Invariance et conservation

Translation d'un vecteur $\vec{\varepsilon} = \varepsilon_x \, \vec{u}_x$

$$\psi_T\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t\right) = \psi\left(\vec{r}_1 - \vec{\varepsilon}, \vec{r}_2 - \vec{\varepsilon}, \ldots, \vec{r}_N - \vec{\varepsilon}, t\right)$$

Au premier ordre :

$$\psi_T\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t\right) = \psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t\right) - \vec{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vec{r}_1} + \ldots + \frac{\partial \psi}{\partial \vec{r}_N}\right)$$

$$= \psi - \varepsilon_x \frac{i}{\hbar}\left(\hat{p}_{x_1} + \ldots + \hat{p}_{x_N}\right)\psi \;= \boxed{\left(I - \frac{i\varepsilon_x}{\hbar}\hat{P}_x\right)\psi}$$

<u>Equation de Schrödinger</u>

$$\hat{H}\hat{U}\psi = \hat{H}\psi_T = i\hbar\frac{\partial \psi_T}{\partial t} = \hat{U}\left(i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t}\right) = \hat{U}\hat{H}\psi$$

$$\boxed{\left[\hat{H}, \hat{U}\right] = 0}$$

$\langle P_x \rangle$ est une quantité conservée

Invariance et conservation

Hamiltonien invariant par un groupe de symétrie

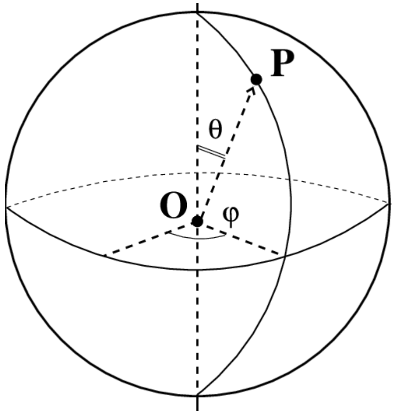
Physique classique

- Des quantités associées au groupe de symétrie sont conservées au cours de l'évolution dans le temps.

Physique quantique

- Le hamiltonien commute avec les générateurs infinitésimaux du groupe de symétrie.
- Les lois de probabilités des observables dont les opérateurs associés sont ces générateurs, sont conservées au cours de l'évolution dans le temps.
- On peut chercher les états propres du hamiltonien parmi les états propres des générateurs infinitésimaux du groupe de symétrie.

Le hamiltonien en coordonnées sphériques



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

$\hat{A}$ partie angulaire

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \psi_1(r)\ \psi_2(\theta,\varphi)$$

$$\hat{A}\,\psi_2(\theta,\varphi) = \lambda\,\psi_2(\theta,\varphi)$$

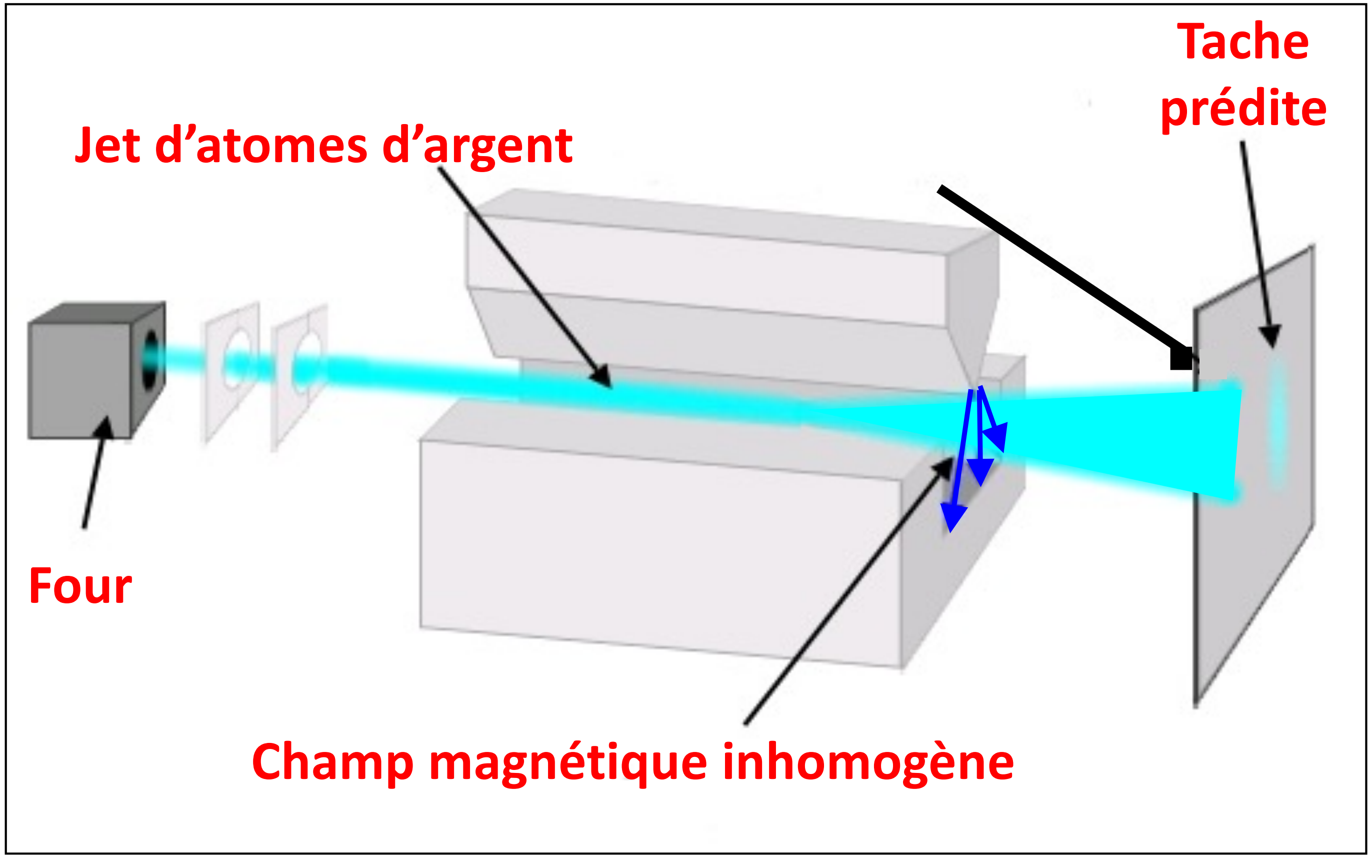
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_1}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2\lambda}{2mr^2}\,\psi_1 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\,\psi_1 = E\,\psi_1$$

