Invariance et conservation

Translation d'un vecteur $\vec{arepsilon} = arepsilon_x \, \vec{u}_x$

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

Au premier ordre:

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

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

Equation de Schrödinger

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

$$\left| \hat{H}, \hat{U} \right| = 0$$

 $\langle P_x \rangle$ est une quantité conservée



Invariance et conservation

Hamiltonien invariant par un groupe de symétrie

Physique classique

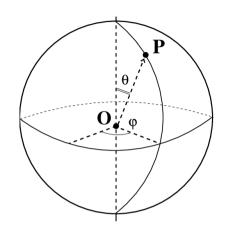
Des quantités associées au groupe de symétrie sont conservées au cours de l'évolution dans le temps.

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



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

 \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



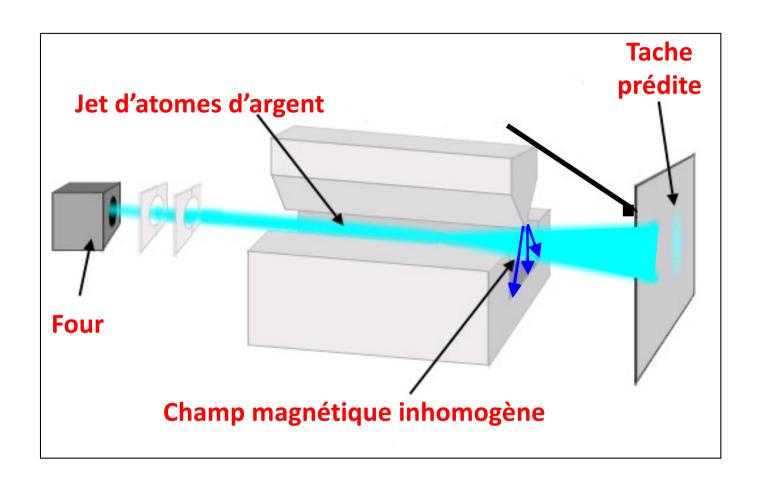
L'expérience de Stern et Gerlach (1922)



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 M

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

Mouvement de l'atome dans le champ :

$$rac{dec{p}}{dt} = -rac{\partial H}{\partial ec{r}} = ec{
abla} \left(ec{M} \cdot ec{B}
ight)$$

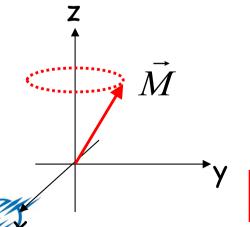
Mouvement du moment dans le champ :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = \vec{\nabla} \left(\vec{M} \cdot \vec{B} \right)$$

$$\vdots \quad \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{B} \quad \text{avec} \quad \vec{M} = \gamma \vec{J}$$

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

$$\vec{B} = B \, \vec{e}_z \quad \Rightarrow \quad \frac{dM_z}{dt} = 0$$



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

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

La déviation donne la valeur du moment magnétique

Le magnétisme en physique quantique

Particule chargée dans un potentiel vecteur :

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

Principe de correspondance :

$$\begin{split} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - q \hat{\vec{A}} \right) \cdot \left(\hat{\vec{p}} - q \hat{\vec{A}} \right) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{q}{2m} \left(\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} + \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} \right) + \frac{q^2}{2m} \hat{A}^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + i \frac{q\hbar}{2m} \left(\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \cdot) + \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right) + \frac{q^2}{2m} A^2 \end{split}$$

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

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

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

$$\hat{H}_{\text{para}} = -\hat{M}_z B$$

$$\hat{M}_z = rac{q}{2m}\hat{L_z} = \gamma \hat{L_z}$$

$$\hat{H}_{\mathrm{para}} = -\hat{M}_z \, B$$

$$\hat{M}_z = \frac{q}{2m} \hat{L}_z = \gamma \hat{L}_z$$

$$\hat{H}_{\mathrm{dia}} = \frac{q^2 B \, \hat{r}^2}{2m} \, B$$

diamagnétisme



Le principe de correspondance

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

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

Opérateur moment cinétique : $\left|\hat{ec{L}}=\hat{ec{r}}\wedge\hat{ec{p}}
ight|$

