Le moment cinétique

En Mécanique Quantique

I Expression du moment cinétique

A. Énergie d'un électron

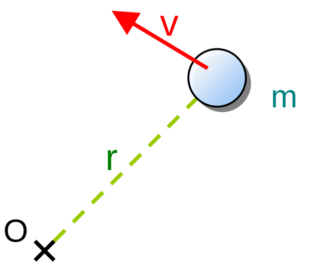
Dans un atome à un électron, l'énergie de l'électron dépend de son potentiel de mouvement, mais aussi de l'énergie potentielle due à des interactions électromagnétiques. On a donc :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\Delta} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{Z \times |e|^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

L'équation de Schrödinger devient alors très compliquée à résoudre. On cherche donc à l'exprimer en fonction d'opérateurs plus simples. Ce système a une symétrie sphérique, on l'exprime alors en fonction du moment cinétique.

B. Moment cinétique en coordonnées Cartésiennes

Le moment cinétique d'un électron de masse m, tournant à une vitesse v et une distance r s'exprime :



$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} \wedge \begin{vmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y \times p_z - z \times p_y \\ z \times p_x - x \times p_z \\ x \times p_y - y \times p_x \end{vmatrix}$$

On peut ainsi écrire les opérateurs :

$$\hat{L}_x = y \times \hat{p}_z - z \times \hat{p}_y \quad \text{et} \quad \hat{L}^2 = \hat{L}_x^{\,2} + \hat{L}_y^{\,2} + \hat{L}_z^{\,2}$$

Compatibilité

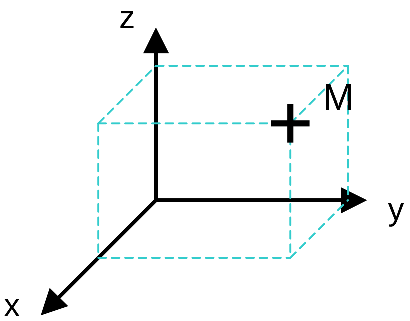
Les opérateurs L_x, L_y et L_z sont incompatibles. On trouve $[L_x,L_y] = i\hbar\, L_z$, et ainsi de suite pour chaque commutateur. Ils n'ont donc pas les mêmes fonctions propres. On ne peut ainsi pas mesurer simultanément les trois composantes du moment cinétique.

Cependant, le commutateur $[L^2,L_z] = 0$, de même pour une autre composante. On peut mesurer simultanément une composante et la longueur du moment cinétique. De plus, L^2 et L_z ont les mêmes fonctions propres.

C. Moment cinétique en coordonnées sphériques

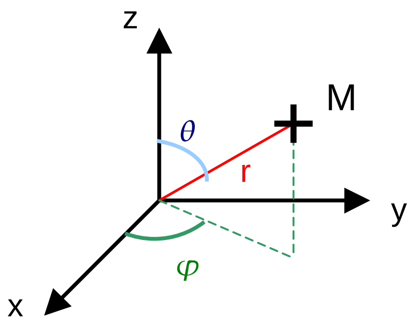
1) Différences entre coordonnées Cartésiennes e sphériques

Coordonnées Cartésiennes



x est la projection de M sur (Ox)
y est la projection de M sur (Oy)
z est la projection de M sur (Oz)

Coordonnées sphériques



r est la longueur de [OM]
θ est l'angle entre (Oz) et [OM]
φ est l'angle entre la projection de OM dans le plan (Oxy) et (Ox)

Par convention, $\theta \in [0;\pi]$ et $\varphi \in [0;2\pi]$.

► Relations entre coordonnées

$x = r \sin\theta \cos\varphi$

$y = r \sin\theta \sin\varphi$

$z = r \cos\theta$

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$\tan(\theta) = \dfrac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$

$\tan(\varphi) = \dfrac{y}{x}$

$d\tau = dx\, dy\, dz$

$d\tau = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$

Le facteur de dérivation $d\tau$ diffère aussi en fonction des coordonnées. Pour décrire un système en coordonnées sphériques, on n'a besoin que des angles θ et φ, ainsi $d\tau$ se simplifie en $\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$.

2) Expression des opérateurs du moment cinétique

► Expression de L_z

On en déduit l'expression de l'opérateur L_z en fonction des coordonnées Cartésiennes. Cet opérateur a une forme simple en coordonnées sphériques.

