0.1 Moment Cinétique

Soit un système de particules non soumis à un champ extérieur (i.e. système fermé). Lors d'une rotation arbitraire dans l'espace, l'hamiltonien du système ne change pas puisque toutes les positions d'un tel système sont équivalentes dans l'espace.

Mathématiquement cela veut dire que si $\hat{R}$ est un opérateur de rotation alors $\hat{R}(\hat{H}|\Psi\rangle) = \hat{H}(\hat{R}|\Psi\rangle) \forall \Psi$ d'où $\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R} \Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{R}] = 0$.

On sait qu'un opérateur qui ne dépend pas explicitement du temps et qui commute avec $\hat{H}$ est une constante du mouvement.

Ainsi par définition, la grandeur qui se conserve lors d'une rotation, pour un système fermé, s'appelle le moment cinétique orbital du système.

En mécanique classique on a $\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ pour une particule ($\wedge$ symbole du produit vectoriel). En utilisant les règles de correspondance (ici pas besoin d'utiliser la règle de symétrisation car tous les opérateurs qui apparaissent dans les produits commutent entre eux comme par exemple $\hat{Y}\hat{P}_Z = \hat{P}_Z\hat{Y}$ car $[\hat{Y}, \hat{P}_Z] = 0$).

$$\vec{r} \rightarrow \hat{\vec{R}} \quad (1)$$

$$\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{P}} \quad (2)$$

$$\vec{l} \rightarrow \hat{\vec{L}}, \quad (3)$$

on obtient

$$\begin{cases} \hat{L}_X = \hat{Y}\hat{P}_Z - \hat{Z}\hat{P}_Y \\ \hat{L}_Y = \hat{Z}\hat{P}_X - \hat{X}\hat{P}_Z \\ \hat{L}_Z = \hat{X}\hat{P}_Y - \hat{Y}\hat{P}_X \end{cases} \quad (4)$$

Si l'on considère un système fermé formé de N particules et si l'on note $\hat{L}_i$ l'opérateur de moment cinétique orbital d'une particule i l'opérateur de moment cinétique orbital total du système est

$$\hat{\vec{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\vec{L}}_i. \quad (5)$$

Relations de commutation (absolument fondamental en théorie des groupes continus; groupe de S. Lie):

$$\begin{cases} [\hat{L}_X, \hat{L}_Y] = i\hbar\hat{L}_Z \\ [\hat{L}_Y, \hat{L}_Z] = i\hbar\hat{L}_X \\ [\hat{L}_Z, \hat{L}_X] = i\hbar\hat{L}_Y \end{cases} \quad (6)$$

On utilise les permutations circulaires (dans le sens direct) des trois lettres X , Y et Z . Ces trois relations de commutation peuvent se démontrer en utilisant

les formules suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\hat{X}, \hat{P}_X] = i\hbar\hat{1} ; [\hat{Y}, \hat{P}_Y] = i\hbar\hat{1} ; [\hat{Z}, \hat{P}_Z] = i\hbar\hat{1} \\ [\hat{X}, \hat{P}_Y] = 0 ; [\hat{X}, \hat{P}_Z] = 0 \\ [\hat{Y}, \hat{P}_X] = 0 ; [\hat{Y}, \hat{P}_Z] = 0 \\ [\hat{Z}, \hat{P}_X] = 0 ; [\hat{Z}, \hat{P}_Y] = 0 \end{array} \right. \quad (7)$$

Si on définit $\hat{L}^2 \equiv \hat{L}_X^2 + \hat{L}_Y^2 + \hat{L}_Z^2$ on vérifie aussi les relations suivantes

$$\left\{ \begin{array}{l} [\hat{L}^2, \hat{L}_X] = 0 \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_Y] = 0 \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_Z] = 0 . \end{array} \right. \quad (8)$$

Pour démontrer ces relations on utilisera $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$ ainsi que les relations fondamentales (6).

Ainsi on peut mesurer simultanément le carré du moment cinétique et l'une de ses composantes et ces deux opérateurs ont une base commune de vecteurs propres.