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

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

$$\begin{split} \left[\hat{L}_{x}, \hat{L}_{y}\right] &= \left[\hat{y}\,\hat{p}_{z} - \hat{z}\,\hat{p}_{y}, \hat{z}\,\hat{p}_{x} - \hat{x}\,\hat{p}_{z}\right] \\ &= \hat{y}\,\hat{p}_{x}\left[\,\hat{p}_{z}, \hat{z}\right] + \hat{p}_{y}\,\hat{x}\left[\hat{z}, \hat{p}_{z}\right] \\ &= i\hbar\left(\hat{x}\,\hat{p}_{y} - \hat{y}\,\hat{p}_{x}\right) = i\hbar\,\hat{L}_{z} \end{split}$$

$$\begin{split} \begin{bmatrix} \hat{L}_x, \hat{L}_y \end{bmatrix} &= i\hbar \, \hat{L}_z \\ \begin{bmatrix} \hat{L}_y, \hat{L}_z \end{bmatrix} &= i\hbar \, \hat{L}_x \\ \begin{bmatrix} \hat{L}_z, \hat{L}_x \end{bmatrix} &= i\hbar \, \hat{L}_y \end{split}$$

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

$$\begin{split} \left[\hat{L}^{2}, \hat{L}_{x}\right] &= \left[\hat{L}_{y}^{2} + \hat{L}_{z}^{2}, \hat{L}_{x}\right] \\ &= \hat{L}_{y} \left[\hat{L}_{y}, \hat{L}_{x}\right] + \left[\hat{L}_{y}, \hat{L}_{x}\right] \hat{L}_{y} + \hat{L}_{z} \left[\hat{L}_{z}, \hat{L}_{x}\right] + \left[\hat{L}_{z}, \hat{L}_{x}\right] \hat{L}_{z} = 0 \end{split}$$

 \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 $\hat{L}_{ au}$: $\ket{a,b}$

$$\hat{L}^{2} | a, b \rangle = \hbar^{2} a | a, b \rangle \qquad \hat{L}_{z} | a, b \rangle = \hbar b | a, b \rangle$$

On construit les opérateurs :
$$\hat{L}^+ = \hat{L}_x + i \; \hat{L}_y \\ \hat{L}^- = \hat{L}_x - i \; \hat{L}_y$$

$$\hat{L}^+ = \left(\hat{L}^-\right)^+$$

$$\hat{L}^{2}\hat{L}^{+}|a,b\rangle = (\hat{L}_{x} + i\hat{L}_{y})\hat{L}^{2}|a,b\rangle$$

$$= \hbar^{2}a(\hat{L}_{x} + i\hat{L}_{y})|a,b\rangle = \hbar^{2}a\hat{L}^{+}|a,b\rangle$$

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

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

Valeurs propres et vecteurs propres

Exploration du sous-espace propre

$$\begin{split} \hat{L}_{z} \, \hat{L}^{\pm} \, \big| \, a, b \big\rangle &= \left(\hat{L}_{z} \hat{L}_{x} + i \, \hat{L}_{z} \hat{L}_{y} \right) \big| \, a, b \big\rangle \\ &= \left(\hat{L}_{x} \hat{L}_{z} + \left[\hat{L}_{z}, \hat{L}_{x} \right] + i \, \hat{L}_{y} \hat{L}_{z} + i \left[\hat{L}_{z}, \hat{L}_{y} \right] \right) \big| \, a, b \big\rangle \\ &= \left(\hat{L}_{x} \hat{L}_{z} + i \hbar \, \hat{L}_{y} + i \, \hat{L}_{y} \hat{L}_{z} + \hbar \, \hat{L}_{x} \right) \big| \, a, b \big\rangle \\ &= \left(\hat{L}^{+} \hat{L}_{z} + \hbar \, \hat{L}^{+} \right) \big| \, a, b \big\rangle = \underbrace{\left(b \pm 1 \right) \hbar \, \hat{L}^{+} \big| \, a, b \big\rangle}_{} \end{split}$$