Le moment cinétique en mécanique quantique

L'expérience de Stern et Gerlach (1922)

Otto Stern
(1888 - 1969)

Walter Gerlach
(1889 – 1979)



Mesure du moment magnétique des atomes

La mesure du moment cinétique en physique classique

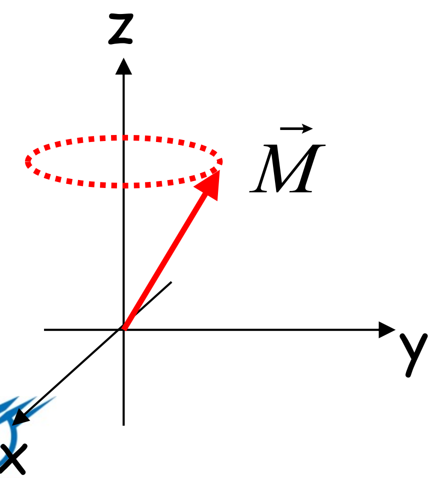
Chaque atome est un dipôle magnétique caractérisé par son moment $\vec{M}$

Energie d'un moment magnétique dans un champ magnétique : $E = -\vec{M} \cdot \vec{B}$

Mouvement de l'atome dans le champ : $\boxed{\dfrac{d\vec{p}}{dt} = -\dfrac{\partial H}{\partial \vec{r}} = \vec{\nabla}\left(\vec{M} \cdot \vec{B}\right)}$

Mouvement du moment dans le champ : $\boxed{\dfrac{d\vec{J}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{B} \quad \text{avec} \quad \vec{M} = \gamma \vec{J}}$

$$\vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d\vec{M}^2}{dt} = 0 \qquad \text{et} \qquad \vec{B} = B\,\vec{e}_z \quad \Rightarrow \quad \frac{dM_z}{dt} = 0$$



$$\frac{dp_z}{dt} = M_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

$$\boxed{\Delta z = \frac{1}{2}\frac{M_z}{m}\frac{\partial B}{\partial z} t^2}$$

La déviation donne la valeur du moment magnétique

Le magnétisme en physique quantique

Particule chargée dans un potentiel vecteur : $\boxed{\hat{H} = \dfrac{\left(\hat{\vec{p}} - q\hat{\vec{A}}\right)^2}{2m}}$

Principe de correspondance :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}} - q\hat{\vec{A}}\right)\cdot\left(\hat{\vec{p}} - q\hat{\vec{A}}\right) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{q}{2m}\left(\hat{\vec{p}}\cdot\hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}}\cdot\hat{\vec{p}}\right) + \frac{q^2}{2m}\hat{A}^2$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + i\frac{q\hbar}{2m}\left(\vec{\nabla}\cdot(\vec{A}\ .) + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right) + \frac{q^2}{2m}A^2$$

Champ magnétique uniforme dirigé suivant *Oz* : $\boxed{\vec{A} = \frac{B}{2}\begin{pmatrix}-y\\x\\0\end{pmatrix} \quad \vec{rot}\vec{A} = \begin{pmatrix}0\\0\\B\end{pmatrix}}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{qB}{2m}\hat{L}_z + \frac{q^2B^2}{8m}\left(\hat{x}^2 + \hat{y}^2\right)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{qB}{2m}\hat{L}_z + \frac{q^2B^2}{8m}\hat{r}^2 \qquad (x,y,z) \to (r,\theta,z)$$

$$\hat{H}_{\text{para}} = -\hat{M}_z\, B \qquad \boxed{\hat{M}_z = \frac{q}{2m}\hat{L}_z = \gamma\hat{L}_z} \qquad \hat{H}_{\text{dia}} = \frac{q^2 B\,\hat{r}^2}{2m}B$$

paramagnétisme **diamagnétisme**

MINES ParisTech

Le principe de correspondance

Moment cinétique d'un point matériel classique : $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$

