

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mustapha Stambouli de Mascara



Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

Cours de Mécanique Quantique II

Destiné aux étudiants de troisième année licence en physique fondamentale

Cours enseigné au Cinquième Semestre

Option : Physique Fondamentale

Rédigé par : Dr. Monir Mohammed El Amine.

E-mail : moniralpha29@gmail.com

Année Universitaire 2017/2018

Avant propos

La mécanique quantique est une discipline mystérieuse qui se base sur le principe de l'incertitude, elle traite les phénomènes dans les systèmes microscopiques, ceux des niveaux les plus fondamentaux, en particulier ; électrons, atomes, photon, etc... Bien évidemment, elle a pénétré dans les concepts physiques complexes comme la dualité onde-corpuscule, superposition d'états, l'effet de l'observateur, probabilités, etc...

Ce modeste cours est un résumé introductif sur les fondamentaux de la mécanique quantique, il repose sur les concepts basiques de la physique moderne.

Par ailleurs, ce cours est un bagage directif vers un développement de connaissance avancé de la physique quantique, ainsi il consiste de dévoiler la vertu indéfinie, indéterministe et contradictoire de cette discipline.

Ce cours s'adresse aux étudiants de troisième année licence en physique fondamentale, il fournit un bref essentiel de la mécanique quantique, en commençant par un aperçu sur les postulats de la mécanique quantique, sur la conception de l'espace de Hilbert, et en finissant par la théorie des perturbations.

Table des Matières

Introduction	02
Chapitre I. Postulats de la Mécanique Quantique (Rappel).....	03
1. Introduction.....	03
2. Postulats de la mécanique quantique.....	03
i. Postulats de la mécanique quantique.....	03
ii. Principe de superposition.....	04
iii. l'Ensemble d'Operateurs qui Commutent.....	04
Chapitre II. Moment Cinétique.....	05
1. Introduction.....	05
2. Revue du moment angulaire.....	05
3. Harmoniques sphériques.....	10
4. Fonctions propres et valeurs propres de L^2 et L_z	12
Chapitre III. Potentiel Central.....	14
1. Introduction.....	14
2. Etat normal de l'atome d'hydrogène	14
3. Méthode variationnelle.....	17
Chapitre IV. Méthodes d'Approximations.....	19
1. Introduction.....	19
2. Perturbations stationnaires.....	19
i. Cas non-dégénéré.....	20
ii. Cas dégénéré.....	21
Chapitre V. Diffusion Elastique par un Potentiel Central.....	22
1. Introduction.....	22
2. Diffusion élastique.....	22
i. Particule libre.....	23
ii. Pas de diffusion.....	24
iii. Diffusion.....	24
Références.....	26

Introduction

Durant le siècle courant la physique et avec elle toute notre compréhension du monde environnant subirent de profondes modifications.

Au premier lieu, le résultat négatif de l'expérience de Michelson qui devait trancher les contradictions posées par le problème de l'éventuel déplacement de la terre par rapport à éther et les lois du rayonnement du corps noir. En conséquence, les limites de la mécanique statistique basée sur la mécanique classique de Newton ont été montrées, semblait faibles surtout après les succès de l'astronomie à la fin du XIX^e siècle. Ces raisons sont à l'origine de toute la physique contemporaine qui malgré les craintes du début n'a pas démenti la physique du passé « classique » mais montra qu'elle n'est pas nécessairement applicable à tous les phénomènes et, en particulier, à ceux qui étaient inconnus lors de son établissement.

En conclusion, on peut dire qu'à la fin du XIX^e siècle les physiciens sont convaincus qu'ils avaient dégagé l'essence même du monde environnant.

Le problème mentionné par lord Kelvin sur le rayonnement du corps noir, conduisit à la limite du XIX^e et XX^e siècle à la découverte des quanta, avec les travaux de Planck de 1900 sur le quantum d'action et la détermination de la constante de Planck, puis ceux d'Einstein de 1905, du quantum d'énergie $h\nu$ et ces conceptions du quanta qui dominent la physique moderne.

Dans ce cours, on a donné en détail l'essentiel des bases de la mécanique quantique dans la formulation de Schrödinger. On a établi l'équation fondamentale de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger pour résoudre les problèmes les plus simples de la mécanique des systèmes microscopiques. On a de même utilisé la théorie quantique pour apporter les modifications à la compréhension des lois fondamentales du monde environnant.

Chapitre I

Postulats de la Mécanique Quantique

1.1. Introduction.

L'équivalence entre la théorie des matrices de Heisenberg et la mécanique ondulatoire de Schrödinger a conduit Dirac à proposer une formulation générale de la mécanique quantique qui ne repose pas explicitement sur telle ou telle représentation de l'espace de Hilbert et des observables. Cette formulation repose sur un certain nombre de postulats.

1.2. Postulats de la mécanique quantique.

1.2.1. Postulats de la mécanique quantique:

- A chaque quantité physique mesurable A on associe un opérateur hermétique \hat{A} où les valeurs propres d'un opérateur hermétique sont réelles.

$$\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n \quad (\text{I-1})$$

φ_n est la fonction propre de \hat{A} correspondant à la valeur propre a_n .

- On suppose qu'on mesure l'observable A et qu'on trouve la valeur a_n , cette mesure laisse le système dans l'état φ_n (on appelle cela l'effondrement de la fonction d'onde).
- L'état d'un système à un temps t donné est représenté par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ continue, où toutes les informations sur le système sont contenues dans la fonction d'onde.
- La probabilité de présence d'une particule est décrite par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ qui se trouve dans un élément de volume d^3r , est donnée par :

$$P(\vec{r}, t)d^3r = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r \quad (\text{I-2})$$

- La valeur moyenne d'un observable A , pour un système dans l'état $\psi(\vec{r}, t)$ est donnée par :

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t)\hat{A}\psi(\vec{r}, t)d^3r \quad (\text{I-3})$$

- L'incertitude sur la mesure de l'observable A est définie comme étant :

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (\text{I-4})$$

- La fonction d'onde d'un système se développe dans le temps selon l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = \hat{H}\psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I-5})$$

Remarque: Pour les particules identiques, la fonction d'onde doit être soit symétrique, soit antisymétrique.

- ✓ Symétrique : Pour les particules de spin entier (bosons).
- ✓ Antisymétrique : Pour les particules de spin demi-entier (fermions).