On écrit le facteur de dérivation de φ en fonction des coordonnées Cartésiennes :

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \left(\frac{\partial x}{\partial\varphi}\right)\frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial\varphi}\right)\frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial\varphi}\right)\frac{\partial}{\partial z}$$

Et on trouve

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

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

$$\frac{\partial z}{\partial\varphi} = \frac{\partial(r\cos\theta)}{\partial\varphi} = 0$$

Ce qui donne

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}$$

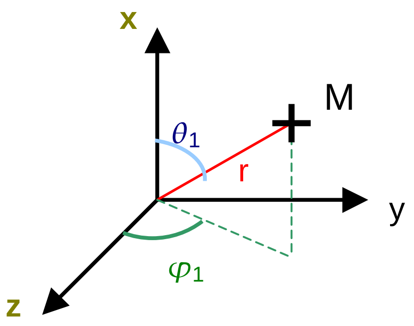
Ainsi

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\times\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Expression de L_x

Pour exprimer L_x et L_y en coordonnées sphériques, on modifie le repère comme suit. Dans ce repère, l'expression de L_x correspond à celle de L_z dans les nouvelles coordonnées :

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\times\frac{\partial}{\partial\varphi_1}$$



$$x = r\sin\theta\cos\varphi = r\cos\theta_1$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi = r\sin\theta_1\cos\varphi_1$$
$$z = r\cos\theta = \sin\theta_1\sin\varphi_1$$

On écrit alors le facteur de dérivation de $\varphi 1$ en fonction des coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial}{\partial\varphi_1} = \left(\frac{\partial\theta}{\partial\varphi_1}\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_1}\right)\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

D'après l'expression de x, y et z en fonction des coordonnées sphériques anciennes et nouvelles, on trouve les relations entre celles-ci :

$$\cos\theta = \sin\theta_1\sin\varphi_1$$

$$\tan\varphi = \frac{\sin\theta_1\cos\varphi_1}{\cos\theta_1}$$

On peut ainsi déterminer la dérivée des angles φ et θ par rapport à φ_1 :

$$(-\sin\theta)d = (\sin\theta_1\cos\varphi_1)d\varphi_1 + (\quad)d\theta_1$$

$$\Rightarrow \frac{\partial\theta}{\partial\varphi_1} = \frac{\sin\theta_1\cos\varphi_1}{-\sin\theta} = \frac{\sin\theta\sin\varphi}{-\sin\theta} = -\sin\varphi$$

$$\left(\frac{1}{\cos^2\varphi}\right)d\varphi = \left(-\frac{\sin\theta_1\sin\varphi_1}{\cos\theta_1}\right)d\varphi_1 + (\quad)d\theta_1$$

$$\Rightarrow \frac{\partial\theta}{\partial\varphi_1} = -\frac{\sin\theta_1\sin\varphi_1}{\cos\theta_1}\cos^2\varphi = -\frac{\cos\theta}{\sin\theta\cos\varphi}\cos^2\varphi = -\frac{\cos\varphi}{\tan\theta}$$

On obtient alors l'expression de L_x :

$$\hat{L}_x = -\frac{\hbar}{i}\left(\sin\varphi\times\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta}\times\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

Expression de L_y

Pour exprimer L_y, on remplace φ par $\varphi - \pi/2$, ce qui donne :

$$\left.\begin{aligned}\cos\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) &= \sin\varphi \\ \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) &= -\cos\varphi\end{aligned}\right\} \quad \hat{L}_y = -\frac{\hbar}{i}\left(-\cos\varphi\times\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta}\times\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

► **Expression de L^2**

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x{}^2 + \hat{L}_y{}^2 + \hat{L}_z{}^2 = -\hbar^2\hat{\Lambda} = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\times\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\times\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right]$$

Et on appelle Λ le **Laplacien angulaire**.

II Propriétés générales des opérateurs du moment cinétique

A. Opérateurs de montée et descente

Les valeurs précédentes correspondent à un **moment cinétique orbital**, comme dans le cas d'un électron, qui est un cas particulier. De manière générale, on peut retenir que le moment cinétique respecte toujours :

$$[L_x,L_y] = i\hbar\, L_z \quad \text{et} \quad [L^2,L_z] = 0$$

On définit les **opérateurs de montée** L_+ et **de descente** L_-, qui permettent de passer d'un niveau d'énergie à un autre. On trouve :

$$L_+ = L_x + i\, L_y \quad \text{et} \quad L_- = L_x - i\, L_y$$

Démonstration :

$$[\hat{L}_+,\hat{L}_z] = [(\hat{L}_x + i\times\hat{L}_y),\hat{L}_z] = [\hat{L}_x,\hat{L}_z] + i[\hat{L}_y,\hat{L}_z] = -i\hbar\hat{L}_y - \hbar\hat{L}_x = -\hbar\hat{L}_+$$