Moment cinétique d'un système (ex: solide) : $\vec{L} = \iiint_V \vec{dr} \wedge \vec{p}$

Opérateur moment cinétique : $\boxed{\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}}$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\,\hat{p_y} - \hat{y}\,\hat{p_x} = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Commutation :

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) - \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

Les règles de commutation du moment cinétique

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right] = \left[\hat{y}\,\hat{p}_z - \hat{z}\,\hat{p}_y, \hat{z}\,\hat{p}_x - \hat{x}\,\hat{p}_z\right]$$
$$= \hat{y}\,\hat{p}_x\left[\hat{p}_z,\hat{z}\right] + \hat{p}_y\,\hat{x}\left[\hat{z},\hat{p}_z\right]$$
$$= i\hbar\left(\hat{x}\,\hat{p}_y - \hat{y}\,\hat{p}_x\right) = i\hbar\,\hat{L}_z$$

$$\boxed{\begin{aligned}\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right] &= i\hbar\,\hat{L}_z\\ \left[\hat{L}_y,\hat{L}_z\right] &= i\hbar\,\hat{L}_x\\ \left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right] &= i\hbar\,\hat{L}_y\end{aligned}}$$

On introduit l'opérateur $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

$$\left[\hat{L}^2,\hat{L}_x\right] = \left[\hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2,\hat{L}_x\right]$$
$$= \hat{L}_y\left[\hat{L}_y,\hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_y,\hat{L}_x\right]\hat{L}_y + \hat{L}_z\left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right] + \left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right]\hat{L}_z = 0$$

$\hat{L}^2$ commute avec chacun des $\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$

Il existe une base commune de vecteurs propres

Valeurs propres et vecteurs propres

On considère une base d'états propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$: $\left|a,b\right\rangle$

$$\hat{L}^2\left|a,b\right\rangle = \hbar^2 a\left|a,b\right\rangle \qquad \hat{L}_z\left|a,b\right\rangle = \hbar\, b\left|a,b\right\rangle$$

On construit les opérateurs : $\boxed{\begin{aligned}\hat{L}^+ &= \hat{L}_x + i\,\hat{L}_y \\ \hat{L}^- &= \hat{L}_x - i\,\hat{L}_y\end{aligned}}$ $\qquad \hat{L}^+ = \left(\hat{L}^-\right)^+$

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\hat{L}^+\left|a,b\right\rangle &= \left(\hat{L}_x + i\,\hat{L}_y\right)\hat{L}^2\left|a,b\right\rangle \\ &= \hbar^2 a\left(\hat{L}_x + i\,\hat{L}_y\right)\left|a,b\right\rangle = \boxed{\hbar^2 a\,\hat{L}^+\left|a,b\right\rangle}\end{aligned}$$

On reste dans le même sous-espace propre de $\hat{L}^2$

$\hat{L}^+$ et $\hat{L}^-$ permettent « d'explorer » le sous-espace propre.

Valeurs propres et vecteurs propres

Exploration du sous-espace propre

$$\hat{L}_z\,\hat{L}^{\pm}\,|a,b\rangle = \left(\hat{L}_z\hat{L}_x + i\,\hat{L}_z\hat{L}_y\right)|a,b\rangle$$

$$= \left(\hat{L}_x\hat{L}_z + \left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right] + i\,\hat{L}_y\hat{L}_z + i\left[\hat{L}_z,\hat{L}_y\right]\right)|a,b\rangle$$

$$= \left(\hat{L}_x\hat{L}_z + i\hbar\,\hat{L}_y + i\,\hat{L}_y\hat{L}_z + \hbar\,\hat{L}_x\right)|a,b\rangle$$

$$= \left(\hat{L}^+\hat{L}_z + \hbar\,\hat{L}^+\right)|a,b\rangle = \boxed{(b \pm 1)\hbar\,\hat{L}^+|a,b\rangle}$$

Norme de $\hat{L}^+|a,b\rangle$

$$-\hbar\,\hat{L}_z$$

$$\left\|\hat{L}^+|a,b\rangle\right\|^2 = \langle a,b|\hat{L}^-\,\hat{L}^+|a,b\rangle = \langle a,b|\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]|a,b\rangle$$

$$= \langle a,b|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\,\hat{L}_z|a,b\rangle \boxed{= \left(a - b^2 - b\right)\hbar^2}$$

On peut augmenter *b* jusqu'à rendre la norme négative !

Valeurs propres et vecteurs propres

Il faut donc réunir les conditions suivantes :

- Il existe $b_{\max}$ tel que : $a - b_{\max}^2 - b_{\max} = 0$
- Il existe $b_{\min}$ tel que : $a - b_{\min}^2 + b_{\min} = 0$
- La différence entre $b_{\min}$ et $b_{\max}$ est un **entier**.