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

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

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

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





Valeurs propres et vecteurs propres

Il faut donc réunir les conditions suivantes :

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

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

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

$$a = j(j+1)$$
 $j = \frac{1}{2}$

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

j entier \rightarrow nombre impair de valeurs propres de L_z j demi-entier ightarrow nombre pair de valeurs propres de $\hat{L}_{ au}$



Les vecteurs propres du moment cinétique orbital

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

$$\hat{L^2}\,\psi=j(j+1)\hbar^2\psi$$
 et $\hat{L_z}\,\psi=m\hbar\,\psi$ $-j\leq m\leq j$

Expression des opérateurs en coordonnées sphériques : (r, heta, arphi)

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

$$\widehat{\vec{L}^2} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\partial_\theta^2 + \frac{1}{\tan \theta} \, \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \, \partial_\varphi^2 \right) \qquad \begin{array}{l} \vec{e_r} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta) \\ \vec{e_\theta} = (\cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi, -\sin \theta) \\ \vec{e_\varphi} = (-\sin \varphi, \cos \varphi, 0) \end{array}$$

$$\hat{L}_z = rac{\hbar}{i} \partial_{arphi}$$
 Vecteur propre de \hat{L}_z : $\psi(r, heta, arphi) = P(r, heta) \, e^{i m arphi}$

Orbitale physique \Rightarrow *m* entier

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

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



La dépendance zénithale

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

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

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

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

chg^t de variable

$$u = \cos \theta$$

$$du = -\sin \theta \ d\theta$$

$$= -\sqrt{1 - u^2} \ d\theta$$

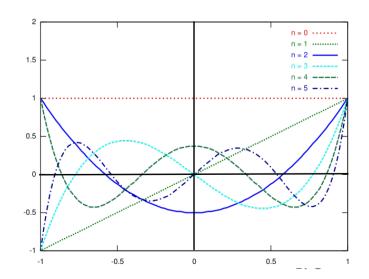
Il suffit de chercher la solution pour m=0 : $\psi_l^0 = f(r)\,P_l(u)$

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

Solution régulière : polynômes de Legendre

$$(l+1)P_{l+1} = (2l+1)xP_l - lP_{l-1}$$

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



Les harmoniques sphériques

On oublie la dépendance en r

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

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

$$\begin{cases} \hat{L}^{+} = \hat{L}_{x} + i\,\hat{L}_{y} = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\varphi\,\partial_{\theta} - \frac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\,\partial_{\varphi} + i\cos\varphi\,\partial_{\theta} - i\,\frac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\,\partial_{\varphi} \right) \\ \hat{L}^{-} = \hat{L}_{x} - i\,\hat{L}_{y} = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\varphi\,\partial_{\theta} - \frac{\cos\theta\cos\varphi}{\sin\theta}\,\partial_{\varphi} - i\cos\varphi\,\partial_{\theta} + i\,\frac{\cos\theta\sin\varphi}{\sin\theta}\,\partial_{\varphi} \right) \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} \hat{L}^{+} = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\partial_{\theta} + i \cot \theta \partial_{\varphi} \right) \\ \hat{L}^{-} = \hbar e^{i\varphi} \left(\partial_{\theta} + i \cot \theta \partial_{\varphi} \right) \end{vmatrix}$$

$$Y_l^m\left(heta, arphi
ight) \propto \hat{L}^{\pm m}\left(P_l\left(\cos heta
ight)
ight)$$

