

Chapitre I : Systèmes à un électron

1 Particule (sans spin) dans un potentiel central

Potentiel central : $V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|)$

Opérateur hamiltonien associé à la particule :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(|\vec{r}|) \quad (1)$$

Objectif : déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres de \hat{H} .

1.1 Invariance par rotation

Ce système (particule évoluant dans un potentiel central) est invariant par rotation¹ (si l'origine est sur l'axe de rotation).

On considère la rotation d'un angle α autour de la direction \vec{n} , où \vec{n} est un vecteur unitaire :

$$\vec{\alpha} = \alpha \vec{n}$$

L'opérateur rotation s'écrit :

$$\hat{R}_{\vec{n}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L} \cdot \vec{n}} \quad (2)$$

où $\hat{L} = \vec{r} \wedge \hat{p}$ (opérateur moment cinétique orbital)

L'invariance par rotation se traduit par :

$$\hat{H} = \hat{R}_{\vec{n}}^\dagger(\vec{\alpha}) \hat{H} \hat{R}_{\vec{n}}(\vec{\alpha}) \quad \forall \vec{\alpha} \quad (3)$$

où $\hat{R}_{\vec{n}}^\dagger$ est l'opérateur adjoint de $\hat{R}_{\vec{n}}$.

Cas $|\vec{\alpha}| \rightarrow 0$:

$$\hat{R}_{\vec{n}}(\alpha) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L} \cdot \vec{n} + \mathcal{O}(|\alpha|^2)$$

L'équation (3) devient :

$$\hat{H} = \left(\mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L} \cdot \vec{n} \right) \hat{H} \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L} \cdot \vec{n} \right) + \mathcal{O}(|\alpha|^2)$$

$$\hat{H} = \hat{H} + \frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L} \cdot \vec{n} \hat{H} - \frac{i}{\hbar} \alpha \hat{H} \hat{L} \cdot \vec{n} + \mathcal{O}(|\alpha|^2)$$

$$\Rightarrow -\alpha (\hat{H} \hat{L} \cdot \vec{n} - \hat{L} \cdot \vec{n} \hat{H}) = 0$$

$$\text{soit, si } \alpha \neq 0 : \quad \left[\hat{H}, \hat{L} \cdot \vec{n} \right] = 0$$

\hat{H} commute avec la projection de l'opérateur moment cinétique orbital sur l'axe de rotation.

¹N. B. : l'invariance par rotation des lois de la physique doit être considérée comme un postulat, justifié par l'expérience.

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = [\hat{H}, \hat{L}_y] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

→ Les trois composantes de $\hat{\vec{L}}$ sont des constantes du mouvement (au sens de la mécanique quantique) pour une particule évoluant dans un potentiel central.

On en déduit aisément (montrez le) :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_+] = [\hat{H}, \hat{L}_-] = 0$$

$$\text{où } \begin{cases} \hat{L}_+ = \hat{L}_x + i \hat{L}_y \\ \hat{L}_- = \hat{L}_x - i \hat{L}_y \end{cases}$$

On a donc *a priori*, quatre constantes du mouvement (\hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z et \hat{L}^2) mais les \hat{L}_i ne commutent pas entre elles. On prend \hat{L}^2 , \hat{L}_z et \hat{H} pour former un E.C.O.C.

En résumé : $V(r)$ invariant par rotation → \hat{H} commute avec \hat{L}^2 et \hat{L}_z → simplification considérable de la recherche des valeurs propres et vecteurs propres de \hat{H} (car on peut imposer à ces vecteurs d'être également vecteurs propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z).

1.2 Nombres quantiques et dégénérescence essentielle

\hat{H} commute avec \hat{L}^2 et \hat{L}_z donc il existe une base $\{|k, l, m\rangle\}$ de vecteurs propres communs à \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z (dans cette base, la représentation de \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z est diagonale).

Les trois indices² k , l et m se réfèrent aux équations aux valeurs propres vérifiées par chacun de ces trois opérateurs :

$$\begin{cases} \hat{H} |k, l, m\rangle = E_{klm} |k, l, m\rangle & (4a) \\ \hat{L}^2 |k, l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |k, l, m\rangle & (4b) \\ \hat{L}_z |k, l, m\rangle = m \hbar |k, l, m\rangle & (4c) \end{cases}$$

où E_{klm} dépend du potentiel $V(|\vec{r}|)$.

Montrons que E_{klm} ne dépend pas de m :

$$\text{On a } [\hat{H}, \hat{L}_+] = 0 \quad \text{donc} \quad \hat{H} \hat{L}_+ |k, l, m\rangle = \hat{L}_+ \hat{H} |k, l, m\rangle$$

$$\text{or } \hat{L}_+ |k, l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |k, l, m+1\rangle$$

$$\text{donc } \hat{H} \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |k, l, m+1\rangle = \hat{L}_+ E_{klm} |k, l, m\rangle$$

$$\hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} E_{kl(m+1)} |k, l, m+1\rangle = E_{klm} \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |k, l, m+1\rangle$$

$$\text{d'où } \boxed{E_{kl(m+1)} = E_{klm}}$$

D'autre part, $-l \leq m \leq +l$

Donc, pour chaque valeur de l , on a $(2l+1)$ états dégénérés (*i. e.* de même énergie E_{kl}).