I.2.2. Principe de superposition:

Si on mesure l'observable A , quels résultats peut-on trouver et avec quelles probabilités ?

On développe $\psi(x)$ en fonction des états propres de \hat{A} .

❖ Pour le cas des valeurs propres de \hat{A} qui sont discrètes :

$$\psi(x) = \sum_n b_n \varphi_n(x) ; b_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x) \psi(x) dx \quad (I-6)$$

Une mesure de A qui donne la valeur propre a_n avec une probabilité $|b_n|^2$.

❖ Pour le cas des valeurs propres de \hat{A} qui sont continues :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} b_n \varphi_n(x) dx \text{ et } b_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x) \psi(x) dx \quad (I-7)$$

I.2.3. l'Ensemble d'Operateurs qui Commutent:

Si deux operateurs commutent, il existe des états propres communs.

Exemple :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} ; B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \text{ et } C = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$[A, B] = 0 ; [A, C] = 0 \text{ et } [B, C] \neq 0,$$

dans le cas de $[B, C]$, il n'existe pas de vecteurs propres communs.

→ On considère l'opérateur \hat{H} d'un système dont les valeurs propres (les énergies) sont E , ce cas est traduit par la dégénérescence, c'est-à-dire il y a plus d'un état qui a une énergie E donnée. Ça veut dire l'énergie est toujours E dont on ne connaît pas l'état avec certitude.

→ On considère un deuxième opérateur \hat{A} qui commute avec \hat{H} où les deux operateurs ont des états propres communs ; on mesure ces deux observables, on peut distinguer les états. Les operateurs \hat{H} et \hat{A} ont les valeurs E et a , respectivement.

→ On continue de cette façon jusqu'à ce que tout état soit bien défini par les valeurs E, a, b, \dots les operateurs finaux $\hat{H}, \hat{A}, \hat{B}, \dots$ s'appelle un Ensemble d'Operateurs qui Commutent (E.C.O.C), où la mesure de ces operateurs donne l'information totale sur le système.

Chapitre II

Moment Cinétique

II.1. Introduction.

Le moment cinétique joue un rôle important en mécanique classique, c'est une constante du mouvement pour les problèmes invariants par rotation. Bien évidemment le moment cinétique joue également un rôle fondamental en mécanique quantique et possède des applications nombreuses dans tous les domaines de la physique : physique atomique et moléculaire, physique nucléaire et sub-nucléaire, physique de l'état condensé, etc. En outre, c'est le moment cinétique (orbital ou de spin) qui permet de comprendre la nature du magnétisme des corps solides.

II.2. Revue du moment angulaire.

II.2.1. Définitions:

En mécanique classique le moment angulaire orbital est une constante du mouvement L_x , L_y et L_z tous conservés.

Le moment cinétique \vec{L} (ou moment de la quantité de mouvement) d'une particule de masse (m) et d'impulsion (\vec{p}) située à une distance (\vec{r}) de l'origine O d'un référentiel d'inertie est donné par :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (\text{II-1-1})$$

Les trois composantes L_x , L_y et L_z du vecteur \vec{L} sont données par:

$$\vec{L} = \begin{bmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{bmatrix} \quad (\text{II-1-2})$$

$$\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases} \quad (\text{II-1-3})$$

Les trois opérateurs \widehat{L}_x , \widehat{L}_y , et \widehat{L}_z s'obtiennent en associant aux variables de positions x, y et z et aux variables d'impulsion p_x , p_y et p_z par les opérateurs correspondants.

$$\begin{cases} L_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \\ L_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \\ L_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) \end{cases} \quad (\text{II-1-4})$$

Sachant que l'opérateur impulsion $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$.

En mécanique quantique \vec{L} ne commutent pas :

$$[L_i, L_j] = i\hbar L_k \quad (\text{II-1-5})$$

Ces trois relations de commutations peuvent être écrites sous une forme vectorielle plus réduite:

$$\vec{L} \times \vec{L} = i\hbar \vec{L} \quad (\text{II-1-6})$$

- On ne peut pas mesurer simultanément les trois composantes du moment angulaire.
- On peut mesurer simultanément \vec{L}^2 et une composante de \vec{L} .

$$[\vec{L}^2, L_z] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_z] = 0 \quad (\text{II-1-7})$$

De la même façon on obtient les autres relations de commutations.

$$[\vec{L}^2, L_x] = [\vec{L}^2, L_y] = [\vec{L}^2, \vec{L}] = 0 \quad (\text{II-1-8})$$

- On cherche des états propres communs à \vec{L}^2 et L_z .

Le spin \vec{S} des fermions prend des valeurs demi-entières, \vec{S} agit comme \vec{L} , désormais on utilise le symbole \vec{J} pour le moment angulaire général.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{II-1-9})$$

Les états propres communs à \vec{J}^2 et J_z sont $|j, m\rangle$

$$J^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad (\text{II-1-10a})$$

$$J_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \quad (\text{II-1-10b})$$

j est entier ou demi-entier ($-j, -j+1, \dots \dots \dots \leq m \leq \dots \dots \dots, j-1, j$).

II.2.2. Opérateurs d'échelle :

Les opérateurs d'échelle sont la relation qui relie les premières composantes du moment angulaire.

$$J_{\pm} = J_x \pm J_y \quad (\text{II-1-11a})$$

Où $J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (\text{II-1-11b})$

Les J_+ et J_- satisfont les relations suivantes:

$$[J_z, J_{\pm}] = [J_z, J_x \pm J_y] = [J_z, J_x] \pm i[J_z, J_y] = i\hbar J_y \pm i(-i\hbar J_x) = \pm \hbar J_{\pm}$$

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm} \quad (\text{II-1-12})$$

$$[J^2, J_{\pm}] = [J^2, J_x \pm J_y] = [J^2, J_x] \pm i[J^2, J_y] = 0$$

$$[J^2, J_{\pm}] = 0 \quad (\text{II-1-13})$$

On peut aussi écrire :

$$J_+ J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z$$

De même :

$$J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z$$

Ces deux relations donnent:

$$J_{\pm} J_{\mp} = J^2 - J_z^2 \pm \hbar J_z \quad (\text{II-1-14})$$

Donc:

$$J^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2 \quad (\text{II-1-15})$$

II.2.3. Conservation du moment angulaire:

Un moment cinétique angulaire conservé si $[H, L_z] = 0$ et $[H, L^2] = 0$.