De manière plus générale, on écrit :

$$[\hat{L}_\pm,\hat{L}_z] = \mp\hbar\hat{L}_\pm$$

On trouve aussi que :

$$\hat{L}_-\hat{L}_+ = \hat{L}_x{}^2 + i\hat{L}_x\hat{L}_y - i\hat{L}_y\hat{L}_x + \hat{L}_y{}^2 = i[\hat{L}_x,\hat{L}_y] + \hat{L}_x{}^2 + \hat{L}_y{}^2 = -\hbar\hat{L}_z + \hat{L}^2 - \hat{L}_z{}^2$$

B. Nombres quantiques m et l

L_z et L^2 ont les mêmes fonctions propres, ils sont commutables. Soit Ψ_m une fonction propre, avec les valeurs propres telles que :

$$\hat{L}_z\Psi_m = (m\hbar)\Psi_m \quad \text{et} \quad \hat{L}^2\Psi_m = (\lambda\hbar^2)\Psi_m$$

On a $\quad [\hat{L}_-,\hat{L}_z]\Psi_m = \hat{L}_-(\hat{L}_z\Psi_m) - \hat{L}_z(\hat{L}_-\Psi_m) = \hbar\times\hat{L}_-\Psi_m$

Or $\quad \hat{L}_-(\hat{L}_z\Psi_m) = (m\hbar)\times\hat{L}_-\Psi_m$

D'où $\quad \hat{L}_z(\hat{L}_-\Psi_m) = (m\hbar)\times\hat{L}_-\Psi_m - \hbar\times\hat{L}_-\Psi_m = (m-1)\hbar\times\hat{L}_-\Psi_m$

On écrit de manière générale :

$$\hat{L}_-\Psi_m = (\hbar a_{-,m})\Psi_{m-1} \quad \text{et} \quad \hat{L}_+\Psi_m = (\hbar a_{+,m})\Psi_{m+1}$$

L_z est la projection du vecteur L sur l'axe z. Il possède une valeur maximale que l'on appelle **l**. Les valeurs extrémales de L_z sont alors $l\hbar$ et $-l\hbar$.

En appliquant les opérateurs de montée ou de descente, on passe de m à m+1 ou m-1. Ainsi pour passer de -l à +l, on effectue un nombre exact de sauts de 1 en 1. 2l est donc un nombre entier, et l est entier ou demi-entier.

On a alors **-l⩽m⩽l** et m et l sont des entiers ou demi-entiers.

Remarque : Une fois les valeurs extrémales atteintes, on ne peut pas aller plus loin.

→ $\hat{L}_+\Psi_l = 0$ et $\hat{L}_-\Psi_{-l} = 0$

On trouve alors :

$$\hat{L}_z\Psi_{l,m} = (m\hbar)\Psi_{l,m}$$

$$\hat{L}^2\Psi_{l,m} = \hbar^2 l(l+1)\Psi_{l,m}$$

$$\hat{L}_\pm\Psi_{l,m} = a_{\pm,m} \times \Psi_{l,m\pm1}$$

C. Propriétés des opérateurs L_+ et L_-

Anti-Hermiticité

Les opérateurs de montée et de descente sont commutables d'une certaine manière ; on dit qu'ils sont **anti-Hermitiques**.

$$\left\langle \Psi \middle| \hat{L}_+\Psi' \right\rangle = \left\langle \hat{L}_-\Psi \middle| \Psi' \right\rangle$$

Démonstration :

$$\left\langle \Psi \middle| \hat{L}_+\Psi' \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\Psi' \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \hat{L}_x\Psi' \right\rangle + i\left\langle \Psi \middle| (i\hat{L}_y)\Psi' \right\rangle = \left\langle \hat{L}_x\Psi \middle| \Psi' \right\rangle + \left\langle (-i\hat{L}_y)\Psi \middle| \Psi' \right\rangle$$
$$= \left\langle (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)\Psi \middle| \Psi' \right\rangle = \left\langle (\hat{L}_-)\Psi \middle| \Psi' \right\rangle$$

Relations

On trouve par calculs :

→ Relation entre $a_{-,m}$ et $a_{+,m+1}$

$$\left\langle \Psi_{l,m-1} \middle| \hat{L}_-\Psi_{l,m} \right\rangle = \left\langle \hat{L}_+\Psi_{l,m-1} \middle| \Psi_{l,m} \right\rangle$$

$$\hbar \times a_{-,m}\left\langle \Psi_{l,m-1} \middle| \Psi_{l,m-1} \right\rangle = \hbar \times a^*_{+,m}\left\langle \Psi_{l,m} \middle| \Psi_{l,m} \right\rangle$$

$$a_{-,m} = a^*_{+,m-1}$$

→ Valeur de $a_{-,m}$

$$\left\langle \Psi_{l,m-1} \middle| \hat{L}_+\hat{L}_-\Psi_{l,m-1} \right\rangle = \hbar^2 a_{+,m-1}a_{-,m}\Psi_{l,m-1} = \hbar^2 |a_{-,m}|^2\Psi_{l,m-1}$$