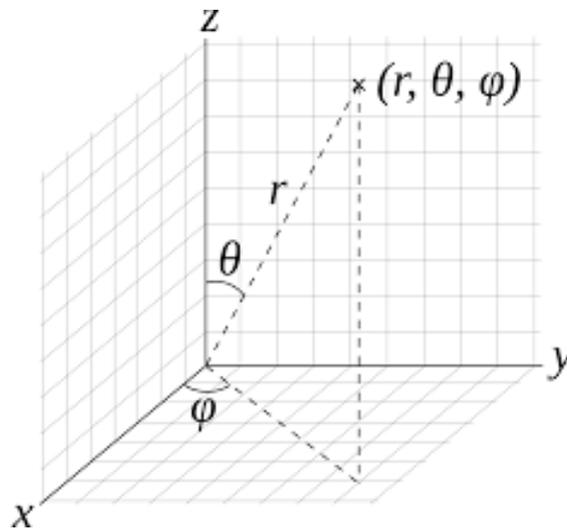
Cette dégénérescence, dite **essentielle**, provient de l'invariance par rotation et se produit quelle que soit la forme particulière de l'hamiltonien³.

² k : nombre quantique radial, l : azimutal, m : magnétique.

³ \hat{H} dépend de \hat{L}^2 mais non de \hat{L}_z → pas de dépendance en m .

1.3 Equation de Schrödinger radiale

1.3.1 Hamiltonien dans un système de coordonnées sphériques



Dans l'expression (1) de \hat{H} , l'opérateur \hat{p}^2 s'écrit en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$: $-\hbar^2 \vec{\nabla}^2$.

$$\text{Or } \vec{\nabla}^2 = \Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]}_{-\vec{L}^2/\hbar^2}$$

N. B. : toute la partie angulaire s'exprime en fonction de \vec{L}^2 .

donc
$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m} \frac{1}{r^2} \vec{L}^2 + V(r)}$$
 (en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$) (5)

1.3.2 Etats propres de \hat{H} , \vec{L}^2 et \hat{L}_z

Projetons les vecteurs $|k, l, m\rangle$ en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | k, l, m \rangle &= \langle r, \theta, \varphi | k, l, m \rangle \\ &= f_{klm}(r, \theta, \varphi) \end{aligned}$$

Les f_{klm} sont fonctions propres de \vec{L}^2 et L_z . Compte tenu de la forme de H dans l'expression (5), on peut factoriser les f_{klm} en une partie radiale et une partie angulaire :

$$\boxed{f_{klm}(r, \theta, \varphi) = R_{klm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)}$$
 (6)

où les Y_{lm} sont connues (harmoniques sphériques) et indépendantes de $V(r)$.

Montrer que les $R_{klm}(r)$ ne dépendent pas de m .

1.3.3 Equation de Schrödinger radiale

L'équation (4a) s'écrit, en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$: $HR_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = E_{kl}R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\text{soit } \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m} \frac{1}{r^2} \vec{L}^2 + V(r) \right] R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = E_{kl}R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\text{or } \vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\text{donc } \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R_{kl}(r) = E_{kl}R_{kl}(r)$$

On pose : $\boxed{u_{kl}(r) = rR_{kl}(r)}$ ($r \geq 0$ demi espace)

On obtient alors :

$$\boxed{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right\} u_{k,l}(r) = E_{k,l} u_{k,l}(r)}$$
 (7)

Cette équation est analogue à celle que l'on aurait à résoudre dans le cas d'un problème à 1 dimension où une particule de masse m se déplace dans un potentiel effectif :

$$\boxed{V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}}$$
 (8)

avec $r \geq 0$.

L'équation aux dérivées partielles portant sur 3 variables r, θ, φ est remplacée par une équation différentielle de la seule variable r et dépendant d'un paramètre l .

N. B. : Le terme $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$ est toujours positif ou nul: on l'appelle *potentiel centrifuge*.

N. B. 2 : Classiquement, on aurait $V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\mathcal{L}^2}{2mr^2}$.

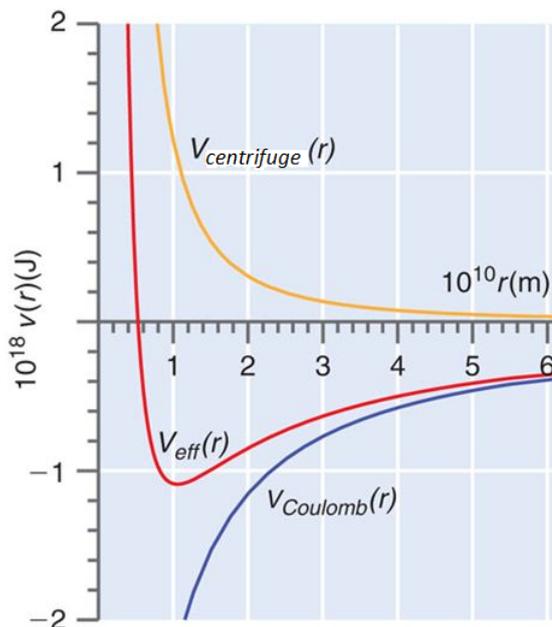


Figure : Allure du potentiel effectif dans le cas d'un potentiel Coulombien pour $l = 1$

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

1.3.4 Normalisation des états propres

On veut $\langle k, l, m | k, l, m \rangle = 1$

$$\iff \int d^3r R_{k,l}(r) R_{k,l}^*(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) = 1$$

$$\text{or } \int d\Omega Y_{l,m}(\theta, \varphi) Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) = 1 \quad \text{avec } d\Omega = d\cos(\theta)d\varphi,$$

$$\text{donc } \int_0^\infty R_{k,l}(r) R_{k,l}^*(r) r^2 dr = 1 \quad \text{soit :}$$

$$\boxed{\int_0^{+\infty} |u_{k,l}(r)|^2 dr = 1}$$

1.3.5 Comportement à l'origine

Il faut que $\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$ pour que $f_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ reste finie en $r = 0$. Cela est vrai dans tous les cas réalistes (sinon l'hamiltonien n'a pas de limite inférieure).

$$\rightarrow \boxed{u_{k,l}(0) = 0}$$

(on impose une barrière infinie à l'origine).