II.2.3.1. Une particule sous un potentiel $V(\mathbf{r})$:

La composante L_z du moment angulaire s'écrit

$$L_z = x p_y - y p_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right);$$

Est-ce que L_z est conservé ?

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(r) \quad \text{et} \quad \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

On doit calculer $[\vec{\nabla}^2, L_z]$ et $[V(r), L_z]$.

$$[\vec{\nabla}^2, L_z] = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] + \left[\frac{\partial^2}{\partial y^2}, \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] + \underbrace{\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2}, \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right]}_{=0};$$

$$= \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, x \frac{\partial}{\partial y} \right] - \left[\frac{\partial^2}{\partial y^2}, y \frac{\partial}{\partial x} \right] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} x \frac{\partial}{\partial y} - x \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + y \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(y \frac{\partial}{\partial x} \right);$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial y} + x \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right) - x \frac{\partial^3}{\partial x^2 \partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y^2} - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right);$$

$$= 2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + x \frac{\partial^3}{\partial x^2 \partial y} - x \frac{\partial^3}{\partial x^2 \partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y^2} - 2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y^2} = 0;$$

Finalement $[\vec{\nabla}^2, L_z] = 0$,

On calcule maintenant $[V(r), L_z]$.

$$[V(r), L_z] = \left[V(r), \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] = \underbrace{V(r) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)}_{=0} - \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) V(r).$$

on définit $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ le commutateur $[V(r), L_z]$ devient :

$$[V(r), L_z] = -x \frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + y \frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial V(r)}{\partial r} \left(-x \frac{\partial r}{\partial y} + y \frac{\partial r}{\partial x} \right) = \frac{\partial V(r)}{\partial r} \left(-x \frac{y}{r} + y \frac{x}{r} \right) = 0 ;$$

donc le moment angulaire est conservé.

Puisque L_i commutent avec H donc, \vec{L}^2 doit aussi. Comme dans le cas de la mécanique classique, le moment angulaire est conservé avec la force centrale.

II.2.3.2. Deux particules avec la même force centrale (non-interagissantes):

Le Hamiltonien du système s'écrit

$$H = H_1 + H_2$$

avec $H_1 = \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_1^2 + V(r_1)$ et $H_2 = \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_2^2 + V(r_2) ;$

évidement $[H_1, L_{1z}] = 0$ de plus $[H_2, L_{1z}] = 0,$

Tous les observables reliés à une particule commutent avec tous les observables de l'autre particule, donc \vec{L}_1 est conservé aussi que $\vec{L}_2.$

II.2.3.3. Deux particules avec la même force centrale (interagissantes):

On rajoute une interaction $V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_1^2 + V(r_1) + \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_2^2 + V(r_2) + V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$$

il faut calculer $[L_{1z}, V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)]$ et $[L_{2z}, V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)],$ avec

$$|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}.$$

- $$[L_{1z}, V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)] \sim \left[x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1}, V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right] = x_1 \frac{\partial V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\partial x_1} =$$

$$x_1 \frac{\partial V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\partial |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \frac{\partial |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\partial |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \frac{\partial |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}{\partial x_1} ;$$

$$= \frac{\partial V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\partial |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \left(x_1 \frac{(y_1 - y_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} - y_1 \frac{(x_1 - x_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \right) = \frac{\partial V'(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\partial |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} (x_2 y_1 - x_1 y_2) \neq 0 ;$$

La somme des deux termes égale à zéro, donc même si L_{1z} et L_{2z} ne sont pas conservés, la somme $L_{1z} + L_{2z}$ est conservée.

II.2.3.4. Une particule avec un moment angulaire orbital \vec{L} et spin \vec{S} :

Un potentiel $V(\vec{r})$, \vec{L} et \vec{S} sont conservés séparément ; on suppose qu'il existe un couplage $\vec{L} \times \vec{S}$ (couplage spin-orbite).

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + \zeta(r) \vec{L} \times \vec{S}$$

$$[H, L_z] \sim [\vec{L} \times \vec{S}, L_z] = \left[L_x S_x + L_y S_y + \overbrace{L_z S_z}^{=0}, L_z \right] = i\hbar(L_y S_x - L_x S_y) \neq 0$$

$$[H, S_z] \sim [\vec{L} \times \vec{S}, S_z] = \left[L_x S_x + L_y S_y + \overbrace{L_z S_z}^{=0}, S_z \right] = i\hbar(L_x S_y - L_y S_x) \neq 0$$

Mais la somme $J_z = L_z + S_z$ est conservée ce qui implique le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ est conservé.

II.3. Harmoniques sphériques.

Le moment cinétique orbital joue un rôle important dans tous les problèmes à force centrale, qui possède une symétrie sphérique. Il est commode, pour résoudre le problème des fonctions propres de l'opérateur moment cinétique orbital, de passer en coordonnées sphériques définies par (r, θ, φ) . Le passage des coordonnées rectangulaires (x, y, z) aux coordonnées sphériques est évident.

Dans ce cours on utilise souvent les coordonnées sphériques.

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \varphi = \arctan \frac{y}{x} \end{cases} \quad (\text{II-2-1})$$

Ecrivons la différentielle total de ψ .

$$d\psi = \frac{\partial \psi}{\partial x} dx + \frac{\partial \psi}{\partial y} dy + \frac{\partial \psi}{\partial z} dz \quad (\text{II-2-2})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{dx}{d\varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{dy}{d\varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{dz}{d\varphi} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} r \sin \theta \sin \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \sin \theta \cos \varphi \\ &= -\frac{\partial \psi}{\partial x} y + \frac{\partial \psi}{\partial y} x \end{aligned} \quad (\text{II-2-3})$$

$$\text{et} \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{II-2-4})$$

maintenant on pose r et φ constants et on varie θ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{dx}{d\theta} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{dy}{d\theta} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{dz}{d\theta} = \frac{\partial \psi}{\partial x} r \cos \theta \cos \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \cos \theta \sin \varphi - \frac{\partial \psi}{\partial z} r \sin \theta \\ &= \cot \theta \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} + y \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) - \tan \theta \left(z \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-2-5})$$

$$\begin{aligned} L_+ = L_x + iL_y &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + i \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \left[(y - ix) \frac{\partial}{\partial z} + iz \frac{\partial}{\partial x} - z \frac{\partial}{\partial y} \right] \\ &= \hbar \left[-(x + iy) \frac{\partial}{\partial z} + z \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \end{aligned}$$