Opérateurs $\hat{L}_{X,Y,Z}$ en coordonnées sphériques:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}_X = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_Y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} . \end{array} \right. \quad (9)$$

Démontrons la relation $\hat{L}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$ (celles pour $\hat{L}_X$ et $\hat{L}_Y$ s'obtiennent en utilisant la même démarche). Par définition on a $\hat{L}_Z \equiv \hat{X}\hat{P}_Y - \hat{Y}\hat{P}_X$. Soit la transformation reliant les coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques: $(x = r \sin(\theta) \cos(\varphi), y = r \sin(\theta) \sin(\varphi), z = r \cos(\theta))$. En utilisant la règle des dérivées partielles on obtient

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial\varphi} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial y}{\partial\varphi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial z}{\partial\varphi} \right) . \quad (10)$$

On a de plus

$$\frac{\partial x}{\partial\varphi} = -r \sin(\theta) \sin(\varphi) = -y \quad (11)$$

$$\frac{\partial y}{\partial\varphi} = r \sin(\theta) \cos(\varphi) = x \quad (12)$$

$$\frac{\partial z}{\partial\varphi} = -r \sin(\theta) \sin(\varphi) = 0 , \quad (13)$$

ce qui implique que $\frac{\partial}{\partial \varphi} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y}$. En utilisant les règles de correspondance (en représentation "r")

$$\hat{X} \rightarrow x \quad (14)$$

$$\hat{Y} \rightarrow y \quad (15)$$

$$\hat{P}_X \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (16)$$

$$\hat{P}_Y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad (17)$$

on obtient finalement que

$$\hat{L}_Z \equiv \hat{X}\hat{P}_Y - \hat{Y}\hat{P}_X \quad (18)$$

$$\hat{L}_Z = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} \quad (19)$$

$$\hat{L}_Z = -i\hbar \left(-y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (20)$$

$$\hat{L}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (21)$$

Si on écrit l'équation aux valeurs propres de l'opérateur $\hat{L}_Z$ sous la forme:

$$\hat{L}_Z \Psi(r, \theta, \varphi) = m\hbar \Psi(r, \theta, \varphi) \quad (22)$$

($\hbar$ est présent pour des raisons de dimensions) on obtient l'équation différentielle suivante

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi(r, \theta, \varphi) = m \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (23)$$

dont les solutions sont de la forme:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta) \exp(im\varphi), \quad (24)$$

où $f(r, \theta)$ est une fonction arbitraire de r et θ . Pour que la fonction $\Psi(\vec{r})$ soit une fonction uniforme de $\vec{r}$ (ou encore une fonction univoque ce qui est équivalent à dire que Ψ doit reprendre la même valeur lorsqu'on change φ en $\varphi + 2\pi$) il faut qu'elle soit périodique en φ , de période 2π . Cela implique que m doit être un entier relatif: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \in \mathbb{Z}$.

Les valeurs propres de $\hat{L}_Z$ sont donc les nombres $\hbar m$ où $m \in \mathbb{Z}$.

Opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ (opérateurs d'échelle)

Par définition on a: $\hat{L}_+ \equiv \hat{L}_X + i\hat{L}_Y$ et $\hat{L}_- \equiv \hat{L}_X - i\hat{L}_Y$. D'après leur définition les opérateurs $\hat{L}_X$ et $\hat{L}_Y$ sont hermitiques. Ainsi, on vérifie que:

$$\left(\hat{L}_+ \right)^\dagger = \hat{L}_-. \quad (25)$$

On démontre facilement les relations suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\hat{L}_+, \hat{L}_- \right] = 2\hbar\hat{L}_Z \\ \left[\hat{L}_Z, \hat{L}_\pm \right] = \pm\hbar\hat{L}_\pm \\ \left[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm \right] = 0 \\ \hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_Z^2 + \hbar\hat{L}_Z \\ \hat{L}_-\hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_Z^2 - \hbar\hat{L}_Z . \end{array} \right. \quad (26)$$

Valeurs propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_Z$.

Puisque $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_Z$ commutent, ils peuvent avoir des vecteurs propres communs. Notons $\hbar m$ et $\hbar^2 l(l+1)$ (le facteur $\hbar^2$ assure la bonne dimension physique) les valeurs propres de $\hat{L}_Z$ et $\hat{L}^2$ et soient $|lm\rangle$ les vecteurs propres communs aux deux opérateurs. On sait que l'on a $\langle l'm'|lm\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$ et que

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}_Z|lm\rangle = \hbar m|lm\rangle \\ \hat{L}^2|lm\rangle = \hbar^2 l(l+1)|lm\rangle . \end{array} \right. \quad (27)$$

