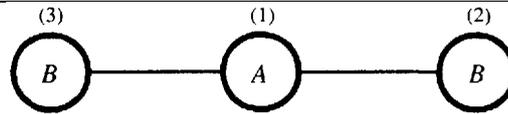
$$E_n^1 = \begin{cases} 2\omega_0 & n \text{ impair} \\ 0 & n \text{ pair} \end{cases}$$

L'énergie de particule est:

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} + (1 - (-1)^n)\omega_0$$

### Exercice 4

Considérons une molécule plane constituée de trois atomes : un atome de type A et les deux autres atomes sont de type B ; voir Figure ci-dessous. Un électron dans la molécule peut se trouver au voisinage de chaque atome. Si l'électron est proche de l'atome A, son énergie est  $E_1^0$  ; s'il est proche de l'un des atomes B, son énergie est  $E_2^0$ , où  $(E_1^0 < E_2^0)$ .



1- En première approximation, l'électron ne peut pas transiter d'un atome à l'autre. En utilisant la base  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$  formée par les kets propres de l'Hamiltonien  $H_0$ , écrivez la matrice de l'Hamiltonien  $H_0$  pour cette approximation,

2- Pour le cas où un électron peut transiter d'un atome B à l'atome A et vice-versa, mais ne pouvant transiter d'un B à un autre B, on note  $a$  l'énergie associée au transition de l'électron de l'atome A à un atome B,  $a \ll E_1^0$ . Écrivez la matrice  $W$  de la perturbation dans ce cas,

3- En utilisant la théorie des perturbations, calculez la correction du second ordre à l'énergie de l'état  $|1\rangle$  et la correction du premier ordre aux états  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$ .

4- Trouvez les valeurs propres exactes de  $H = H_0 + W$ . Montrer que lorsqu'un  $a \ll E_1^0$ , on obtient le résultat de la partie 3.

### Solution

1-soit:

$$H_0|1\rangle = E_1^0|1\rangle, H_0|2\rangle = E_2^0|2\rangle, H_0|3\rangle = E_2^0|3\rangle$$

l'énergie  $E_2$  est dégénérée deux fois:

la matrice de  $H_0$  dans la base  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$  formée par ses vecteurs propres est:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

2- La perturbation  $W$  représente les transitions entre l'état  $|1\rangle$  et chacun des états  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$ :

$$\langle 1|W|2\rangle = \langle 2|W|1\rangle = a \text{ et } \langle 1|W|3\rangle = \langle 3|W|1\rangle = a$$

les autres éléments sont nuls, alors la matrice de  $W$  est:

$$W = \begin{pmatrix} 0 & a & a \\ a & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

3-la correction au deuxième ordre de  $E_1^0$

$$E_1 = E_1^0 + \langle 1|W|1\rangle + \sum_{k \neq 1}^3 \frac{|\langle k|W|1\rangle|^2}{E_1^0 - E_k^0}$$

$$E_1 = E_1^0 + 0 + \frac{|\langle 2|W|1\rangle|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \frac{|\langle 3|W|1\rangle|^2}{E_1^0 - E_2^0} = E_1^0 + \frac{2a^2}{E_1^0 - E_2^0}$$

-la correction au premier ordre de  $|1\rangle$

$$|\psi_1\rangle = |1\rangle + \sum_{k \neq 1}^3 \frac{|\langle k|W|1\rangle|^2}{E_1^0 - E_k^0} |k\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = |1\rangle + \frac{|\langle 2|W|1\rangle|^2}{E_1^0 - E_2^0} |2\rangle + \frac{|\langle 3|W|1\rangle|^2}{E_1^0 - E_2^0} |3\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = |1\rangle + \frac{a^2}{E_1^0 - E_2^0} |2\rangle + \frac{a^2}{E_1^0 - E_2^0} |3\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ a^2 \\ \frac{a^2}{E_1^0 - E_2^0} \\ a^2 \\ \frac{a^2}{E_1^0 - E_2^0} \end{pmatrix}$$

Le niveau d'énergie  $E_2^0$ , est doublement dégénéré, nous devons donc utiliser la théorie des perturbations pour un état dégénéré. Puisque les éléments de matrice de  $W$  entre les états  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$  sont nuls, l'équation séculaire est:

$$\begin{vmatrix} 0 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

et donc  $\lambda = 0$ , et la correction du premier ordre au niveau d'énergie  $E_2^0$  est nulle :

$$E_2^1 = E_2^0 \text{ et } E_3^0 = E_2^0$$

On voit qu'au premier ordre la dégénérescence n'est pas levée.

4-L'hamiltonien total est

$$H = H_0 + W = \begin{pmatrix} E_1^0 & a & a \\ a & E_2^0 & 0 \\ a & 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

Pour trouver les énergies propres de  $H$ , il faut résoudre l'équation  $\det[H - \lambda I] = 0$ . Un calcul explicite donne:

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - \lambda & a & a \\ a & E_2^0 - \lambda & 0 \\ a & 0 & E_2^0 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_1^0 - \lambda)(E_2^0 - \lambda)^2 - a^2(E_2^0 - \lambda) - a^2(E_2^0 - \lambda) = 0$$

$$(E_2^0 - \lambda)[(E_1^0 - \lambda)(E_2^0 - \lambda) - 2a^2] = 0$$

$$(E_2^0 - \lambda)[\lambda^2 - \lambda(E_1^0 + E_2^0) + E_1^0 E_2^0 - 2a^2] = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( E_1^0 + E_2^0 \pm \sqrt{(E_1^0 - E_2^0)^2 + 8a^2} \right) \text{ et } \lambda_3 = E_2^0$$

On voit que la dégénérescence du niveau  $E_2^0$  n'est pas totalement levé par la perturbation, mais il est partiellement levé .

si  $a \ll E_1^0$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( E_1^0 + E_2^0 \pm (E_1^0 - E_2^0) \sqrt{1 + \frac{8a}{(E_1^0 - E_2^0)^2}} \right)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( E_1^0 + E_2^0 \pm (E_1^0 - E_2^0) \left( 1 + \frac{4a}{(E_1^0 - E_2^0)^2} \right) \right)$$

$$\lambda_1 = E_1^0 + \frac{2a}{E_1^0 - E_2^0}$$

$$\lambda_2 = E_2^0 - \frac{2a}{E_1^0 - E_2^0}$$

Ceci est en accord avec la correction de second ordre pour l'énergie  $E_1^0$ .

## Bibliographie

- C. Cohen Tannoudji, B. diu, et F. Laloe. Mécanique quantique Tome I et II, Edition. Hermann, Paris (1973)
- David Sénéchal, mécanique quantique II, université de sherbrook, 2018.
- N. Zettili, Quantum Mechanics: Concepts and applications, Edition Wiley United Kingdom (2009).
- Voav Peleg, Reuven Pnini, Elyahu Zaarur, theory and problems of quantum mechanics, Schaum's Outline Series Mcgraw-Hill, United States of America, 1998.
- Y. Ayant, E. Belorizky, Mécanique quantique : Cours et exercices corrigés, 3<sup>ème</sup> Edition. Dunod (2000).