Le moment cinétique et l'atome d'hydrogène

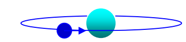
Chapitres 10 et 11

(§ 11.1 et 11.6 hors programme)

Le potentiel coulombien

Recherche des états propres $\Psi(x,y,z)$ et de leurs énergies pour

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\hat{r})$$



$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \qquad r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_i] = 0 \qquad i = x, y, z$$

L'opérateur $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ commute avec l'hamiltonien :

On peut diagonaliser simultanément $\hat{H}$ et une composante $\hat{L}_i$

Premier pas vers l'étude du magnétisme

Comme en physique classique, il existe en mécanique quantique une relation fondamentale entre le moment cinétique d'un système et son moment magnétique

Pour caractériser les propriétés magnétiques d'un atome, d'une particule, …, il faut connaître son état de moment cinétique

cf. prochain cours sur la physique du spin ½
et la résonance magnétique nucléaire

1. Le moment cinétique orbital

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$$

Rappel sur $\vec{\hat{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$

Trois composantes
$$\left\{ \begin{array}{rcl} \hat{L}_x &=& \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{L}_y &=& \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{L}_z &=& \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{array} \right.$$

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

Relation de commutation : $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad , \dots$

On ne peut pas diagonaliser simultanément deux composantes de $\vec{\hat{L}}$

L'observable $\hat{L}^2$

Bien que $\hat{L}_z$ ne commute pas avec $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$, on a : $[\hat{L}_z, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2] = 0$

et par conséquent : $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$

où on a posé : $\hat{L}^2 = L_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

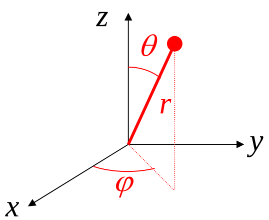
On peut donc diagonaliser simultanément $\hat{L}^2$ et une des trois observables :

$$\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z.$$

On choisit traditionnellement : $\left\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\right\}$

Diagonalisation de $\left\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\right\}$: l'approche fonction d'onde

On passe en coordonnées sphériques d'axe Oz et on cherche :



$$\begin{array}{rcl} \hat{L}^2\psi(r,\theta,\varphi) &=& \beta\ \psi(r,\theta,\varphi) \\ \hat{L}_z\psi(r,\theta,\varphi) &=& \gamma\ \psi(r,\theta,\varphi) \end{array}$$

Attention : $\psi(r,\theta,\varphi + 2\pi) = \psi(r,\theta,\varphi)$

$$\begin{array}{rcl} \hat{L}_z &=& \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial\varphi} \\ \hat{L}^2 &=& -\hbar^2\left(\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \end{array}$$

Legendre (1752-1833)
harmoniques sphériques

Diagonalisation de $\hat{L}_z$ dans l'approche fonction d'onde

On part de $\hat{L}_z\,\psi(\vec{r}) = \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial\psi(\vec{r})}{\partial\varphi}$ et on résout $\hat{L}_z\,\psi(\vec{r}) = \gamma\psi(\vec{r})$

$$\frac{\partial\psi(\vec{r})}{\partial\varphi} = \frac{i\gamma}{\hbar}\psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r}) = e^{i\gamma\varphi/\hbar}\,F(r,\theta)$$

$$\psi(r,\theta,\varphi+2\pi) = \psi(r,\theta,\varphi) \Rightarrow \frac{2\pi\gamma}{\hbar} = 2\pi m \quad , m \text{ entier}$$

Les valeurs propres sont donc de la forme $\gamma = m\hbar \quad m$ entier

et les fonctions propres associées sont $\psi(r,\theta,\varphi) = e^{im\varphi}\,F(r,\theta)$

Remarque sur les variables pertinentes

Les opérateurs $\hat{L}_z, \hat{L}^2$ ne font intervenir que les variables θ, φ et pas r.