Montrons que l est positif ou nul car les valeurs propres de $\hat{L}^2$ sont positives (somme de carrés d'opérateurs hermitiens).

$$\|\hat{L}_+|lm\rangle\|^2 = \langle lm|\hat{L}_-\hat{L}_+|lm\rangle \quad (28)$$

$$= \langle lm|\hat{L}^2 - \hat{L}_Z^2 - \hbar\hat{L}_Z|lm\rangle \quad (29)$$

$$= \hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \quad (30)$$

$$= \hbar^2(l-m)(l+m+1) \geq 0 . \quad (31)$$

De même on a $\|\hat{L}_-|lm\rangle\|^2 = \hbar^2(l+m)(l-m+1) \geq 0$. Pour que ces deux relations soient vérifiées il faut que:

$$-l \leq m \leq +l . \quad (32)$$

En utilisant la relation $[\hat{L}_Z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm$ on peut écrire $\hat{L}_Z\hat{L}_\pm|lm\rangle = (\hat{L}_\pm\hat{L}_Z \pm \hbar\hat{L}_\pm)|lm\rangle = \hbar(m \pm 1)\hat{L}_\pm|lm\rangle$. On voit que $\hat{L}_\pm|lm\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{L}_Z$ pour la valeur propre $\hbar(m \pm 1)$. Ainsi:

$\hat{L}_+$ fait croître m d'une unité

$\hat{L}_-$ fait décroître m d'une unité.

C'est la raison pour laquelle ces opérateurs sont appelés opérateurs d'échelle.

D'après (32) la plus petite valeur de m est égale à $-l$ et est associée au vecteur propre $|l-l\rangle$. Appliquons plusieurs fois l'opérateur $\hat{L}_+$ à ce vecteur. On obtient $\hat{L}_+|l-l\rangle, \dots, \hat{L}_+^p|l-l\rangle$ qui sont des vecteurs propres de $\hat{L}_Z$ associés aux valeurs propres $\hbar(-l+1), \dots, \hbar(-l+p)$. Or la valeur maximale de m est égale à $+l$, on a donc une suite de valeurs propres en nombre limité. On a ainsi $+l = -l + p \Rightarrow p = 2l$ ou $l = p/2$. Comme $p \in \mathbb{N} \Rightarrow l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

D'après (32) à une valeur de l donnée correspondent $(2l+1)$ valeurs propres de $\hat{L}_Z$. Comme $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \in \mathbb{Z}$, l est forcément entier: $l = 0, 1, 2, \dots \in \mathbb{N}$. On a une base de $(2l+1)$ vecteurs $\{|l-l\rangle, |l-l+1\rangle, \dots, |l+l\rangle\}$.

Matrices des opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$.

On sait que $\hat{L}_+|lm\rangle = \lambda|lm+1\rangle$. Trouvons l'expression de λ . Pour cela on écrit $\|\hat{L}_+|lm\rangle\|^2 = |\lambda|^2\langle lm+1|lm+1\rangle = |\lambda|^2$. Or on a vu que $\|\hat{L}_+|lm\rangle\|^2 = |\lambda|^2 = \hbar^2(l-m)(l+m+1)$ d'où $|\lambda|^2 = \hbar^2[l(l+1) - m(m+1)]$. On fait de même pour $\hat{L}_-$ ce qui nous permet d'écrire:

$$\hat{L}_\pm|lm\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}|lm\pm 1\rangle. \quad (33)$$

Comme $\langle l'm'|lm\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$ (base propre orthonormée) car $\hat{L}_Z$ et $\hat{L}^2$ sont des opérateurs hermitiens on a

$$\langle l'm'|\hat{L}_\pm|lm\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}\delta_{ll'}\delta_{m\pm 1m'}. \quad (34)$$

Matrices des opérateurs $\hat{L}_X$, $\hat{L}_Y$ et $\hat{L}_Z$.