Donc $b_{\max}^2 + b_{\max} - b_{\min}^2 + b_{\min} = (b_{\max} + b_{\min})(k+1) = 0$

Seule solution : $b_{\max} = -b_{\min} = \dfrac{k}{2}$ $\boxed{a = j(j+1)}$ $j = \dfrac{k}{2}$

$$\boxed{\text{Les valeurs propres de } \hat{L}^2 \text{ sont de la forme } j(j+1)\hbar^2}$$

***j* entier** $\longrightarrow$ nombre **impair** de valeurs propres de $\hat{L}_z$

***j* demi-entier** $\longrightarrow$ nombre **pair** de valeurs propres de $\hat{L}_z$

Les vecteurs propres du moment cinétique orbital

On va résoudre dans l'espace $\mathbb{R}^3$ les équations aux valeurs propres :

$$\boxed{\hat{L}^2\,\psi = j(j+1)\hbar^2\psi} \quad \text{et} \quad \boxed{\hat{L}_z\,\psi = m\hbar\,\psi} \qquad -j \le m \le j$$

Expression des opérateurs en coordonnées sphériques : (r,θ,φ)

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r}\wedge\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} = r\vec{e}_r\wedge\frac{\hbar}{i}\left(\vec{e}_r\,\partial_r + \frac{\vec{e}_\theta}{r}\,\partial_\theta + \frac{\vec{e}_\varphi}{r\sin\theta}\,\partial_\varphi\right) = \frac{\hbar}{i}\left(\vec{e}_\varphi\,\partial_\theta - \frac{\vec{e}_\theta}{\sin\theta}\,\partial_\varphi\right)$$

$$\widehat{\vec{L}^2} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \boxed{-\hbar^2\left(\partial_\theta^2 + \frac{1}{\tan\theta}\,\partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\partial_\varphi^2\right)}$$

$\vec{e}_r = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$
$\vec{e}_\theta = (\cos\theta\cos\varphi, \cos\theta\sin\varphi, -\sin\theta)$
$\vec{e}_\varphi = (-\sin\varphi, \cos\varphi, 0)$

$$\hat{L}_z = \boxed{\frac{\hbar}{i}\partial_\varphi}$$

Vecteur propre de $\hat{L}_z$: $\quad \psi(r,\theta,\varphi) = P(r,\theta)\,e^{im\varphi}$

Orbitale physique $\Rightarrow$ ***m* entier**

Les valeurs propres de $\hat{L}^2$ sont donc du type : $\quad l(l+1)\hbar^2$

Pour l donné, il existe ***2l+1*** vecteurs propres de $\hat{L}_z$: $\quad -l\hbar \le m\hbar \le l\hbar$

La dépendance zénithale

On cherche les fonctions propres sous la forme : $\psi_l^m(r,\theta,\varphi) = P(r,\theta)\, e^{im\varphi}$

$$\widehat{\vec{L}^2}\,\psi_l^m = -\hbar^2\left(\partial_\theta^2 + \frac{1}{\tan\theta}\partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi^2\right) P(r,\theta)\, e^{im\varphi} = \hbar^2 l(l+1)\,\psi_l^m$$

$$-\hbar^2\left(\partial_\theta^2 P_l^m + \frac{1}{\tan\theta}\partial_\theta P_l^m - \frac{m^2}{\sin^2\theta}P_l^m\right) = \hbar^2 l(l+1)\, P_l^m$$

chg[t] de variable

$$u = \cos\theta$$
$$du = -\sin\theta\, d\theta = -\sqrt{1-u^2}\, d\theta$$

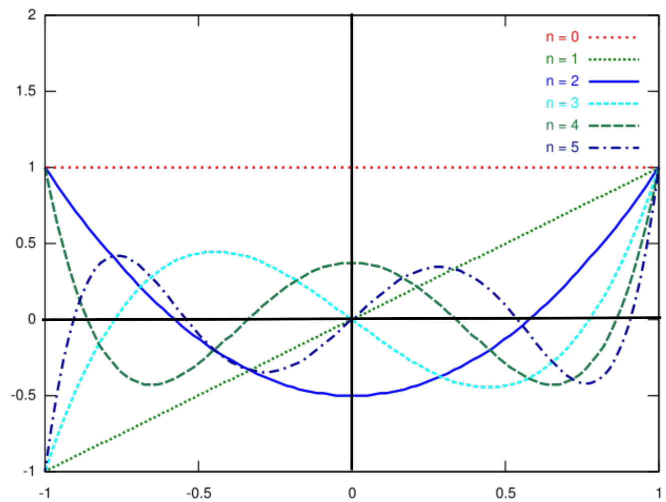
$$\boxed{\sqrt{1-u^2}\,\partial_u\left(\sqrt{1-u^2}\,\partial_u P_l^m\right) - \frac{m^2}{1-u^2}P_l^m = -l(l+1)\, P_l^m}$$

Il suffit de chercher la solution pour m=0 : $\psi_l^0 = f(r)\, P_l(u)$

$$(1-u^2)P_l'' - 2uP_l' + l(l+1)P_l = 0$$

Solution régulière : **polynômes de Legendre**

$$\boxed{\begin{aligned}(l+1)P_{l+1} &= (2l+1)xP_l - lP_{l-1}\\ P_l &= \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}\left(x^2-1\right)^l\end{aligned}}$$