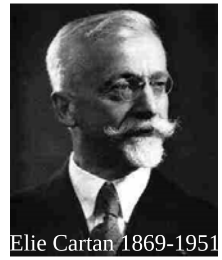
$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad \hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\cdots\frac{\partial}{\partial\theta}\cdots\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

Imposer à $\psi(r,\theta,\varphi)$ d'être état propre de $\hat{L}_z, \hat{L}^2$ permettra de déterminer la dépendance en θ,φ, mais pas la dépendance en r

$$\psi(r,\theta,\varphi) = Y(\theta,\varphi)\; R(r)$$

$Y(\theta,\varphi)$ **: harmoniques sphériques**

La dépendance en r viendra ultérieurement, lorsqu'on aura précisé l'hamiltonien, en particulier le potentiel $V(r)$



Elie Cartan 1869-1951

Diagonalisation de $\left\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\right\}$: la méthode algébrique

On va travailler uniquement avec les relations de commutation : $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \;,\; \ldots$

plus facile que la méthode « fonction d'onde »

Intérêt supplémentaire :
la méthode suivie ne s'applique pas seulement à $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$

mais aussi à d'autres observables comme : $\hat{\vec{J}} = \sum_{n=1}^{N} \hat{\vec{L}}_n = \sum_{n=1}^{N} \hat{\vec{r}}_n \times \hat{\vec{p}}_n$

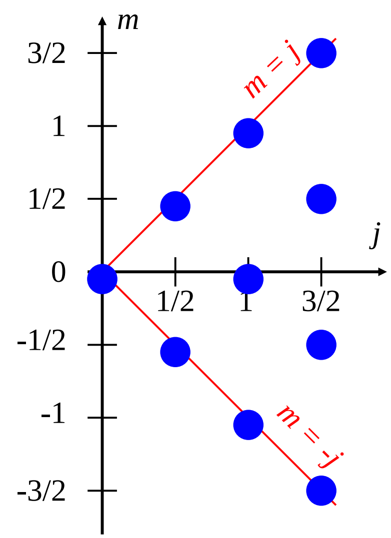
pour un système composite, ou à d'autres moments cinétiques sans équivalent classique (spin).

2.

Le problème général d'une observable de moment cinétique

$$\hat{\vec{J}} = \left\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\right\}$$

Les valeurs propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$



j	m	val. prop. de $\hat{J}^2$	val. prop. de $\hat{J}_z$
0	0	0	0
1/2	1/2 -1/2	$3\hbar^2/4$	$\hbar/2$ $-\hbar/2$
1	1 0 -1	$2\hbar^2$	$\hbar$ 0 $-\hbar$

3.

Retour sur le moment cinétique orbital

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \qquad\qquad |j,m\rangle \;\rightarrow |\ell,m\rangle$$

Les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$

La fonction propre commune à $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, associée aux valeurs propres $\ell(\ell+1)\,\hbar^2$ et $m\,\hbar$ est notée :

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

On la choisit normée : $\displaystyle\int \left|Y_{\ell,m}(r,\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta \; d\theta \; d\varphi = 1$

Après la méthode algébrique, on s'attendrait à ce que ℓ et m puissent être entiers ou demi-entiers, mais….

ℓ et m doivent être entiers

Contrainte en coordonnées sphériques : $\psi(r,\theta,\varphi+2\pi) = \psi(r,\theta,\varphi)$

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi+2\pi) = Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

On a déjà trouvé la dépendance en φ de $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$

$\hat{L}_z = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$ ⇒ fonction propre associée à $m\,\hbar$

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = F_{\ell,m}(\theta)\; e^{im\varphi}$$

Ceci impose :

$\exp(i\,2m\pi) = 1$ ⇒ m entier ⇒ ℓ entier

Exemple d'harmoniques sphériques : les états de moment cinétique nul

On part de $\ell = m = 0$ et on cherche $Y_{0,0}(\theta,\phi)$ telle que

$$\hat{L}_z\, Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = 0 \qquad\qquad \hat{L}_+\, Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = 0$$

avec : $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = \hbar\; e^{i\varphi}\left(\dfrac{\partial}{\partial\theta} + i\,\cot(\theta)\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right)$

On en déduit : $Y_{0,0}(\theta,\phi) = \text{constante}$

$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)$ **état à symétrie sphérique (état s)**

Les harmoniques sphériques (suite)

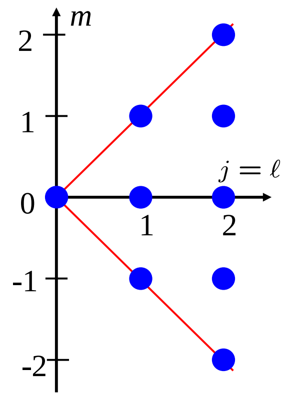
Moment cinétique 1: $Y_{\ell=1,m}(\theta,\varphi)$

états p

$|\ell=1,m=1\rangle \quad \sin\theta\, e^{i\varphi}$

$|\ell=1,m\rangle \rightarrow |\ell=1,m=0\rangle \quad \cos\theta$

$|\ell=1,m=-1\rangle \quad \sin\theta\, e^{-i\varphi}$



cf. orbitales p_x,p_y,p_z des chimistes

4.