<u>Harmonique sphérique (l,m)</u>

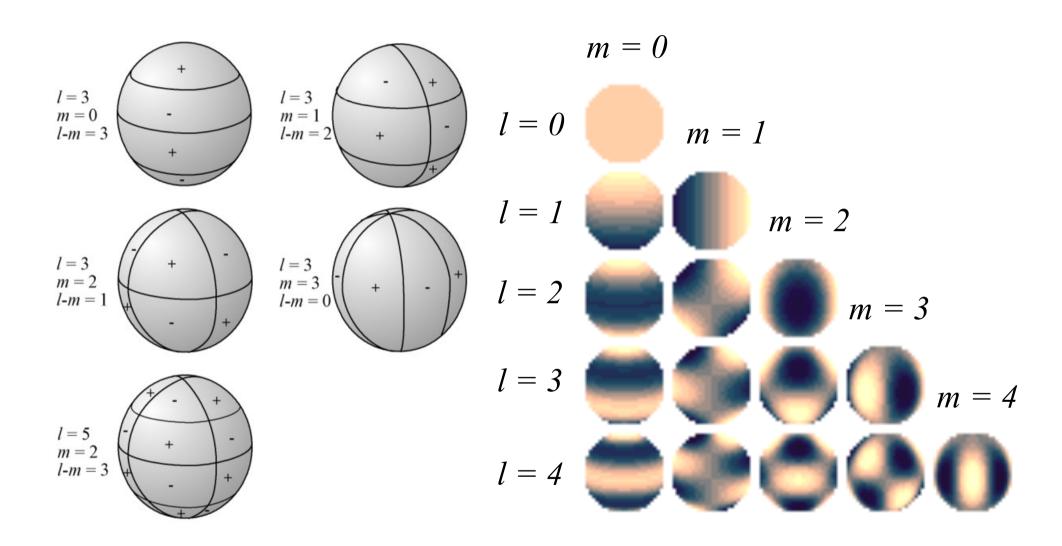
$$Y_{l}^{m}(\theta,\varphi) = (-1)^{m} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi (l+m)!}} P_{l}^{m}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