1.3.6 Résumé

- $V(r)$ invariant par rotation $\iff [\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$
 $\longrightarrow f_{k,l,m}(\vec{r}) = R_{k,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
- Les fonctions $u_{k,l}(r) = r R_{k,l}(r)$ satisfont à l'équation de Schrödinger à une dimension dans le domaine $[0, +\infty]$ avec un hamiltonien \hat{H}_{1D}^l à une dimension qui s'écrit :

$$H_{1D}^l = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}}_{V_{eff}(r)} + V(r)$$

$$\text{et avec les conditions : } \begin{cases} u_{k,l}(0) & = 0 \\ \int_0^\infty |u_{k,l}(r)|^2 dr & = 1 \end{cases}$$

- \hat{H}, \hat{L}^2 et \hat{L}_z forment un E.C.O.C. \iff si l'on fixe les valeurs de $E_{k,l}, \hbar^2 l(l+1)$ et $m\hbar$, il leur correspond une seule fonction $f_{k,l,m}(\vec{r})$. En effet, la valeur de $\hbar^2 l(l+1)$ indique quelle est l'équation qui donne la fonction radiale, $E_{k,l}$ fixe de façon univoque $R_{k,l}(r)$, enfin il existe une seule $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ pour l et m donnés.

Applications : les résultats généraux obtenus pour le potentiel central s'appliquent exactement pour tous les cas suivants :

- atome d'hydrogène et ses isotopes (deuterium, tritium)
- systèmes hydrogénoïdes ($\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}, \dots$)
- positronium: $e^+ + e^-$, muonium : $\mu^+ + e^-$, atomes muoniques (ex: $p^+ + \mu^-$), ...

De plus, le potentiel central est une plus ou moins bonne première approximation pour les ions alcalins ($\text{Li}^+, \text{K}^+, \dots$) voire même pour tous les autres atomes du tableau périodique (voir chapitre suivant).

2 Structure électronique de l'atome d'hydrogène

2.1 Hamiltonien électronique de l'atome d'hydrogène

Hydrogène : un proton p^+ et un électron e^- en interaction via un potentiel $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qui ne dépend que de $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \Rightarrow$ l'étude peut être ramenée à celle d'une particule unique plongée dans le potentiel $V(r)$ dans le repère du centre de masse (CDM), Cf. TD 1.

Masse du CDM: $M = m_1 + m_2$, masse de la particule relative $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (masse réduite).

Ici, le potentiel central s'écrit : $V(r) = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{r}$ avec $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$.

D'où l'opérateur hamiltonien (en notation de Dirac): $\hat{H} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$

Approximation : $m_p \gg m_e$ ($m_e \sim \frac{m_p}{1800}$) $\rightarrow \mu \sim m_e$
(ici la particule fictive s'identifie à l'électron et le CDM au proton).

2.2 Equation de Schrödinger radiale en unités réduites

Définition des **unités atomiques** : à partir de \hbar , m_e et e , on peut former:

1. une longueur $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ (rayon de Bohr). $a_0 \simeq 0.529177 \text{ \AA}$.
2. une énergie $Ha = \frac{e^2}{a_0} = \frac{e^4 m_e}{\hbar^2}$ (Hartree).

On utilise couramment le Rydberg: $1Ry = \frac{1}{2}Ha = \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} \simeq 13.6058 \text{ eV}$.

Remarque : on peut aussi former une vitesse $v = \frac{e^2}{\hbar}$ (il s'agit typiquement de la vitesse des électrons pour les niveaux les plus bas). Le rapport de cette vitesse et de celle de la lumière définit la constante sans dimension $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$.

On peut alors former des **unités réduites** :
$$\begin{cases} \rho &= \frac{r}{a_0} \\ \epsilon_{k,l} &= \frac{E_{k,l}}{Ry} \end{cases} \quad (9)$$

Compte tenu de la forme du potentiel et des unités a_0 et Ry , l'équation (7) devient :

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \frac{1}{a_0^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{a_0^2 \rho^2} - \frac{e^2}{a_0 \rho} \right\} u_{k,l}(\rho) = Ry \epsilon_{k,l} u_{k,l}(\rho) \\ \Leftrightarrow & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{m_e^2 e^4}{\hbar^4} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{m_e^2 e^4}{\hbar^4} \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{1}{\rho} \right\} u_{k,l}(\rho) = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \epsilon_{k,l} u_{k,l}(\rho) \end{aligned}$$

En simplifiant par $\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$, on obtient :

$$\boxed{\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \right\} u_{k,l}(\rho) = \epsilon_{k,l} u_{k,l}(\rho)} \quad (10)$$

avec la condition $u_{k,l}(0) = 0$

(de plus, pour obtenir des états liés, on ajoute la condition limite $u_{k,l}(+\infty) = 0$).