L'atome d'hydrogène

Le problème de Kepler quantique

Electron (masse m_e, charge $-q$) autour du noyau (charge Zq).

Quels sont les états propres $\psi(r,\theta,\varphi)$ et les énergies propres E de

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \quad \text{avec} \quad e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \quad ?$$

L'hamiltonien $\widehat{H}$ est invariant par rotation : il commute avec $\widehat{L}^2$, $\widehat{L}_z$

On va chercher les états propres de $\widehat{H}$ parmi les états propres de $\widehat{L}^2$, $\widehat{L}_z$

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\; Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

seule reste à déterminer la dépendance en r…

L'équation radiale pour l'atome d'hydrogène

On reporte $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\; Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ dans l'éq. aux val. propres

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{r}\right)\psi(r,\theta,\varphi) = E\,\psi(r,\theta,\varphi)$$

On utilise : $\Delta = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}r - \dfrac{\widehat{L}^2}{r^2\hbar^2}$ et on arrive à :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right)R(r) = E\,R(r)$$

problème 1D

Unités caractéristiques de la physique atomique

Pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$)

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,053 \text{ nm}$$ rayon de Bohr

$$E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$$ Rydberg

$$v = \frac{e^2}{\hbar} = 2.2\ 10^6 \text{ m/s}$$ en utilisant $\frac{1}{2} m_e v^2 \sim E_I$

ou $m_e a_1 v \sim \hbar$

Les électrons atomiques sont-ils relativistes ?

Pour l'atome d'hydrogène, on a $v \ll c$ ou encore

$E_I \ll m_e c^2 = 511 \text{ keV}$ *approximation non relativiste valable*

Pour un noyau de charge *Z :*

$$a_1^{(Z)} = \frac{\hbar^2}{m_e Z e^2}$$

$$E_I^{(Z)} = \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2}$$

Noyau de plomb, Z=82

$a_1^{(Z)} \simeq 6 \times 10^{-13}$ m

$E_I^{(Z)} \simeq 100$ keV

Approximation non relativiste discutable pour Z grand

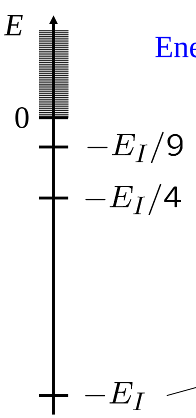
Schrödinger $\Rightarrow$ Dirac

Etats stationnaires de moment cinétique nul $\ell = 0$: états s

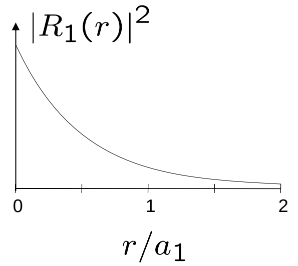
$Z = 1$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r}\frac{d^2}{dr^2}r - \frac{e^2}{r}\right)R(r) = E\,R(r)$$

Energies des états liés : $E = -E_I/n^2$ $\quad n = 1, 2, \ldots$

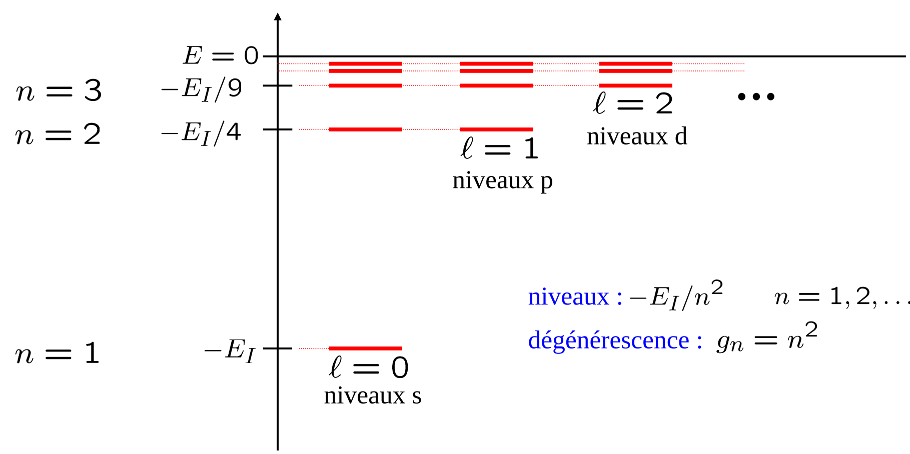


$R_1(r) \propto e^{-r/a_1}$



Energies propres de l'atome d'hydrogène (ℓ quelconque)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r}\right)R(r) = E\,R(r)$$



niveaux : $-E_I/n^2$ $\quad n = 1, 2, \ldots$

dégénérescence : $g_n = n^2$

L'atome d'hydrogène au plan expérimental

Un des systèmes physiques les mieux connus : en tenant compte des corrections relativistes et liées à la théorie quantique des champs, on arrive à un accord théorie expérience au niveau de 10^{-12}