$$x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi} \quad \text{et} \quad z = r \cos \theta ;$$

$$\begin{aligned}
 L_x + iL_y &= \hbar \left[-r \sin \theta e^{i\varphi} \frac{\partial}{\partial z} + ir \cos \theta \frac{\partial}{\partial y} + r \cos \theta \frac{\partial}{\partial x} \right] \\
 &= \hbar e^{i\varphi} \left[-r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} + r e^{-i\varphi} \left(i \cos \theta \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \\
 &= \hbar e^{i\varphi} \left[-r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} + (x - iy) \left(i \cot \theta \frac{\partial}{\partial y} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \\
 &= \hbar e^{i\varphi} \left[-r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} + \left(i \cot \theta \left(x \frac{\partial}{\partial y} \right) - \cot \theta \left(y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right) + \cot \theta \left(x \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \\
 &= \hbar e^{i\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial y} \right] \tag{II-2-6}
 \end{aligned}$$

$$L_+ = L_x + iL_y = \hbar e^{i\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial y} \right] \tag{II-2-7}$$

par analogie

$$L_- = L_x - iL_y = -\hbar e^{-i\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial y} \right] \tag{II-2-8}$$

On décompose la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ en $U(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ dont :

$$\begin{cases} L_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ L_{\pm} Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l,m \pm 1}(\theta, \varphi) \end{cases} \tag{II-2-9}$$

Avec :

$$Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{+i\varphi}, Y_{1,0} = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \text{ et } Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}.$$

II.4. Fonctions propres et valeurs propres de L^2 et L_z .

II.4.1. Valeurs propres et fonctions propres de L^2 :

On cherche les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur L^2 , on a vu précédemment que :

$$L^2 = \hbar^2 \Lambda \quad (\text{II-3-1})$$

avec $\Lambda = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$, Λ est l'opérateur de Legendre, c'est-à-dire on cherche des solutions de l'équation différentielle suivante :

$$\Lambda Y = \lambda Y \quad (\text{II-3-2})$$

l'équation différentielle développée devient :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 \quad (\text{II-3-3})$$

cette équation est bien connue de la physique mathématique des fonctions sphériques. On appelle de façon générale fonction sphérique, les polynômes homogènes vérifiant l'équation de Laplace $\Delta U = 0$.

en coordonnées sphériques on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (\text{II-3-4})$$

la solution de cette équation est un polynôme de degré l satisfaisant à cette équation :

$$U = r^l Y(\theta, \varphi) \quad (\text{II-3-5})$$

où $Y(\theta, \varphi)$ est un polynôme qui dépend de θ et de φ .

Portons (II-3-5) dans (II-3-4).

$$\begin{cases} r^2 \frac{\partial U}{\partial r} = l r^{l+1} Y(\theta, \varphi) \\ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial U}{\partial r} \right) = l(l+1) r^l Y(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (\text{II-3-6})$$

Après simplification par r^l , l'équation (II-3-4) devient :

$$l(l+1)Y(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (\text{II-3-7})$$

on compare (II-3-7) avec (II-3-3), on voit que

$$\begin{cases} \lambda = l(l+1) \\ \Lambda U = l(l+1)U \end{cases} \quad (\text{II-3-8})$$

avec $L^2 = \hbar^2 \Lambda$.

les valeurs propres du carré du moment cinétique sont les nombres $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ (l est un nombre entier).

II.4.2. Valeurs propres et fonctions propres de L_z :

L'opérateur L_z s'exprime en fonction des coordonnées sphérique par la relation suivante :

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{II-3-9})$$

il faut chercher la solution de l'équation satisfaisant aux conditions standardisées :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \lambda \psi \quad (\text{II-3-10})$$

la solution cherchée est $\psi = e^{i\frac{\lambda}{\hbar}\varphi}$, où φ est une variable cyclique ; il est nécessaire de trouver la condition d'univocité de la solution, elle sera univoque si :

$$e^{i\frac{\lambda}{\hbar}\varphi} = e^{i\frac{\lambda}{\hbar}(\varphi+2\pi)} \quad (\text{II-3-11})$$

l'équation (II-3-11) devient :

$$1 = e^{i\frac{\lambda}{\hbar}2\pi} \quad (\text{II-3-12})$$

mais cela ne se réalisera que dans le cas où $\frac{\lambda}{\hbar} = \pm m$ (m un entier).

$$\lambda = \pm \hbar m , \quad (m = 1, 2, \dots \dots \dots) \quad (\text{II-3-13})$$

Chapitre III

Potentiel Central

III.1. Introduction.

L'étude des spectres atomiques est d'une grande importance historique, car c'est la compréhension de ces spectres atomiques qui a engendré dans une large part la mécanique quantique. Son explication constitue un des grands triomphes de la physique moderne.

Le cas particulier de l'atome d'hydrogène est à cet égard exemplaire. Son spectre, particulièrement simple, a livré les premiers secrets des lois quantiques et il a servi de banc d'essai au développement de la théorie quantique. L'accord entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux sert comme outil de confirmation de l'applicabilité de la mécanique quantique à des systèmes atomiques et chimiques plus complexes. En outre, les résultats obtenus du traitement de l'atome d'hydrogène sont utilisés comme base pour le traitement approximatif des atomes et des molécules plus complexes, pour lesquelles l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement.

III.2. Etat normal de l'atome d'hydrogène.

Abondons les solutions du problème du mouvement de l'électron dans le champ du noyau chargé positivement de charge $+Z|\bar{e}|$. La force liant l'électron au noyau à des distances de l'ordre des dimensions atomiques (10^{-10} m) est la force d'attraction de Coulomb. L'énergie potentielle qui lui correspond est :

$$U = -\frac{Ze^2}{r} \quad (\text{III-1-1})$$

on doit donc résoudre l'équation aux fonctions propres et aux valeurs propres de l'opérateur de l'énergie c'est-à-dire résoudre l'équation de Schrödinger. Puisque dans le cas considéré c'est un champ de forces central, il est nécessaire d'utiliser les coordonnées sphériques.

Le Laplacien prend la forme suivante dans les coordonnées sphériques :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{III-1-2})$$

comme on le sait, par une symétrie sphérique complète, la fonction d'onde ψ ne dépendra que du rayon vecteur \vec{r} et ne dépendra pas du θ et φ .