La résolution s'effectue en utilisant un développement de $u_{k,l}(\rho)$ en série entière $\sim e^{-\rho\sqrt{\epsilon_{k,l}}} \sum c_q \rho^q$.
Série convergente \leftrightarrow il existe un c_k nul (ainsi que c_{k+1}, \dots).

2.3 Energies propres $\epsilon_{n,l}$ et dégénérescence accidentelle

On peut montrer que pour chaque valeur de l , les énergies des états liés sont :

$$\epsilon_{k,l} = -\frac{1}{(k+l)^2} = \boxed{\epsilon_{n,l} = -\frac{1}{n^2}}$$

avec $n > l$, n entier ($n = l + 1, l + 2, \dots$)⁴.

\Rightarrow Les énergies ne dépendent pas de l . Il existe une dégénérescence (dite à tort) *accidentelle*⁵ (en plus de la dégénérescence essentielle). N. B. : celle-ci est le propre des potentiels en r^α avec $\alpha = -1$ (potentiel coulombien) ou $\alpha = 2$ (potentiel harmonique).

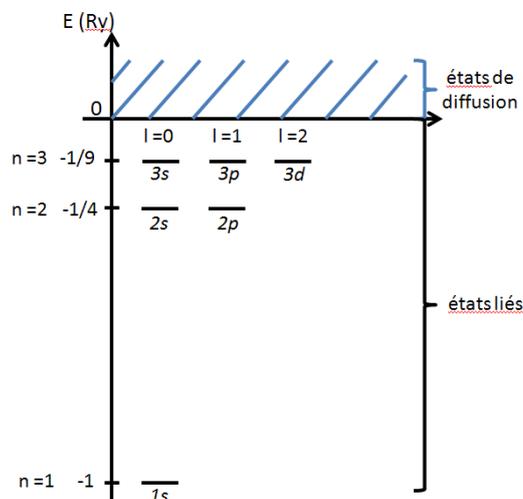
Etat fondamental de l'hydrogène : $l = 0, n = 1 \Rightarrow \epsilon_{1,0} = -1$ donc $E_{1,0} = -1Ry \sim -13.6$ eV.

<u>Notation spectroscopique</u> :	valeur de l	notation
	0	$\rightarrow s$
	1	$\rightarrow p$
	2	$\rightarrow d$
	3	$\rightarrow f$
	4	$\rightarrow g$
	5	$\rightarrow h$

exemples :

$$\begin{aligned} n=1 \quad l=0 &\Rightarrow E_{1,0} = E_{1s} = -1Ry \\ n=2 \quad l=0 &\Rightarrow E_{2,0} = E_{2s} \\ \quad \quad l=1 &\Rightarrow E_{2,1} = E_{2p} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} n=2 \quad l=0 \\ \quad \quad l=1 \end{aligned}} \right\} -\frac{1}{4}Ry$$

$$\begin{aligned} n=3 \quad l=0 &\Rightarrow E_{3,0} = E_{3s} \\ \quad \quad l=1 &\Rightarrow E_{3,1} = E_{3p} \\ \quad \quad l=2 &\Rightarrow E_{3,2} = E_{3d} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} n=3 \quad l=0 \\ \quad \quad l=1 \end{aligned}} \right\} -\frac{1}{9}Ry$$



⁴ n : nombre quantique principal.

⁵elle résulte en fait de la conservation du vecteur de Runge-Lenz, défini comme : $\vec{p} \wedge \vec{r} - me^2 r \vec{u}_r$.

2.4 Etats propres $f_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$

α . Dépendance radiale

Les solutions de l'équation (10) fournissent les fonctions propres $u_{n,l}(\rho)$ à partir desquelles on peut obtenir la partie radiale des états propres de l'hydrogène, $R_{n,l}(r) = \frac{u_{n,l}(r)}{r}$.

Elles s'écrivent :

$$u_{n,l}(\rho) = c_{n,l} e^{-\frac{\rho}{n}} \rho^{l+1} L_{n-l-1}\left(\frac{\rho}{n}\right)$$

où $c_{n,l}$ est une constante de normalisation et $L_{n'}(\rho)$ un polynôme de Laguerre de degré n' .

$$\begin{cases} L_0(\rho) = 1 & ; & L_1(\rho) = 1 - \rho & ; & L_2(\rho) = 1 - 2\rho + \frac{1}{2}\rho^2 \\ L_{n'}(0) = 1 \end{cases}$$

Etat fondamental de l'hydrogène :

$$n = 1, l = 0 \Rightarrow u_{1,0}(\rho) = c_{1,0} e^{-\rho} \rho L_0(\rho) = c_{1,0} \rho e^{-\rho} \text{ soit } u_{1,0}(r) = c_{1,0} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

On détermine $c_{1,0}$ par la relation $\int u_{1,0}^2(r) dr = 1$ (en intégrant deux fois par partie) :

$$c_{1,0} = 2a_0^{-\frac{1}{2}} \text{ or } u_{1,0}(r) = rR_{1,0}(r) \text{ donc}$$

$$\boxed{R_{1,0}(r) = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}}$$

Comportement à l'origine des solutions radiales :

$$\text{On a } R_{n,l}(r) = c_{n,l} e^{-\frac{r}{a_0 n}} \frac{r^l}{a_0^{l+1}} L_{n-l-1}\left(\frac{r}{a_0 n}\right) \text{ d'où } \lim_{r \rightarrow 0} R_{n,l}(r) = c_{n,l} \frac{1}{a_0^{l+1}} r^l$$

$\Rightarrow R_{n,l}(r)$ tend vers 0 si $l \neq 0$

$\Rightarrow R_{n,l}(r)$ tend vers une valeur finie ($\frac{c_{n,0}}{a_0}$) pour $l = 0$.