$$= \left\langle \Psi_{l,m-1} \middle| (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^{\,2} - \hbar\hat{L}_z)\Psi_{l,m-1} \right\rangle$$

$$= \hbar^2 \times l(l+1)\Psi_{l,m-1} - (m-1)^2\hbar^2\Psi_{l,m-1} - \hbar^2(m-1)\Psi_{l,m-1}$$

$$= \hbar^2\left[l(l+1) - (m-1)^2 - (m-1)\right]\Psi_{l,m-1}$$

$$\Leftrightarrow \hbar^2|a_{-,m}|^2\Psi_{l,m-1} = \hbar^2\left[l(l+1) - (m-1)^2 - (m-1)\right]\Psi_{l,m-1}$$

$$\Rightarrow a_{-,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}$$

Ainsi, on écrit :

$$\hat{L}_\pm\Psi_{l,m} = \hbar\sqrt{l(l\mp1) - (m\pm1)}\Psi_{l,m\pm1}$$

III Propriétés du moment cinétique orbital

A. Harmonique sphérique

Le moment cinétique orbital s'exprime en fonction des angles θ et φ. On lui applique donc une fonction d'onde dépendant de θ et φ. Elle est définie par les nombres quantiques m et l. On l'appelle **harmonique sphérique Y_l^m**.

On peut appliquer cette fonction à l'opérateur du moment cinétique (au carré) et à l'opérateur L_z, car ils sont commutables. On obtient alors :

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\varphi) = (m\hbar) Y_l^m(\theta,\varphi) \quad \text{et} \quad \hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar^2 \times l(l+1) Y_l^m(\theta,\varphi)$$

► **Expression de Y_l^m :**

En exprimant L_z appliqué à Y_l^m, on trouve :

$$\hat{L}_z Y_l^m = (m\hbar) Y_l^m = \frac{\hbar}{i} \times \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(Y_l^m\right) \Leftrightarrow \frac{\partial Y_l^m}{Y_l^m} = im \times \partial\varphi \Rightarrow \ln\left(Y_l^m\right) = im \times \varphi + cte$$

$$\Rightarrow Y_l^m = C \times e^{im\times\varphi}$$

On sait que Y_l^m dépend de θ et φ. On sait donc que la constante C dépend de θ. On l'appelle le **polynôme de Legendre**, noté **P_l^m**.

$$Y_l^m = P_l^m(\theta) \times \frac{e^{im\times\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

On observe que les deux variables sont séparées, ce qui facilitera la résolution de l'équation de Schrödinger.

B. Variables de l'harmonique

► **m est un entier**

En ajoutant 2π à un angle, on tombe sur le même angle, ainsi :

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = Y_l^m(\theta,\varphi+2\pi) \Leftrightarrow P_l^m(\theta) \times \frac{e^{im\times\varphi}}{\sqrt{2\pi}} = P_l^m(\theta) \times \frac{e^{im\times\varphi} e^{im\times 2\pi}}{\sqrt{2\pi}} \Rightarrow e^{im\times 2\pi} = 1$$

$$\Rightarrow \cos(0) + i \times \sin(2\pi m) = 1 \Rightarrow 2\pi m = 2k\pi \Leftrightarrow m = k$$

On en déduit que m est un entier pour le moment cinétique orbital (c'est un demi-entier pour le spin), et donc l est aussi un entier.

► **Développement de l'harmonique sur la base sphérique**

L'harmonique sphérique est une fonction normée, on l'a donc égale à 1 sur tout l'espace des variables, ce qui s'écrit :

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \left|Y_l^m(\theta,\varphi)\right|^2 \times \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$$

On peut séparer les variables :

$$\int_0^{\pi} \left|P_l^m(\theta)\right|^2 \times \sin(\theta) d\theta \times \int_0^{2\pi} \frac{\left|e^{im\times\varphi}\right|^2}{2\pi} d\varphi = 1$$

On peut donc décrire n'importe quelle fonction de θ et φ avec l'harmonique.

Conjugué complexe

$$\hat{L}_z Y_l^m = (m\hbar) Y_l^m = \frac{\hbar}{i} \times \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(Y_l^m\right) \Rightarrow \left[(m\hbar) Y_l^m\right]^* = \left[\frac{\hbar}{i} \times \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(Y_l^m\right)\right]^*$$

$$\Leftrightarrow m\hbar\left(Y_l^m\right)^* = -\frac{\hbar}{i} \times \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(Y_l^m\right)^* \Leftrightarrow \hat{L}_z\left(Y_l^m\right)^* = -m\hbar\left(Y_l^m\right)^*$$

$$\Rightarrow Y_l^m = \left(Y_l^m\right)^* \times (-1)^m$$