L'équation de Schrödinger prend la forme suivante,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (\text{III-1-3})$$

en introduisant les notions simplifiées suivantes :

$$\lambda = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{Ze^2 m}{\hbar^2}$$

l'équation devient :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r} \right) \psi = 0 \quad (\text{III-1-4})$$

La plus simple des solutions de cette équation ayant une valeur finie pour $r = 0$ et tendant vers zéro pour $r \rightarrow \infty$ est :

$$\psi = e^{-\varepsilon r} \quad (\text{III-1-5})$$

Après simplification par $e^{-\varepsilon r}$, on aura :

$$\varepsilon^2 - \frac{2}{r} \varepsilon + \left(\lambda + \frac{2\alpha}{r} \right) = 0 \quad (\text{III-1-6})$$

$$\text{Soit } \varepsilon^2 + \lambda + \frac{2}{r} (\alpha - \varepsilon) = 0$$

$$\varepsilon^2 = -\lambda \text{ et } \alpha = \varepsilon ; \alpha^2 = -\lambda \text{ donc } \frac{-2m}{\hbar^2} E = \frac{Z^2 e^4 m^2}{\hbar^4}$$

$$\text{ce qui implique } E_1 = \frac{-Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \quad (\text{III-1-7})$$

en rapprochant cette expression de la formule bien connue de Bohr pour les niveaux d'énergie de Balmer.

$$E_n = \frac{-mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (\text{III-1-8})$$

Posant $Z=1$, dans la formule de E_1 , on obtient l'énergie de l'atome d'hydrogène dans l'état normal, prise avec le signe contraire elle est égale à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

$$I = -E_1 = \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

$$I = \frac{9.1 \times 10^{-31} \times (9 \times 10^9)^2 \times (1.6 \times 10^{-19})^4}{2 \times (1.05 \times 10^{-34})^2} \cong 13.6 \text{ eV}$$

un nombre qui est en bonne concordance avec les données expérimentales.

Calculons maintenant la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume $d\tau$.

La probabilité de présence de l'électron à une distance entre r et $r + dr$ est :

$$W(r)dr = |C|^2 r^2 e^{-2\varepsilon r} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi |C|^2 r^2 e^{-2\varepsilon r} dr \quad (\text{III-1-9})$$

il est évident que la constante ε doit avoir la dimension m^{-1} , en introduisant une nouvelle constante a_1 liée

à ε par la relation $\varepsilon = \frac{1}{a_1}$.

Alors

$$W(r)dr = 4\pi |C|^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a_1}} dr \quad (\text{III-1-10})$$

$W(r)$ devient zéro pour $r \rightarrow 0$.

$$\text{Avec } a_1 = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\alpha} = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Avant tous il faut normaliser la fonction propre à l'unité.

$$1 = |C|^2 \int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_1}} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi |C|^2 \int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_1}} dr \quad (\text{III-1-11})$$

l'intégrale restée non calculée, prend la forme de $I_n = \int_0^{+\infty} r^n e^{-\beta r} dr$ pour $\beta = \frac{2}{a_1}$.

Le calcul de ces intégrales dans le cas général est donné par la formule suivante : $I_n = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$

$$\text{donc } \int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_1}} dr = I_2 = \frac{2!}{\left(\frac{2}{a_1}\right)^3} = \frac{a_1^3}{4},$$

$$\text{après } 4\pi|C|^2 \int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_1}} dr = 4\pi|C|^2 \frac{a_1^3}{4} = 1, \text{ ce qui implique } |C| = \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}}$$

et la fonction propre normée devient

$$\psi = \frac{1}{\pi^{1/2} a_1^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_1}} \quad (\text{III-1-12})$$

Exercice :

Calculer la valeur moyenne du rayon r , de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique.

III.3. Méthode variationnelle.

La méthode variationnelle est une méthode d'approximation très utile. Elle est basée sur le principe variationnel de Ritz. Considérons un système physique quelconque dont le Hamiltonien \hat{H} , ne dépend pas du temps. Nous supposons que le spectre de \hat{H} contient au moins un état discret $|\varphi_n\rangle$.

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (\text{III-2-1})$$

Bien que le Hamiltonien \hat{H} soit connu, il n'en est pas nécessairement de même de ses valeurs propres E_n et de ses vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$. Soit $|\varphi\rangle$, un vecteur d'état arbitraire normalisable. On définit la valeur moyenne de \hat{H} dans l'état $|\varphi\rangle$ comme suit :

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{III-2-2})$$

Où E_0 est l'énergie de l'état fondamental exact. L'égalité n'est valable que si $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle$.

Dans les problèmes rencontrés jusque-là, on a toujours eu affaire à un mouvement dans un champ possédant un potentiel indépendant du temps.

On montrera dans ce cours que la mécanique quantique permet également d'examiner des transitions entre des états stationnaires, c'est-à-dire de résoudre les problèmes en se rapportant à l'émission et à l'absorption de la lumière. Puisque cela nous obligera à avoir affaire à des champs dont le potentiel dépend du temps, il faut servir dès le début de l'équation de Schrödinger généralisée dépendante du temps.

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (\text{III-2-3})$$

on montrera la façon dont il faut généraliser l'équation de Schrödinger pour qu'on puisse examiner le mouvement dans un champ magnétique.

III.3.1. Méthode de variation des constantes :

Soit un atome hydrogénoïde, résolvant l'équation de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$, on trouve les fonctions propres $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ auxquelles pour $E < 0$.

la dépendance du temps de ces états s'exprime $e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$.

Imaginons qu'à l'instant $t = 0$, cet atome est soumis à l'action du champ d'une onde lumineuse monochromatique plane. En plus de la force Coulombienne agit une autre force périodique de la part du champ électromagnétique de l'onde.

$$X = e\epsilon_0 \cos \omega t \quad (\text{III-2-4})$$

on peut associer à cette force le potentiel $U(x, t)$, c'est-à-dire une force vérifiant la condition :

$$-\frac{\partial U}{\partial x} = X \text{ et } U(x, t) = -\int_0^x e\epsilon_0 \cos(\omega t) dx = -e\epsilon_0 x \cos \omega t$$

le champ dans lequel se trouve l'électron peut être maintenant décrit par le potentiel $-\frac{ze^2}{r} + U(x, t)$, et le

Hamiltonien du système prend la forme suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{U}(x, t) \quad (\text{III-2-5})$$

où \widehat{H}_0 est l'opérateur de Hamilton du champs coulombien.

l'équation de Schrödinger correspondante est :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\widehat{H}_0 + \widehat{U}(x, t)]\psi \quad (\text{III-2-6})$$

Si on peut considérer le potentiel additionnel $U(x, t)$ comme une petite perturbation, on posant $U = 0$, on obtient l'équation $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \widehat{H}_0 \psi$ dont la solution est connue, cette solution est une approximation d'ordre zéro.