N. B. : On représente le plus souvent la densité de probabilité radiale $r^2|R_{n,l}(r)|^2$ (Fig.1).

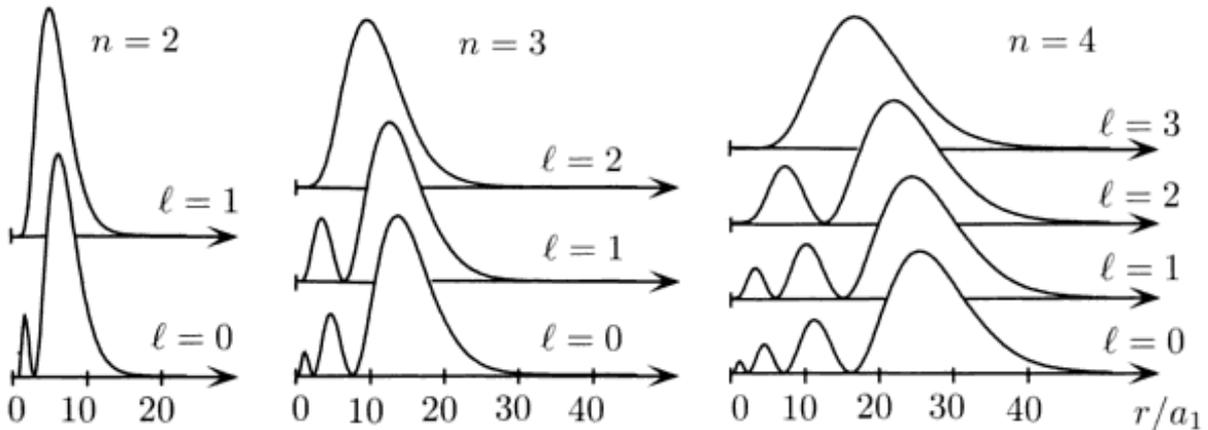


Figure 1: Densité de probabilité radiale $r^2|R_{n,l}(r)|^2$ des états $n = 2, 3, 4$ de l'hydrogène. Pris de la référence [1], page 239.

β . Dépendance angulaire

On a $f_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$.

Exemple : pour l'état fondamental : $f_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = R_{1,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \varphi) = 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ d'où

$$f_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Ainsi, pour les états tels que $l = 0$, pas de dépendance angulaire \rightarrow symétrie sphérique.

Par ailleurs, pour visualiser la dépendance angulaire des états $l \neq 0$, on peut exploiter le fait que $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = F_{l,m}(\theta)e^{im\varphi}$ et donc que $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = |F_{l,m}(\theta)|^2$ est indépendant de φ . Ainsi, en portant sur l'axe caractérisé par les angles θ et φ une longueur proportionnelle à $|f_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$ pour r fixé quelconque, c'est-à-dire proportionnelle à $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2$, on obtient une surface de révolution autour de l'axe O_z : voir figure 2.

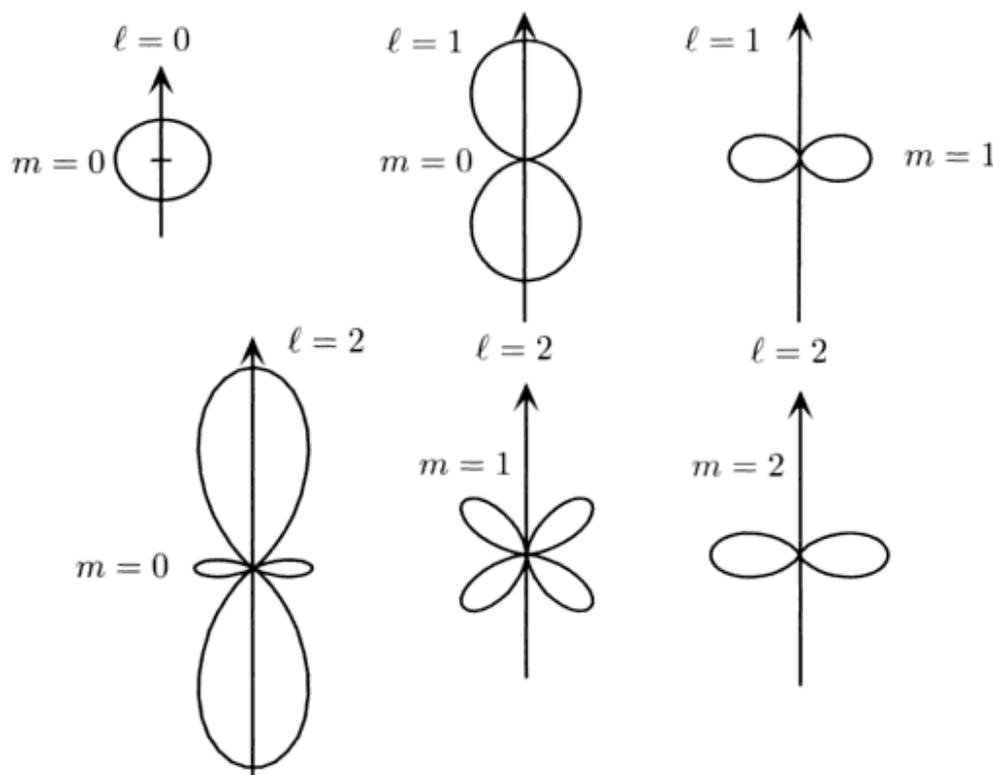


Figure 2: Graphe de $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = |F_{l,m}(\theta)|^2$ en fonction de l'angle polaire θ pour $l = 0, 1, 2$ et pour $|m| \leq l$. Pris de la référence [1], page 217.