MINES ParisTech

Les harmoniques sphériques

On oublie la dépendance en r

$$Y_l^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \qquad \widehat{\vec{L}} = \frac{\hbar}{i}\left(\vec{e}_\varphi\,\partial_\theta - \frac{\vec{e}_\theta}{\sin\theta}\,\partial_\varphi\right)$$

On obtient les autres solutions en utilisant les opérateurs de saut :

$$\begin{cases} \hat{L}^+ = \hat{L}_x + i\,\hat{L}_y = \dfrac{\hbar}{i}\left(-\sin\varphi\,\partial_\theta - \dfrac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi + i\cos\varphi\,\partial_\theta - i\dfrac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi\right) \\ \hat{L}^- = \hat{L}_x - i\,\hat{L}_y = \dfrac{\hbar}{i}\left(-\sin\varphi\,\partial_\theta - \dfrac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi - i\cos\varphi\,\partial_\theta + i\dfrac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\partial_\varphi\right) \end{cases}$$

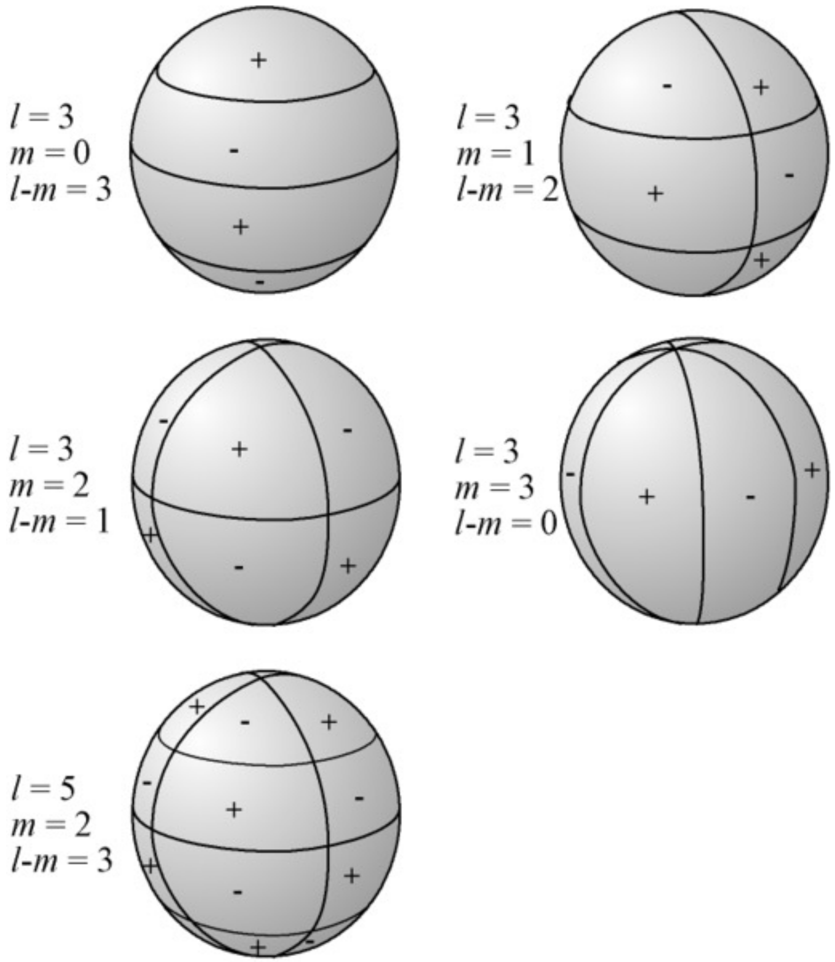
$$\boxed{\begin{aligned} \hat{L}^+ &= \hbar\, e^{-i\varphi}\left(-\partial_\theta + i\,\mathrm{cotg}\,\theta\,\partial_\varphi\right) \\ \hat{L}^- &= \hbar\, e^{i\varphi}\left(\partial_\theta + i\,\mathrm{cotg}\,\theta\,\partial_\varphi\right) \end{aligned}} \qquad \boxed{Y_l^m(\theta,\varphi) \propto \hat{L}^{\pm m}\left(P_l(\cos\theta)\right)}$$