Comme dans l'opérateur \widehat{H} , figure le potentiel dépendant du temps, les fonctions correspondantes aux états stationnaires de type :

$$\psi_1 = e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}; \psi_2 = \psi_2^0 e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \dots \dots \dots \psi_n = \psi_n^0 e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \text{ ne seront plus ses solutions.}$$

Toutefois pour un moment déterminé t' , le potentiel perturbateur $U(t')$ est égale à une grandeur constante déterminée. Pour ce moment le potentiel est égale au potentiel « non-perturbé » entrant dans \widehat{H}_0 plus un nombre constant $U(t')$.

On considère que les fonctions forment un système orthogonal complet, la solution pour le moment t' est sous la forme d'une série en fonction.

$$\psi' = \sum_k C_k \psi_k^0 e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t'} = \sum_k C_k \psi_k \quad (\text{III-2-7})$$

pour un autre moment t'' , on peut écrire la solution sous la forme d'une série analogue mais avec autres coefficients C_k , car $U(t') \neq U(t'')$ donc la solution de l'équation de Schrödinger est sous la forme :

$$\psi = \sum_k C_k(t) \psi_k \quad (\text{III-2-8})$$

La signification de ces coefficients $C_k(t)$ est que la probabilité d'obtenir par mesure de l'énergie du système au moment t une valeur déterminée E_n est égale à $|C_k(t)|^2$.

Chapitre IV

Méthodes d'Approximations

IV.1. Introduction.

Dans le cas général, l'équation de Schrödinger est trop compliquée pour qu'on puisse trouver les solutions sous formes analytiques. Dans ce cas on utilise en général la résolution numérique, mais il est quand même utile d'avoir au moins une formulation approximative des solutions analytiques, on a alors recours à des méthodes d'approximation. Ces méthodes très largement utilisées correspondent à la démarche habituelle du physicien qui commence pour un problème donnée par dégager les effets secondaires, négliger en première approximation, et qui sont souvent sources d'applications et de meilleure compréhension des lois physique.

Les méthodes d'approximation sont nombreuses en physique quantique ; méthodes des perturbations, la méthode variationnelle, l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), la méthode de Rayleigh-Ritz...etc.

IV.2. Perturbations stationnaires.

On considère le cas où on décompose le Hamiltonien complet en deux, les états propres de \hat{H} ne seront que légèrement différents de ceux de \hat{H}_0 (ce lui du système non-perturbé).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (\text{IV-1-1})$$

Lorsqu'on varie λ de 0 à 1, les états propres de \hat{H}_0 deviennent les états propres de \hat{H} de façon lisse, on peut écrire :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W} \quad (\text{IV-1-2})$$

Avec $\hat{H}_0 |\varphi_p^i\rangle = E_p^0 |\varphi_p^i\rangle$

$$\begin{cases} \lambda = 0; \hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 \\ \lambda = 1; \hat{H}(\lambda) = \hat{H} \end{cases} \quad (\text{IV-1-3})$$

On cherche les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle$$

On écrit :

$$\begin{aligned} E(\lambda) &= \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \dots \\ |\psi(\lambda)\rangle &= |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots \end{aligned}$$

Alors :

$$\hat{H}(\lambda) [\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |n\rangle] = [\sum_{n'=0}^{\infty} \lambda^{n'} \varepsilon_{n'}] [\sum_0^{\infty} \lambda^n |n\rangle] \quad (\text{IV-1-4})$$

On a $(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})(|0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots) = (\varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \dots)(|0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots)$

$$\lambda^0: \hat{H}_0 |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle$$

$$\lambda^1: \hat{H}_0 |1\rangle + \hat{W} |0\rangle = \varepsilon_0 |1\rangle + \varepsilon_1 |0\rangle \rightarrow (\hat{H}_0 - \varepsilon_0) |1\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1) |0\rangle = 0$$

$$\lambda^2: \hat{H}_0 |2\rangle + \hat{W} |1\rangle = \varepsilon_0 |2\rangle + \varepsilon_1 |1\rangle + \varepsilon_2 |0\rangle \rightarrow (\hat{H}_0 - \varepsilon_0) |2\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1) |1\rangle - \varepsilon_2 |0\rangle = 0$$

ceci implique que :

$$O(\lambda^0): \langle 0|0\rangle = 1$$

$$O(\lambda^1): \langle \psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \langle 0|0\rangle + \lambda[\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle]$$

$O(\lambda^2): \langle \psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = [\langle 2|0\rangle + \langle 0|2\rangle + \langle 1|1\rangle] \rightarrow \langle 2|0\rangle = \langle 0|2\rangle = -\frac{1}{2} \langle 1|1\rangle$, on a $\widehat{H}_0|\varphi_p^i\rangle = E_p^0|\varphi_p^i\rangle$ où i correspond aux dégénérescences possibles.

On va traiter les deux cas séparément :

- En absence de dégénérescences.
- En présence de dégénérescences.

IV.2.1. Cas non-dégénéré :

On obtient $(\widehat{H}_0 - \varepsilon_0)|1\rangle + (\widehat{W} - \varepsilon_1)|0\rangle = 0$, alors $\langle \varphi_n | (\widehat{H}_0 - \varepsilon_0) | 1 \rangle + \langle \varphi_n | (\widehat{W} - \varepsilon_1) | 0 \rangle = 0$.

lorsque $\lambda \rightarrow 0$, les états propres et les valeurs propres de $\widehat{H}(\lambda)$ deviennent ceux de \widehat{H}_0 . Donc

$$\begin{cases} |0\rangle = |\varphi_n\rangle \\ \text{et} \\ \varepsilon_0 = E_n^0 \end{cases} \text{ ce qui donne } \langle \varphi_n | (\widehat{W} - \varepsilon_1) | \varphi_n \rangle = 0 \text{ et } \varepsilon_1 = \langle \varphi_n | \widehat{W} | \varphi_n \rangle = 0$$

alors

$$E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n | \widehat{W} | \varphi_n \rangle \quad (\text{IV-1-5})$$

A l'ordre λ^1 , c'est-à-dire la première correction de l'énergie est simplement la valeur moyenne de \widehat{W} dans l'état non-perturbé $|\varphi_n\rangle$.