Références

[1] Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard, Manuel Joffre, *Mécanique quantique*, (Ecole polytechnique, 2011), chapitres 10 et 11, p. 207-249.

[2] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloë, *Mécanique quantique, Tome I*, (Hermann, 1995), chapitres VI et VII, p. 646-882.

3 Electron dans un champ électromagnétique statique

3.1 Champs et potentiels

champ électrique : $\vec{E}(\vec{r})$

champ magnétique : $\vec{B}(\vec{r})$ (ou induction magnétique).

On a : $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$

et $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r})$

- $U(\vec{r})$: potentiel électrostatique (scalaire), égal à $V(\vec{r})$ à une charge près : $V(\vec{r}) = qU(\vec{r})$

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité de charge

- $\vec{A}(\vec{r})$: potentiel vecteur

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \int d\vec{r}' \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

où $\vec{J}(\vec{r})$ est la densité de courant

3.2 Cas classique

- équation du mouvement d'une particule de masse m_e et de charge q plongée dans un champ magnétique

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \underbrace{q \frac{d\vec{r}}{dt} \wedge \vec{B}(\vec{r})}_{\text{force de Lorentz}} + \underbrace{q \vec{E}(\vec{r})}_{\text{force de Coulomb}} \quad (11)$$

- hamiltonien classique : $H(\vec{r}, \vec{p})$ (pour $\vec{A}(\vec{r}) \neq \vec{0}$)
il est défini par les équations canoniques de Hamilton-Jacobi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{p}} \\ \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{r}} \end{array} \right. \quad (12a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{p}} \\ \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{\partial H(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{r}} \end{array} \right. \quad (12b)$$

On pose :

$$\boxed{H(\vec{r}, \vec{p}) \stackrel{?}{=} \frac{1}{2m_e} \left[\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}) \right]^2 + qU(\vec{r})} \quad (13)$$

On peut vérifier, en utilisant les relations (12a) et (12b), que l'hamiltonien ainsi défini (13) satisfait l'équation du mouvement (11).

3.3 Cas quantique

3.3.1 Cas d'une particule sans spin

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left[\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}) \right]^2 + \underbrace{V(\hat{\vec{r}})}_{qU(\hat{\vec{r}})}$$

avec

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

3.3.2 Cas d'une particule avec spin

Soit un ensemble de N particules de charge $\frac{q}{N}$ et de masse $\frac{m_e}{N}$. En mécanique classique, on peut définir le moment cinétique total \vec{L} et un moment magnétique \vec{m} :

$$\left. \begin{aligned} \vec{L} &= \frac{m_e}{N} \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i \\ \vec{m} &= \frac{q}{N} \frac{1}{2} \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i \end{aligned} \right\} \vec{m} = \frac{q}{2m_e} \vec{L} \quad (14)$$

En mécanique quantique, on a :

$$\hat{\vec{m}} = \gamma \hat{\vec{S}}$$

avec

$$\gamma = \frac{q}{2m_e} g$$

où

- γ : rapport gyromagnétique (sans dimension)
- g : facteur de Landé ($g \simeq 2$ pour l'électron)

L'énergie pour une particule est donnée par

$$-\hat{\vec{m}} \cdot \vec{B}(\hat{\vec{r}})$$

donc l'hamiltonien s'écrit :

$$\boxed{\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left[\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}) \right]^2 + V(\hat{\vec{r}}) - g \frac{q}{2m_e} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}(\hat{\vec{r}})} \quad (15)$$

3.4 Cas particulier : champ magnétique uniforme

Dans une jauge symétrique⁶, le potentiel vecteur s'écrit

$$\boxed{\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}}$$

On sait que $\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r})$ et dans cette jauge, on a : $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = 0$.

On montre (voir tableau) :

⁶il n'existe pas d'orientation préférentielle et $\hat{\vec{p}}$ commute avec $\vec{A}(\hat{\vec{r}})$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{q}{2m_e} \left(\hat{\vec{L}} + g \hat{\vec{S}} \right) \cdot \vec{B} + \frac{q^2}{8m_e} \left(\hat{\vec{r}} \wedge \vec{B} \right)^2 + V(\hat{\vec{r}}) \quad (16)$$

Dans les termes de droite, le deuxième correspond au couplage dit *paramagnétique* :

- terme $\hat{\vec{L}} \cdot \vec{B}$: rotation de l'électron \rightarrow apparition d'un moment magnétique \vec{M}_1 proportionnel à $\vec{L} \rightarrow$ couplage entre \vec{B} et le moment \vec{M}_1 que possède la particule avant même que le champ soit établi
- terme $\hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}$: couplage entre \vec{B} et le moment intrinsèque de spin

Le troisième terme correspond au couplage dit *diamagnétique* : application de $\vec{B} \rightarrow$ modification du courant de probabilité associé à l'électron \rightarrow apparition d'un moment magnétique induit \vec{M}_2 antiparallèle à $\vec{B} \rightarrow$ couplage entre \vec{M}_2 et \vec{B} avec un signe positif (Loi de Lenz : \vec{M}_2 s'oppose à \vec{B}).