A partir des définitions de $\hat{L}_\pm$ on a $\hat{L}_X = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)$ et $\hat{L}_Y = -\frac{i}{2}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)$. A partir de (34) on obtient sans difficulté

$$\begin{aligned} \langle l'm'|\hat{L}_X|lm\rangle &= \frac{\hbar}{2} \left(\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\delta_{ll'}\delta_{m+1m'} + \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\delta_{ll'}\delta_{m-1m'} \right) \\ \langle l'm'|\hat{L}_Y|lm\rangle &= -\frac{i\hbar}{2} \left(\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\delta_{ll'}\delta_{m+1m'} - \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\delta_{ll'}\delta_{m-1m'} \right) \\ \langle l'm'|\hat{L}_Z|lm\rangle &= \hbar m\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \end{aligned}$$

Représentation matricielle (exemple: $l=1$)

Pour $l=1$ on a la base $\{|1-1\rangle, |10\rangle, |1+1\rangle\}$. Dans cette base les opérateurs $\hat{L}_X$, $\hat{L}_Y$ et $\hat{L}_Z$ ont pour expression:

$$\hat{L}_X = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (35)$$

$$\hat{L}_Y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix} \quad (36)$$

$$\hat{L}_Z = \hbar \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (37)$$

Fonctions propres communes de $\hat{L}_Z$ et $\hat{L}^2$.

On a vu que $\Psi(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta) \exp(im\varphi)$ avec $m \in \mathbb{Z}$. Comme dans les expressions de $\hat{L}_Z$ et $\hat{L}^2$ r n'apparaît pas, les fonctions propres communes à $\hat{L}_Z$ et $\hat{L}^2$ peuvent s'écrire sous la forme:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (38)$$

$R(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde et $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ la partie angulaire aussi appelée harmoniques sphériques. A partir des relations déjà obtenues $\hat{L}_Z \Psi = \hbar m \Psi$ et $\hat{L}^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi$ on obtient à partir de (38)

$$\hat{L}_Z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (39)$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) . \quad (40)$$

Les fonctions propres $f(r, \theta) \exp(im\varphi)$ de $\hat{L}_Z$ montrent que $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ s'écrit comme

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = F_{lm}(\theta) \exp(im\varphi) . \quad (41)$$

En écrivant $\hat{L}^2 = \hat{L}_X^2 + \hat{L}_Y^2 + \hat{L}_Z^2$ et en utilisant les expressions différentielles des opérateurs $\hat{L}_X$, $\hat{L}_Y$ et $\hat{L}_Z$ données en (9) on obtient

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) . \quad (42)$$

En utilisant cette dernière expression ainsi que (41) et $\hat{L}^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi$ on obtient l'équation différentielle dont $F_{lm}(\theta)$ est solution à savoir

$$\left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} + l(l+1) \right) F_{lm}(\theta) = 0 . \quad (43)$$

C'est une équation classique en théorie des fonctions sphériques. Elle a des solutions finies et univoques pour $l \in \mathbb{N}$ tels que $-l \leq m \leq +l$. Ce sont les polynômes de Legendre associés $P_{lm}(\cos(\theta))$. On a finalement

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} P_{lm}(\cos(\theta)) \exp(im\varphi) , \quad (44)$$

avec

$$P_{lm}(u) = \frac{(1-u^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{du^{l+m}} (u^2-1)^l \quad (45)$$

$$\left[(1-u^2) \frac{d^2}{du^2} - 2u \frac{d}{du} + l(l+1) - \frac{m^2}{(1-u^2)} \right] P_{lm}(u) = 0 . \quad (46)$$

Les (fonctions) harmoniques sphériques sont orthogonales entre elles (fonctions propres d'opérateurs hermitiens). On a donc

$$\langle l' m' | l m \rangle = \delta_{l' l} \delta_{m' m} \quad (47)$$

$$= \int \int \langle l' m' | \theta, \varphi \rangle \langle \theta, \varphi | l m \rangle d\Omega \quad (48)$$

$$= \int \int Y_{l' m'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (49)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_{l' m'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta . \quad (50)$$

On rappelle que: $d\Omega \equiv \sin(\theta)d\theta d\varphi$ est l'angle solide, $\int \int |\theta, \varphi\rangle\langle\theta, \varphi| d\Omega = \hat{1}$ et $Y_{lm}(\theta, \varphi) \equiv \langle\theta, \varphi|lm\rangle$ (représentation (θ, φ) du ket $|lm\rangle$).

Deux propriétés et un exemple ($l = 1$).

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \varphi) \quad (51)$$

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} P_l(\cos(\theta)) \quad (52)$$

où $P_l(\cos(\theta))$ sont les polynômes de Legendre.

Pour $l = 1$ on a:

$$Y_{1-1}(\theta, \varphi) = -Y_{11}^*(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \exp(-i\varphi) \quad (53)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \quad (54)$$

$$Y_{11}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \exp(i\varphi) . \quad (55)$$