Maintenant il faut calculer $|1\rangle$. Nous avons $(\widehat{H}_0 - \varepsilon_0)|1\rangle + (\widehat{W} - \varepsilon_1)|0\rangle = 0$, donc $\langle \varphi_p^i | (\widehat{H}_0 - \varepsilon_0) | 1 \rangle + \langle \varphi_p^i | (\widehat{W} - \varepsilon_1) | 0 \rangle = 0$.

comme $\langle \varphi_p^i | \varepsilon_1 | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_p^i | 0 \rangle = 0$, on a $(E_p^0 - E_n^0) \langle \varphi_p^i | 1 \rangle + \langle \varphi_p^i | \widehat{W} | 0 \rangle = 0$, ce qui donne :

$$\langle \varphi_p^i | 1 \rangle = \frac{1}{(E_n^0 - E_p^0)} \langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_n \rangle \quad (\text{IV-1-6})$$

donc cette relation donne tous les coefficients

$$|1\rangle = \sum_{i, p \neq n} \frac{\langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_n \rangle}{(E_n^0 - E_p^0)} |\varphi_p^i\rangle \quad (\text{IV-1-7})$$

A l'ordre λ^1 , nous avons :

$$|\psi\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{i, p \neq n} \frac{\langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_n \rangle}{(E_n^0 - E_p^0)} |\varphi_p^i\rangle \quad (\text{IV-1-8})$$

maintenant on peut calculer ε_2 :

$$\langle \varphi_n | (\widehat{H}_0 - \varepsilon_0) | 2 \rangle + \langle \varphi_n | (\widehat{W} - \varepsilon_1) | 1 \rangle - \varepsilon_2 \langle \varphi_n | 0 \rangle = 0$$

le premier terme est nul, donc

$$\varepsilon_2 = \langle \varphi_n | \widehat{W} | 1 \rangle = \sum_{i, p \neq n} \frac{|\langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_n \rangle|^2}{(E_n^0 - E_p^0)} \quad (\text{IV-1-9})$$

Alors à l'ordre λ^2

$$E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n | \widehat{W} | \varphi_n \rangle + \sum_{i, p \neq n} \frac{|\langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_n \rangle|^2}{(E_n^0 - E_p^0)} \quad (\text{IV-1-10})$$

Remarque : plus la différence $E_n^0 - E_p^0$ est petite, plus la correction à E_n^0 est grande.

IV.2.2. Cas dégénéré :

Lorsque $E_n^0 - E_p^0$ tend vers zéro, les corrections se divergent, il faut donc les traiter séparément.

On suppose que l'énergie E_n^0 est dégénérée g_n fois, on avait : $\widehat{H}_0 |0\rangle = \varepsilon_0 |0\rangle = E_n^0 |0\rangle$

Passons à l'ordre λ^1 :

$\langle \varphi_n^i | (\widehat{H}_0 - \varepsilon_0) |1\rangle + \langle \varphi_n^i | (\widehat{W} - \varepsilon_1) |0\rangle = 0$, avec $i = 1, 2, \dots$, le premier terme est nul, donc $\langle \varphi_n^i | (\widehat{H}_0 - \varepsilon_0) |1\rangle = \langle \varphi_n^i | \widehat{W} |0\rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i |0\rangle$, comme on ne connaît pas $|0\rangle$, ceci représente g_n équations, une pour chacun des $\langle \varphi_n^i |$.

✓ On insert un ensemble complet d'états.

$$\sum_{p,i} \langle \varphi_n^i | \widehat{W} | \varphi_p^{i'} \rangle \langle \varphi_p^{i'} |0\rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i |0\rangle, |0\rangle \text{ est une combinaison linéaire des états } \varphi_n^i \text{ quand } p = n.$$

$$\sum_{i'=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | \widehat{W} | \varphi_n^{i'} \rangle \langle \varphi_n^{i'} |0\rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_n^i |0\rangle \text{ où } \langle \varphi_n^i | \widehat{W} | \varphi_n^{i'} \rangle \text{ est une matrice de } g_n \times g_n.$$

Le vecteur colonne $\langle \varphi_n^i |0\rangle$ est un vecteur propre de $\langle \varphi_n^i | \widehat{W} | \varphi_n^{i'} \rangle$ avec la valeur propre ε_1 .

✓ On définit $W^{(n)}$ la projection de l'opérateur \widehat{W} sur le sous-espace des $|\varphi_n^i\rangle$. Donc $W^{(n)} |0\rangle = \varepsilon_1 |0\rangle$, c'est-à-dire $|0\rangle$ est un vecteur propre de la matrice $\langle \varphi_n^i | \widehat{W} | \varphi_n^{i'} \rangle$ est ε_1 est la première correction à l'énergie.

Chapitre V

Diffusion Élastique par un Potentiel Central

V.1. Introduction.

Des informations essentielles sur les interactions entre particules, atomes, molécules, etc., ainsi que sur la structure des objets composés, peuvent être obtenues par des expériences de diffusion (ou de collision). Les états liés ne donnent que des informations partielles sur ces interactions et parfois ils n'existent même pas, tandis qu'il est pratiquement toujours possible de réaliser des expériences de collision. Nous allons nous limiter dans ce chapitre à la diffusion par un potentiel, qui permet de décrire les collisions élastiques de deux particules.

V.2. Diffusion élastique.

On considère l'interaction entre deux particules en trois dimensions, le Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (\text{V-1})$$

On peut transformer ceci en coordonnées du centre de masse et en coordonnées relatives, on pose :

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \\ \vec{p} = \frac{m_2\vec{p}_1 - m_1\vec{p}_2}{m_1 + m_2} \\ \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \end{cases} \quad (\text{V-2})$$

ce qui implique,
$$\hat{H} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(|\vec{r}|) \quad (\text{V-3})$$

Où $M = m_1 + m_2$ et $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ (masse réduite).