Spectroscopie laser, par exemple sur la transition 1s-2s (Paris & Munich)

$$\frac{E_I}{hc} = 10\ 973\ 731{,}568\ 59(10)\ \ \mathrm{m}^{-1}$$

Et les anti-atomes?

6 janvier 1996

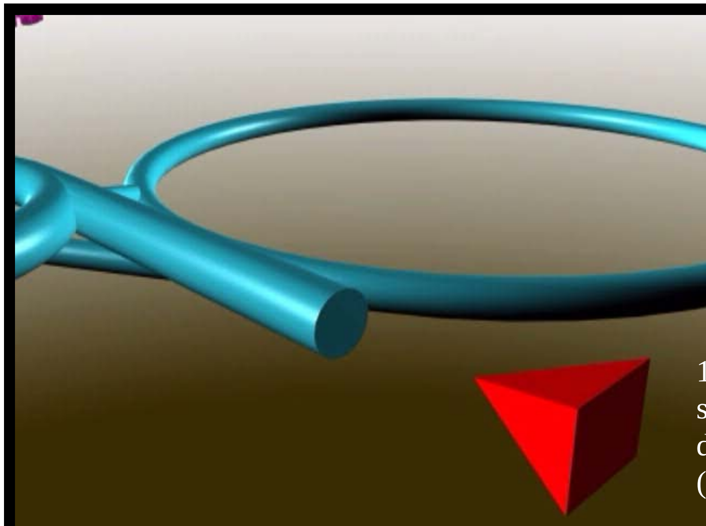
Depuis quelques années, on sait fabriquer de l'anti-hydrogène : un anti-proton (charge $-q$) et un positron (ou anti-électron, charge $+q$)

Un réservoir incomparable d'énergie ?

1 gramme d'anti-matière s'annihilant avec 1 gramme de matière suffisent à envoyer la navette spatiale hors de l'attraction terrestre

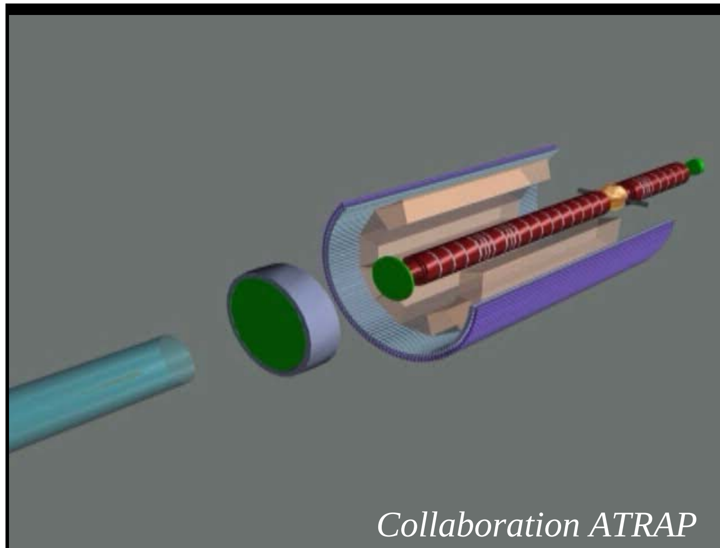
Les niveaux d'énergie sont-ils les mêmes que ceux de H ?

http://info.web.cern.ch/info/Announcements/CERN/2002/0918-CoolAntiH/



10^{13} protons sur une cible en cuivre

10^{7} antiprotons stockés et décélérés (5 MeV) (durée : 1 minute)



150 000 antiprotons sont refroidis et piégés

2 millions de positrons issus d'une source de ^{22}Na

Les anti-atomes formés sont neutres et s'échappent du piège ($n \approx 50$)

Que penser des valeurs ½ entières de j ?

Valeurs éliminées pour le moment cinétique orbital en raison de :

$$\psi(r,\theta,\varphi+2\pi)=\psi(r,\theta,\varphi)$$

Artefact ou indication d'un "monde" plus vaste ?

la physique du spin ½