3.5 Invariance de jauge

L'invariance de jauge est une transformation des potentiels électromagnétiques qui ne modifie pas les champs électrique et magnétique.

En effet, soit le changement de jauge :

$$\vec{A}(\vec{r}) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}) = \vec{A}(\vec{r}) + \vec{\nabla}\varphi(\vec{r})$$

$$\left(\text{et } U(\vec{r}, t) \rightarrow U'(\vec{r}, t) = U(\vec{r}) - \frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial t} \right)$$

On vérifie aisément que $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}'(\vec{r})$

$\vec{A}(\vec{r})$ et $\vec{A}'(\vec{r})$ représentent le même champ, donc le même mouvement classique.

En mécanique quantique, les valeurs et vecteurs propres d'un opérateur associé à une observable doivent être indépendants de la jauge.

Soit l'hamiltonien $\hat{H}_{\vec{A}} = \frac{1}{2m_e} \left[\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}) \right]^2 + V(\hat{\vec{r}})$ dont on suppose connu le spectre de valeurs et vecteurs propres :

$$\hat{H}_{\vec{A}} |\Psi_{\vec{A}}^i\rangle = E_i |\Psi_{\vec{A}}^i\rangle$$

L'invariance de jauge (sous l'ensemble des transformations de \vec{A} en \vec{A}') se traduit par la relation :

$$\hat{H}_{\vec{A}'} |\Psi_{\vec{A}'}^i\rangle = E_i |\Psi_{\vec{A}'}^i\rangle$$

avec

$$|\Psi_{\vec{A}'}^i\rangle = e^{i\frac{q}{\hbar}\varphi(\vec{r})} |\Psi_{\vec{A}}^i\rangle$$

(voir la vérification au tableau)

3.6 Densité de courant de probabilité

La densité électronique est définie par :

$$\boxed{\rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)} \quad (17)$$

La densité de courant de probabilité $\vec{J}(\vec{r}, t)$ est définie par l'équation de continuité :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t)} \quad (18)$$

D'après (17),

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = \frac{\partial\psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t)\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (19)$$

En utilisant l'équation de Schrödinger dépendante du temps $\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = H\psi(\vec{r}, t)}$, on a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{i\hbar}H\psi(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{i\hbar}[H\psi(\vec{r}, t)]^* \end{aligned}$$

L'équation (19) devient : $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = -\frac{1}{i\hbar}\{\psi(\vec{r}, t)[H\psi(\vec{r}, t)]^* - \psi^*(\vec{r}, t)[H\psi(\vec{r}, t)]\}$

$$\text{or } H = \frac{1}{2m_e}\left[-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r})\right]^2 + V(\vec{r}),$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = \frac{i}{2m_e\hbar}\left\{\psi(\vec{r}, t)\left[i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r})\right]^2\psi^*(\vec{r}, t) - \psi^*(\vec{r}, t)\left[-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r})\right]^2\psi(\vec{r}, t)\right\}$$

$$\begin{aligned} \text{or } \left[i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r})\right]^2\psi^*(\vec{r}, t) &= -\hbar^2\vec{\nabla}^2\psi^*(\vec{r}, t) - i\hbar q\vec{\nabla} \cdot (\vec{A}(\vec{r})\psi^*(\vec{r}, t)) \\ &\quad - i\hbar q\vec{A}(\vec{r})\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t) + q^2\vec{A}^2(\vec{r})\psi^*(\vec{r}, t) \\ &= -\hbar^2\vec{\nabla}^2\psi^*(\vec{r}, t) - i\hbar q\psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \\ &\quad - 2i\hbar q\vec{A}(\vec{r})\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t) + q^2\vec{A}^2(\vec{r})\psi^*(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Le deuxième terme du membre de droite est nul du fait de la jauge choisie ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = 0$) d'où :

$$\left[i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r})\right]^2\psi^*(\vec{r}, t) = -\hbar^2\vec{\nabla}^2\psi^*(\vec{r}, t) - 2i\hbar q\vec{A}(\vec{r})\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t) + q^2\vec{A}^2(\vec{r})\psi^*(\vec{r}, t)$$

De la même manière,

$$\left[-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r})\right]^2\psi(\vec{r}, t) = -\hbar^2\vec{\nabla}^2\psi(\vec{r}, t) + 2i\hbar q\vec{A}(\vec{r})\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t) + q^2\vec{A}^2(\vec{r})\psi(\vec{r}, t)$$