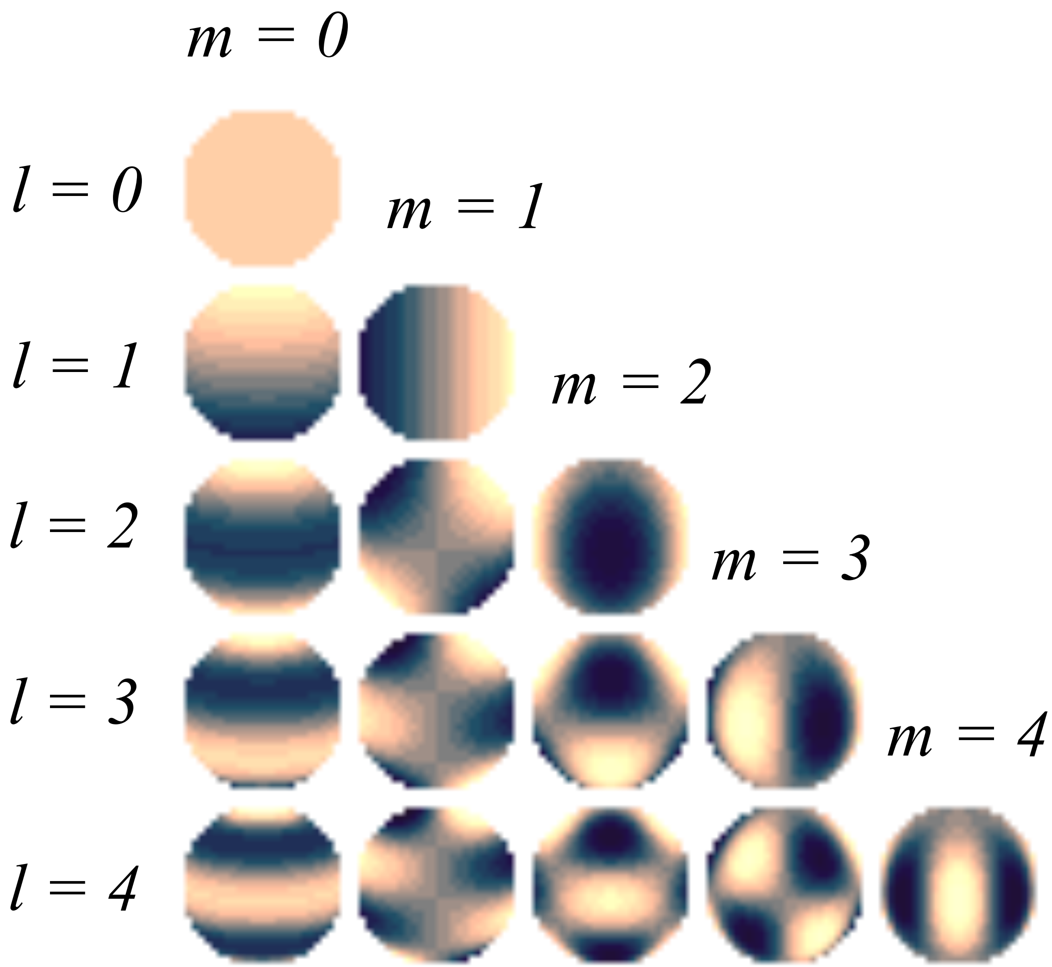
Harmonique sphérique (l,m) $\quad Y_l^m(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\dfrac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi\,(l+m)!}}\, P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi}$

$$\boxed{l=0,\ m=0 \qquad Y_l^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}}$$

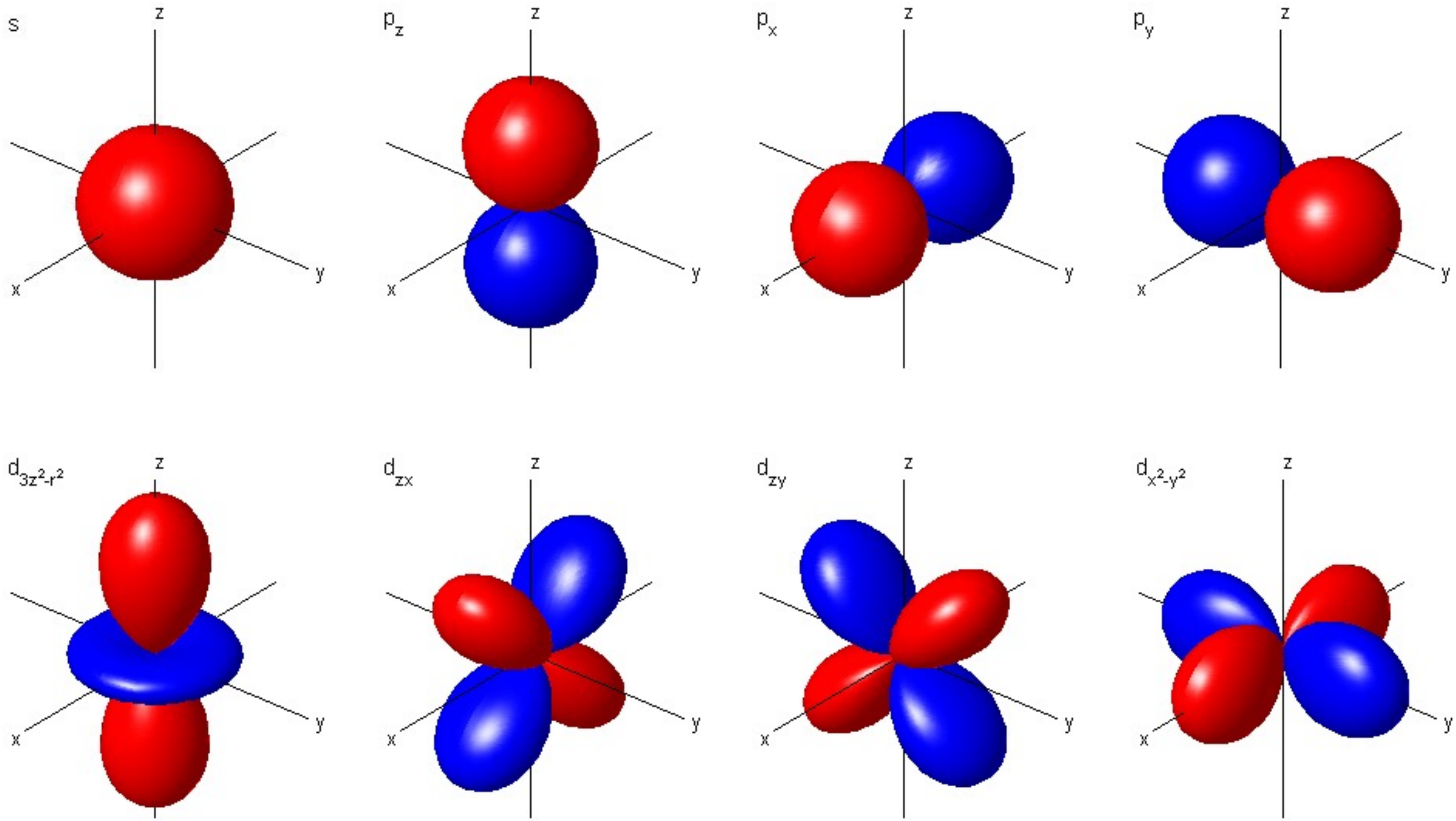
$$\boxed{\begin{cases} l=1,\ m=-1 & Y_l^{-1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\ e^{-i\varphi} \\ l=1,\ m=0 & Y_l^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta \\ l=1,\ m=1 & Y_l^1(\theta,\varphi) = \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\ e^{i\varphi} \end{cases}}$$