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

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

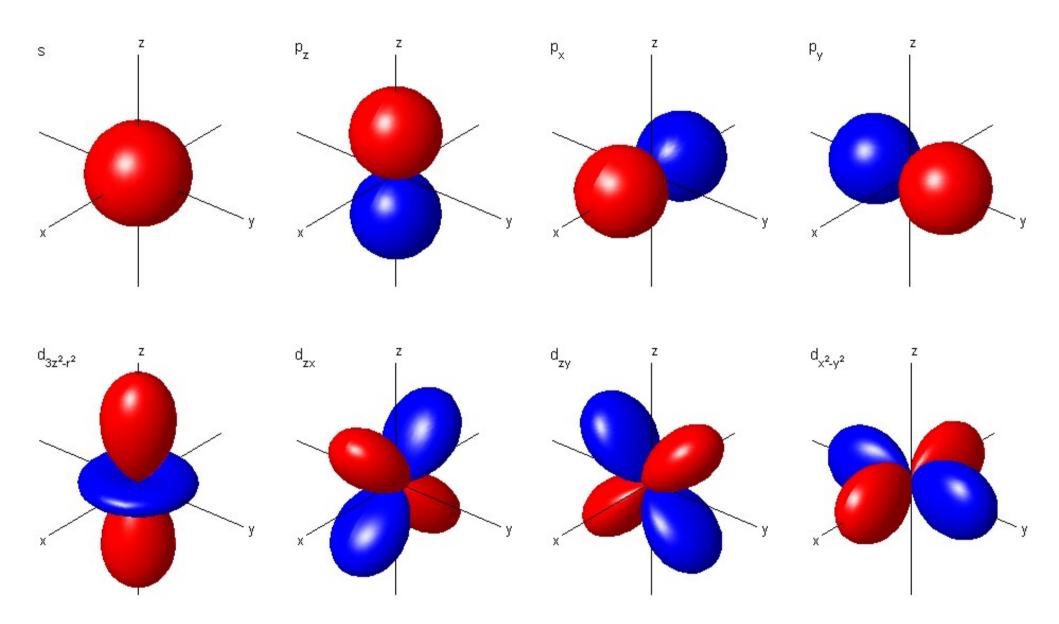


Les harmoniques sphériques





Les orbitales atomiques





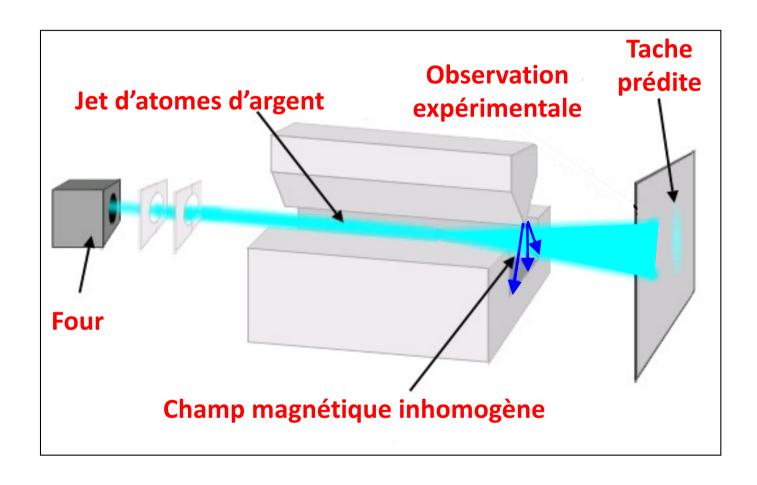
L'expérience de Stern et Gerlach



Otto Stern (1888 - 1969)



Walter Gerlach (1889 - 1979)



Mesure du moment magnétique des atomes

Le moment magnétique est quantifié! → deux états observés



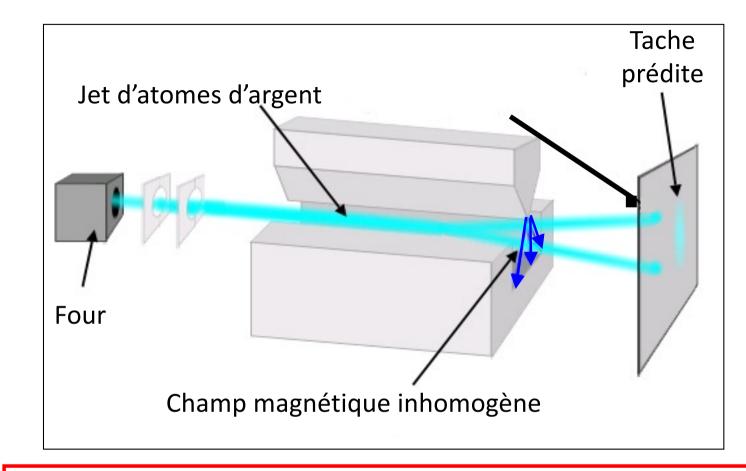
L'expérience de Stern et Gerlach (1922)



Otto Stern (1888 - 1969)



Walter Gerlach (1889 – 1979)



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

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

 \emph{j} demi-entier \longrightarrow nombre pair de valeurs propres de L_z



Marcel Filoche

181







Licence d'usage dans un contexte public, sans modification

La licence confère à l'utilisateur un droit d'usage sur le document consulté ou téléchargé, totalement ou en partie, dans les conditions définies ci-après et à l'exclusion expresse de toute utilisation commerciale. Le droit d'usage défini par la licence autorise un usage à destination de tout public qui comprend :

- Le droit de reproduire tout ou partie du document sur support informatique ou papier,
- Le droit de diffuser tout ou partie du document au public sur support papier ou informatique, y compris par la mise à la disposition du public sur un réseau numérique.

Aucune modification du document dans son contenu, sa forme ou sa présentation n'est autorisée. Les mentions relatives à la source du document et/ou à son auteur doivent être conservées dans leur intégralité.

Le droit d'usage défini par la licence est personnel, non exclusif et non transmissible. Tout autre usage que ceux prévus par la licence est soumis à autorisation préalable et expresse de l'auteur.