Donc

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = \frac{i}{2m_e\hbar}\left\{\begin{aligned} &-\hbar^2\psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}^2\psi^*(\vec{r}, t) - 2i\hbar q\vec{A}(\vec{r})\psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t) + q^2\vec{A}^2(\vec{r})\psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t) \\ &+ \hbar^2\psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}^2\psi(\vec{r}, t) - 2i\hbar q\vec{A}(\vec{r})\psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t) - q^2\vec{A}^2(\vec{r})\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) \end{aligned}\right\}$$

$$\text{or } \psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}^2\psi^*(\vec{r}, t) = \vec{\nabla}[\psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t)] - \vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t)$$

donc

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = \frac{i}{2m_e\hbar}\left\{\begin{aligned} &-\hbar^2\vec{\nabla}[\psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t)] + \hbar^2\vec{\nabla}[\psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t)] \\ &- 2i\hbar q\vec{A}(\vec{r})[\psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t)] \end{aligned}\right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = \frac{i}{2m_e\hbar}\left\{\begin{aligned} &-\hbar^2\vec{\nabla}[\psi(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t)] + \hbar^2\vec{\nabla}[\psi^*(\vec{r}, t)\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t)] \\ &- 2i\hbar q\vec{A}(\vec{r})\vec{\nabla}[\psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t)] \end{aligned}\right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \left[\frac{1}{2m_e}\psi(\vec{r}, t)(i\hbar)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t) + \frac{1}{2m_e}\psi^*(\vec{r}, t)(-i\hbar)\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t) - \frac{q}{m_e}\vec{A}(\vec{r})\psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t) \right]$$

Ainsi

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m_e} \left[\psi(\vec{r}, t)(i\hbar)\vec{\nabla}\psi^*(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t)(-i\hbar)\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t) \right] - \frac{q}{m_e}\vec{A}(\vec{r})\psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t)$$

Dans le crochet, on reconnaît la somme d'un nombre complexe et de son complexe conjugué (or $z + z' = 2\Re(z)$), donc :

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{1}{m_e} \left\{ \Re \left[\psi^*(\vec{r}, t)(-i\hbar)\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t) \right] - \psi^*(\vec{r}, t)q\vec{A}(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) \right\}$$

$$\text{soit } \boxed{\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{1}{m_e} \Re \left\{ \psi^*(\vec{r}, t) \left[-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \right\}} \quad (20)$$

En introduisant les quantités réelles $\alpha(\vec{r}, t)$ et $\xi(\vec{r}, t)$, respectivement module et argument de $\psi(\vec{r}, t)$, toute fonction d'onde normée peut s'écrire :

$$\psi(\vec{r}, t) = \alpha(\vec{r}, t) \exp^{i\xi(\vec{r}, t)} \quad \text{d'où}$$

$$\begin{cases} \rho(\vec{r}, t) = \alpha^2(\vec{r}, t) & (21a) \\ \vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{1}{m_e}\alpha^2(\vec{r}, t) \left[\hbar\vec{\nabla}\xi(\vec{r}, t) - q\vec{A}(\vec{r}) \right] & (21b) \end{cases}$$

Remarques : • J est homogène au produit d'une *vitesse* par une *densité* (courant de probabilité),
• on voit que l'expression de J fait intervenir la phase de la fonction d'onde.

3.6.1 Application aux états stationnaires de l'hydrogène

Lorsque le champ est nul ($\vec{A}(\vec{r}) = \vec{0}$) et le système invariant par rotation, on a :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = R_{n,l}(r)F_{l,m}(\theta)e^{im\varphi}$$

$$\text{et donc } \begin{cases} \alpha_{n,l,m}(\vec{r}) = |R_{n,l}(r)| |Y_{l,m}(\theta, \varphi)| \\ \xi_{n,l,m}(\vec{r}) = m\varphi \end{cases}$$

En utilisant l'expression du gradient en coordonnées polaires, (21b) devient :

$$\vec{J}_{n,l,m}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{\mu} m \frac{\rho_{n,l,m}(\vec{r})}{r \sin \theta} \vec{e}_\varphi$$

où \vec{e}_φ est le vecteur unitaire perpendiculaire à O_z et \vec{r} .

Attention : μ est la masse réduite et m le nombre quantique magnétique.

Ainsi le fluide de probabilité tourne autour de O_z (pour tous les états n, l, m tels que $m \neq 0$).

Lorsque $\vec{A}(\vec{r}) \neq \vec{0}$ (mais en supposant négligeable la perturbation des fonctions d'onde)⁷, l'équation (21b) devient pour l'état fondamental et un champ \vec{B} dirigé suivant O_z :

⁷Cf TD : la perturbation est du deuxième ordre en B et négligeable pour les champs magnétiques de laboratoire

$$\vec{J}_{1,0,0}(\vec{r}) = -\frac{q_e B}{2\mu} \rho_{1,0,0}(\vec{r}) \vec{e}_z \wedge \vec{r}$$

Ainsi, contrairement à ce qui se produit en champ nul, le courant de probabilité du niveau fondamental n'est pas nul en présence d'un champ magnétique : le fluide de probabilité tourne autour de \vec{B} avec la vitesse angulaire $\frac{|q_e|B}{2\mu}$.

Interprétation : lors de l'établissement du champ magnétique \vec{B} , il existe un champ électrique transitoire $\vec{E}(t)$; sous son influence, l'électron acquiert un mouvement de rotation autour du proton (dont la vitesse angulaire ne dépend que de la valeur de \vec{B} et non de la manière précise dont ce champ a été établi pendant la période transitoire).

Références

[1] Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard, Manuel Joffre, *Mécanique quantique*, (Ecole polytechnique, 2011), chapitres 15, p. 315-330.

[2] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloë, *Mécanique quantique, Tome I*, (Hermann, 1995), compléments E_{VI} et D_{VII} des chapitres *VI* et *VII*, p. 751-774 et 839-851.