Les harmoniques sphériques





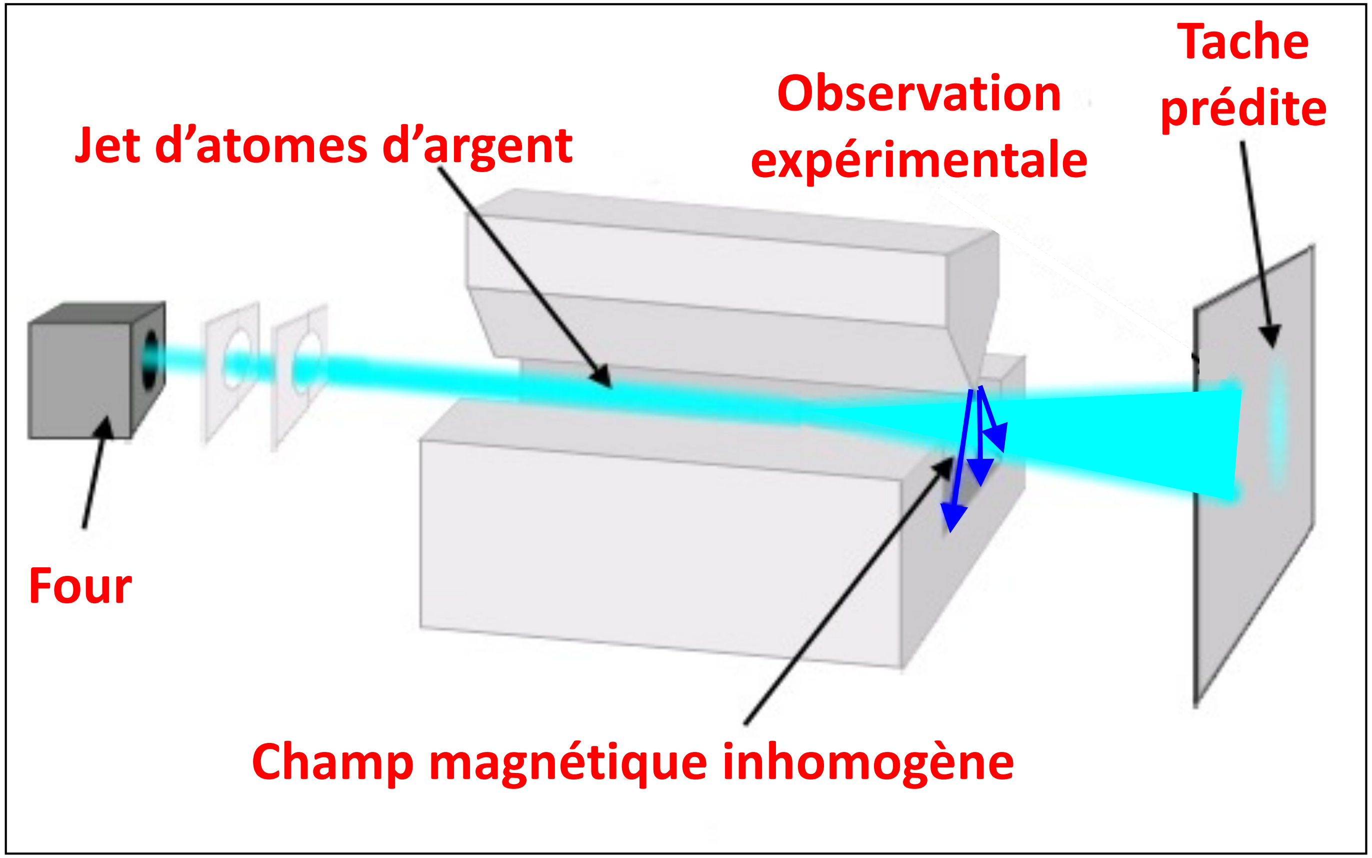
Les orbitales atomiques



L’expérience de Stern et Gerlach

Otto Stern
(1888 - 1969)

