

Chapter 1

L'atome

1.1 Le moment cinétique

1.1.1 Définition, relations de commutation

Convention : Dans tout ce chapitre, les vecteurs seront notés en **gras** et les opérateurs avec des chapeaux.

En partant de la définition classique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ pour une particule, on obtient la version quantique avec la magie des chapeaux :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (1.1)$$

Alors avec les relations de commutation sur $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$, on trouve :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad , \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (1.2)$$

Qu'on peut également synthétiser en :

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}} \quad (1.3)$$

C'est cette relation de commutation qu'on prendra comme définition d'un opérateur de moment cinétique, y compris quand $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ n'existent pas (coucou le spin).

Pour généraliser, on écrira $\hat{\mathbf{J}}$ pour un moment cinétique quelconque

1.1.2 Valeurs propres

On définit $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$. \hat{J}^2 commute avec chacune des composantes de $\hat{\mathbf{J}}$:

$$[\hat{J}^2, \hat{\mathbf{J}}] = 0 \quad (1.4)$$

(Composantes qui ne commutent pas entre elles, cf avant).

On va alors former un ECOC à partir de \hat{J}^2 et d'une des trois composante qui sera par convention \hat{J}_z , c'est à dire que l'état du moment cinétique sera entièrement défini par la velur des deux nombres quantiques j et m sans dimension tels que :

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad (1.5)$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \quad (1.6)$$

j est forcément positif car \hat{J}^2 est défini positif, et tu trouves que tu ne peux avoir que des valeurs demi-entières et que $-j \leq m \leq j$ par l'application répétée de \hat{L}_\pm défini par :

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (1.7)$$

Et qui vérifie :

$$\hat{L}_\pm |j, m\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle \quad (1.8)$$

1.1.3 Moment cinétique orbital et harmoniques sphériques

On va maintenant s'intéresser à une particule ponctuelle qui a un moment cinétique classique. On peut donc bien écrire ici $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$

On se placera dans les coordonnées polaires habituelles (r, θ, ϕ) avec l'axe z comme axe polaire, $0 \leq \theta \leq \pi$ la colatitude en bon français et $0 \leq \phi \leq 2\pi$ l'angle azimutal.

Avec ces notations, en se rappelant que $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ lorsqu'on raisonne en fonction d'onde, on trouve en coordonnées polaires :

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{d}{d\phi} \quad (1.9)$$

Ce qui veut dire que les orbitales, c'est à dire les fonctions d'onde des états propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z , vérifient :

$$\hat{L}_z \psi_{lm}(r, \theta, \phi) = -i\hbar \frac{d}{d\phi} \psi_{lm}(r, \theta, \phi) = \hbar m \psi_{lm}(r, \theta, \phi) \quad (1.10)$$

D'où :

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = \varphi(r, \theta) e^{im\phi} \quad (1.11)$$

Puisqu'une rotation de ϕ de 2π doit donner la même fonction d'onde (? pourquoi c'est pas vrai sur la sphère de Bloch, parce que ce n'est pas l'espace physique ?), on en déduit que **m et don l sont nécessairement entiers**

C'est également vrai pour \hat{L}^2 mais sa formule est plus dégueu :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d}{d\phi} \right) \quad (1.12)$$

En faite c'est la partie angulaire du laplacien sphérique :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (1.13)$$

On constate également que \hat{L}^2 et \hat{L}_z n'agissent pas sur la partie radiale de l'orbitale, on va donc décomposer l'orbitale en sa partie radiale et sphérique :

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.14)$$

Où les Y_{lm} sont les **Harmoniques sphériques**, c'est à dire les fonction propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z normalisées à 1.

On remarque que L_z n'agit pas sur la partie radiale de ψ_{lm} , d'où le fait que R_l ne dépendent pas de m

1.1.4 Lien avec le moment magnétique

Toute particule chargée avec un moment cinétique (orbital ou non) dispose également d'un moment magnétique.

Pour rappel, l'interaction d'un moment magnétique avec un champ s'écrit :

$$W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} \quad (1.15)$$

$$\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \quad (1.16)$$

Pour un moment cinétique orbital

Analogie classique : tu as une spire de courant formée par ta particule et son mouvement (circulaire ici mais je crois que c'est général) :

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = m_q r v \boldsymbol{u} \quad (1.17)$$

$$\boldsymbol{\mu} = I S \boldsymbol{u} = \frac{qv}{2\pi r} \pi r^2 \boldsymbol{u} = \frac{q}{2} v r \boldsymbol{u} \quad (1.18)$$

D'où :

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_0 \boldsymbol{L} \quad \text{avec} \quad \gamma_0 = \frac{q}{2m_q} \quad (1.19)$$

note : q est algébrique, dans le cas de l'électron $q = -e$

γ_0 est appelé le **rapport gyromagnétique** de ta particule.

On définit également le **magnéton de Bohr** comme le quanta de moment magnétique (du au mouvement orbital) pour l'électron :

$$\mu_B = \gamma_0 \hbar = -\frac{q\hbar}{2m_e} \quad (1.20)$$

Pour un moment cinétique intrinsèque

De la même façon, on postule (je crois pas qu'il y ait de preuve, si ce n'est expérimentale) que les moments cinétiques intrinsèques sont proportionnels à un moment magnétique.