Le premier terme est le mouvement du centre de masse, il faut ignorer ce terme ($\vec{P} = \vec{0}$), les autres termes décrivent le mouvement relatif et qui contient le sens réel de la physique.

$$\hat{H} \sim \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(|\vec{r}|) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 + V(|\vec{r}|) \quad (\text{V-4})$$

Remarque : $V(|\vec{r}|)$ dépend de r , avec $r \geq 0$, on traite le problème en coordonnées sphériques.

$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2}$, on définit $P_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$ donc $P_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$, cela implique :

$$\hat{H} = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(|\vec{r}|) \quad (\text{V-5})$$

Remarque : \hat{H} n'est pas défini pour $r = 0$ ($r = 0$ est un point spécial en coordonnées sphériques).

comme P_r dépend seulement de r et \vec{L}^2 de θ et de φ , on a :

$$[P_r^2, L^2] = 0 \text{ et } [\hat{H}, L^2] = 0$$

Alors la solution $U_E(\vec{r})$ à l'équation $\hat{H}U_E(\vec{r}) = EU_E(\vec{r})$ doit aussi être un état propre de \vec{L}^2 . Elle s'écrit :

$U_E(\vec{r}) = R_{E(l,m)}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$; comme $\vec{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, l'équation radiale devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{E(l,m)}(r) + V(r)R_{E(l,m)}(r) = ER_{E(l,m)}(r) \quad (\text{V-6})$$

Important : le système de deux particules interagissantes est équivalent au système d'une particule de masse μ qui se déplace dans un potentiel effectif, $V_{eff} = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1)$.

V.2.1. Particule libre:

Une particule en absence de l'action d'un potentiel, $V(r) = 0$, on définit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu r^2}$, et $x \equiv kr$, l'équation à résoudre devient :

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} + 1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] R(x) = 0 \quad (\text{V-7})$$

c'est l'équation différentielle sphérique de Bessel, si on écrit $u(x) = xR(x)$, on obtient :

$$\left[\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{x} u + u \right] = 0 \quad (\text{V-8})$$

comme c'est une équation différentielle de degré 2, il y a deux solutions.

- i. Pour $l = 0$, $\left[\frac{d^2 u}{dx^2} + u \right] = 0$, $u = \sin x, \cos x$, alors $R_0(x) = \frac{\sin x}{x}$ et $R_0(x) = \frac{\cos x}{x}$.
- ii. Pour $l = 1$, $\left[\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{2}{x} u + u \right] = 0$, qui donne $u(x) = \frac{\sin x}{x} - \cos x$ et $-\frac{\cos x}{x} - \sin x$, alors $R_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}$ et $R_1(x) = -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}$
- iii. Pour l général, la solution de $R_l(x)$ est :

$$\begin{cases} j_l(x) = (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \left(\frac{\sin x}{x} \right) \\ n_l(x) = -(-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \left(\frac{\cos x}{x} \right) \end{cases} \quad (\text{V-9})$$

les $j_l(x)$ et $n_l(x)$ sont les fonctions sphériques de Bessel et de Neumann, qui représentent les solutions régulières et irrégulières, respectivement

➤ Dans le cas d'une particule libre où l'origine est comprise ($r = 0$), on garde seulement les fonctions sphériques de Bessel.

$$\varphi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = j_l(kr)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{V-10a})$$

$$\text{et } E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (\text{V-10b})$$

V.2.2. Pas de diffusion:

Pour le puits sphérique infini,

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < a \\ \infty & \text{si } r > a \end{cases} \quad (\text{V-11})$$

dans le puits ($r < a$), la particule est libre, c'est-à-dire :

$$\varphi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = j_l(kr)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{V-12})$$

❖ A $r = 0$, la fonction d'onde doit s'annuler, donc les énergies sont données par la condition $j_l(ka) = 0$.

❖ Loin de l'origine, $x \gg 0$, donc pour $ka \gg 1$, les solutions de $j_l(ka) = 0$ sont $ka = n\pi + l\pi/2$.

V.2.3. Diffusion:

On cherche les états propres pour le puits de potentiel fini.

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } r < a \\ 0 & \text{si } r > a \end{cases} \quad (\text{V-13})$$

les équations à résoudre sont :

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) - \frac{2\mu}{\hbar^2} (E + V_0) R(r) = 0, \quad r < a$$

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) - \frac{2\mu}{\hbar^2} E R(r) = 0, \quad r > a$$

On définit $k^2 = 2\mu E / \hbar^2$, et $k'^2 = 2\mu(E + V_0) / \hbar^2$.

- Pour $r < a$, on a la solution régulière avec k' .
- Pour $r > a$ les solutions régulières et irrégulières sont permises avec k .

$$\begin{cases} R_l^1(r) = A j_l(k'r) \\ R_l^2(r) = B j_l(kr) + C n_l(kr) \end{cases} \quad (\text{V-14})$$

loin de l'origine ;

$$j_l(x) \cong \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \text{ et } n_l(x) \cong \frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{l\pi}{2}\right)$$

donc la forme asymptotique de R_l^2 est :

$$R_l^2(kr) \cong \frac{B}{2ikr} \left[\exp +i \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) - \exp -i \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right] - \frac{C}{2kr} \left[\exp +i \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) + \exp -i \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right] =$$
$$\frac{-C+iB}{2kr} \left[\exp -i \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) + \left(\frac{C+iB}{C-iB} \right) \exp +i \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right] = (-i)^l \frac{B+iC}{2ikr} \left[(-1)^{l+1} e^{-ikr} + \left(\frac{B-iC}{B+iC} \right) e^{+ikr} \right].$$

Le premier terme : onde allant vers l'origine (onde entrante).

Le deuxième terme : onde allant vers l'infini (onde sortante).

Références

- I. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Mécanique Quantique, tome I, Paris, Edition Hermann, 1973.
- II. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Mécanique Quantique, tome II, Paris, Edition Hermann, 1973.
- III. E. Chpolski, Physique Atomique, tome I, Moscou, Edition Mir, 1978.
- IV. E. Chpolski, Physique Atomique, tome II, Moscou, Edition Mir, 1978.
- V. S. Gasiorowicz, Quantum Physics, New York, Edition John Wiley and Sons, Inc, 1974.
- VI. R.L. Liboff, Introductory Quantum Mechanics, San Francisco, Edition Hoden-day, Inc, 1980.