Walter Gerlach
(1889 - 1979)



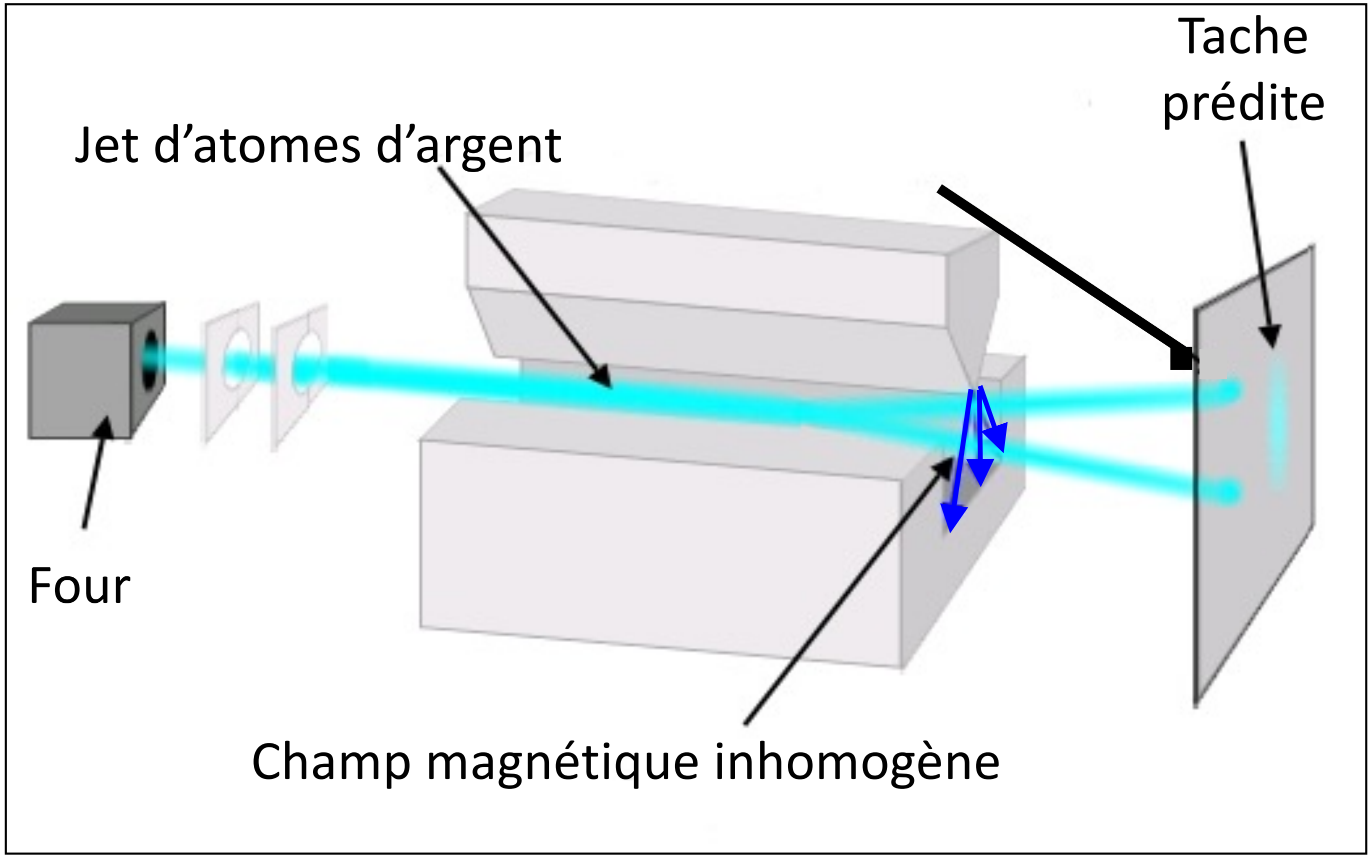
Mesure du moment magnétique des atomes

Le moment magnétique est quantifié ! → **deux** états observés

L'expérience de Stern et Gerlach (1922)

Otto Stern
(1888 - 1969)

Walter Gerlach
(1889 – 1979)



Les valeurs propres de $\hat{L}^2$ sont de la forme $j(j+1)\hbar^2$

j entier $\longrightarrow$ nombre impair de valeurs propres de $\hat{L}_z$

!!! *j* demi-entier $\longrightarrow$ nombre pair de valeurs propres de $\hat{L}_z$

Entrée du Centre de physique expérimentale (Université de Frankfurt)

Licence d’usage dans un contexte public, sans modification