On doit quand même introduire un facteur sans dimension supplémentaire par rapport au moment cinétique orbital : le **facteur de Landé** g :

$$\boldsymbol{\mu}_s = g \frac{q}{2m_q} \boldsymbol{J} \quad (1.21)$$

Les valeurs numériques de g sont :

$$\text{electron} \approx -2.00$$

$$\text{proton} \approx +5.59$$

$$\text{neutron} \approx -3.83$$

1.1.5 Composition de moments cinétiques

Ça peut concerner deux particules en interaction ou un moment orbital et un moment intrinsèque. On va donc considérer deux moments : $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ et $\hat{\boldsymbol{J}}_2$

Dans la base découplée, ton système est donc décrit par les 4 nombres quantiques naturels : $|j_1, m_{j_1}, j_2, m_{j_2}\rangle$.

(je sais c'est écrit petit, mais c'est ces vicieux de la physique des particules).
 Dans tous les cas tu constates que \hat{J}_1^2 et \hat{J}_2^2 sont présents dans les deux bases donc tu n'as que 2 nombres quantiques à changer.

1.1.6 Lois de conservations

Pour la projection c'est très clair, vu que $m = m_1 + m_2$. Le moment total c'est plus compliqué vu qu'il y a la conservation de l'énergie qui s'en mêle.

1.2 Nombres quantiques d'un état atomique

Dans toute cette partie on s'intéresse à l'atome d'hydrogène. Ça se généralise assez bien aux alcalins mais tout le reste c'est plus compliqué.

1.2.1 Hamiltonien

Dans l'absolu c'est le problème à deux corps, que tu sépare en une partie avec les coordonnées du centre de masse, et une partie avec les coordonnées relatives. Dans la pratique on va considérer l'électron dans un potentiel central généré par le proton immobile dans le référentiel du labo, parce qu'il y a un rapport 2000 entre les masses. De toute façon les calculs sont identiques.

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (1.22)$$

On s'intéresse aux solutions stables, donc ESIT :

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) + V(r)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

Avec la définition du laplacien sphérique en fonction de \hat{L}^2 et la décomposition en harmonique sphérique $\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, on trouve finalement une EDO sur R_l :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right) R_l(r) = ER_l(r) \quad (1.24)$$

Remarque : C'est parce que \hat{H} , c'est à dire \hat{V} , commute avec L_z et L^2 que tu peux décomposer les solutions comme ça. Et c'est vrai ici parce que V est invariant selon θ et ϕ .

1.2.2 Solutions de l'ESIT

Bon en vrai c'est un peu chaud les solutions de l'EDO, ce qu'on peut retenir c'est que :

- Comme pour tout système lié, il y a discrétisation des $E < 0$ possibles
- Pour un l donné, il n'existe qu'une solution pour chaque valeur propre $E_{n'}$ donnée. On peut donc définir sans équivoque $|l, n'\rangle$
- La partie radiale de la fonction d'onde $R_{n'l}(r)$ a exactement n' zéros.

- L'énergie $E_{n'l}$ correspondante est

$$E_{n'l} = -\frac{E_0}{(n' + l + 1)^2} \quad (1.25)$$

Avec E_0 l'énergie du fondamental, c'est à dire l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, c'est à dire un Rydberg (techniquement les Ry c'est en cm^{-1} je crois) :

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{eV} \quad (1.26)$$

- A cause de l'expression de l'énergie, on utilise comme nombre quantique

$$n = n' + l + 1 \quad (1.27)$$

Donc maintenant l'énergie peut ne s'exprimer qu'en fonction de n , mais elle dépend quand même de l . Bref en vrai ça complique la vie plus qu'autre chose.

1.2.3 Notations spectro

Bon je t'épargne l'histoire (c'est à cause des séries de raies de l'atome d'hydrogène : sharp, principal, diffuse...) mais $3d \Rightarrow n = 3$ et $l = 2$

1.2.4 Solutions particulières

Orbitale 1s

$l = 0$ et $n' = 0$, $Y_{l,m}(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$, ta fonction est :

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}} \quad (1.28)$$

note : pour tout n' tu es dominé aux grands r par un e^{-r} .

Si on s'intéresse à la densité de présence radiale, il faut intégrer sur une sphère de rayon r , d'où :

$$\rho(r) = |\psi_{1,0,0}(\mathbf{r})|^2 4\pi r^2 = e^{-2r/a_0} \frac{r^2}{a_0^3} \quad (1.29)$$

Et on constate que $\langle r \rangle = a_0$, la distance moyenne de l'électron est bien le rayon de Bohr

Orbitale 2s

Toujours une symétrie sphérique car $l = 0$, mais cette fois ci ta fonction s'annule e change de signe en $r = a_0/2$. Tu as donc une région interdite pour ton électron.

$$\psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) \propto \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/a_0} \quad (1.30)$$

Orbitale 2p

Ici on commence les embrouilles car $l = 1$ et donc m commence à prendre des valeurs non nulles. En plus p_x et p_y c'est des c.l des états propres (ils ne sont donc pas état propre de L_z , ce qui est plutôt logique vu que c'est les états propres de L_x et L_y).

$$\psi_{pz}(\mathbf{r}) \propto Y_{1,0}(\theta, \phi) e^{-r/a_0} \propto \cos \theta e^{-r/a_0} \quad (1.31)$$

$$\psi_{px}(\mathbf{r}) \propto (Y_{1,1} + Y_{1,-1})(\theta, \phi) e^{-r/a_0} \propto \sin \theta \sin \phi e^{-r/a_0} \quad (1.32)$$

$$\psi_{py}(\mathbf{r}) \propto (Y_{1,1} - Y_{1,-1})(\theta, \phi) e^{-r/a_0} \propto \sin \theta \cos \phi e^{-r/a_0} \quad (1.33)$$