2.1 Introduction

Le moment orbital permet d'étudier la dynamique des systèmes en mouvement soumis à un potentiel central ou à symétrie sphérique. Comme en mécanique classique le moment orbital est conservé pour ces systèmes en mécanique quantique.

Pour une seul particule, d'impulsion on P, le Mécanique Classique est : $\overrightarrow{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$

« Autrement dit, le M.C.O décrit le mouvement de la particule par exemple è autour du noyau.

Le moment orbital joue un rôle important pour l'étude de la rotation moléculaire, le mouvement des électrons dans les atomes et ainsi que le mouvement des nucléons dans les noyaux.

La théorie du moment orbital est pré-requise pour étudier les systèmes moléculaires, atomiques et nucléaires.

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2.m}.\Delta - \frac{K.e^2.Z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

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

2.2 Moment cinétique en coordonnées Cartésiennes

En mécanique classique : le moment cinétique orbital décrit le mouvement de la particule par exemple électron autour du noyau ; le moment cinétique orbital est défini par la produit vectoriel du vecteur r mené d'un centre de force a la particule par le vecteur d'impulsion comme :

$$\overrightarrow{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

Ou encore :

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{\imath} & \vec{\jmath} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \rightarrow \vec{L} = L_x.\vec{\imath} + L_y.\vec{\jmath} + L_z.\vec{k} = \left(y.p_z - p_y.z\right).\vec{\imath} + (z.p_x - p_z.x).\vec{\jmath} + \left(x.p_y - p_x.y\right).\vec{k}$$

En mécanique quantique : le moment cinétique orbital est représenté par : $\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$

Les composent de l'operateur du moment cinétique orbital sont :

$$L_x = \frac{ħ}{i}\left(y.\frac{\partial}{\partial z} - z.\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$L_y = \frac{ħ}{i}\left(z.\frac{\partial}{\partial x} - x.\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$L_z = \frac{ħ}{i}\left(x.\frac{\partial}{\partial y} - y.\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

On définit le carré du moment cinétique par l'opération

$L^2 = L_X^2 + L_Y^2 + L_Z^2$ Relation de commutation

On démontre les relations de communication suivantes

$$[L_x, x] = [L_y, y] = [L_z, z] = 0$$

$$[L_x, p_x] = [L_y, p_y] = [L_z, p_z] = 0$$

$$[L_x, y] = iħ.z; \quad [L_y, z] = iħ.x; \quad [L_z, x] = iħ.y$$

$$[L_x, p_y] = iħ.p_z; \quad [L_y, p_z] = iħ.p_x; \quad [L_z, p_x] = iħ.p_y$$

$$[L_x, L_y] = iħ.L_z; \quad [L_y, L_z] = iħ.L_x; \quad [L_z, L_x] = iħ.L_y$$

$$[L^2, L_y] = [L^2, L_z] = [L^2, L_x] = 0$$

On remarque que les composantes du moment cinétique L_x, L_y, L_z commutent avec L^2 mais pas entre elles.

En général, on a donc : $[L_i, x_j] = iħ.x_k$

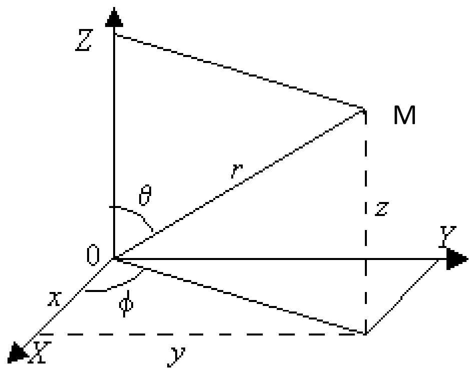
$$[L_i, p_j] = iħ.p_k$$

$$[L_i, L_j] = iħ.L_k$$

Remarque : Les opérateurs *Lx*, *Ly* et *Lz* sont incompatibles. On trouve$[L_i, L_j] = iħ.L_k$, et ainsi de suite pour chaque commutateur. Ils n'ont donc pas les mêmes fonctions propres. On ne peut ainsi pas mesurer simultanément les trois composantes du moment cinétique.

2.3 La relation entre le laplacien et moment cinétique L en coordonnées sphériques

2.3.1 Différences entre coordonnées cartésiennes et sphériques



Le système en coordonnées sphériques

Par convention, $\theta \in [0,\pi],\ \varphi \in [0,2\pi]\ et\ r \in [0,+\infty]$

Relations entre coordonnées

$$\begin{aligned} x &= r.\sin\theta.\cos\varphi \\ y &= r.\sin\theta.\sin\varphi \\ z &= r.\cos\theta \end{aligned} \quad \text{et} \quad \begin{aligned} r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ tg\theta &= \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z} \\ tg\varphi &= \frac{y}{z} \end{aligned}$$

$dv = dx.dy.dz$ *en coordonnées cartésiennes*

$dv = r^2.\sin\theta.dr.d\theta.d\varphi$ *en coordonnées sphériques*

Le laplacien en coordonnées cartésiennes :

$$\Delta(x,y,z) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

On écrit le facteur de dérivation de x, y et z en fonction des coordonnées sphériques θ et φ :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}=\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}\right).\frac{\partial}{\partial\varphi}+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2.\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right).\frac{\partial}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2.\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$

$$\Rightarrow\frac{\partial^2}{\partial y^2}=\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}\right).\frac{\partial}{\partial\varphi}+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2.\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\right).\frac{\partial}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2.\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}=\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\right).\frac{\partial}{\partial\varphi}+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2.\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}\right).\frac{\partial}{\partial\theta}+\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2.\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$

Le laplacien devient en coordonnées sphériques :

$$\Delta(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2.\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]=\frac{1}{r^2}[\Delta(r)+\Delta(\theta,\varphi)]$$

$$Avec:\Delta(r)=\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2.\frac{\partial}{\partial r}\right)$$

$$\Delta(\theta,\varphi)=\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

Les composent de l'operateur du moment cinétique orbital en coordonnées cartésiennes sont :

$$L_x=\frac{\hbar}{i}\left(y.\frac{\partial}{\partial z}-z.\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$L_y=\frac{\hbar}{i}\left(z.\frac{\partial}{\partial x}-x.\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

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

On écrit le facteur de dérivation de x, y et z en fonction des coordonnées sphériques θ et φ :

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

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

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

Les composent de L devient dans un système de coordonnées sphériques comme :

$$\hat{L}_x = \hbar/i\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \; ; \quad ; \; \hat{L}_x = \hbar/i\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \; ; \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

On $a : L^2 = L_X^2 + L_Y^2 + L_Z^2$ Relation de commutation en coordonnées cartésiennes

On montre que :

$$L^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

2.3.2 Détermination la fonction propre de l'opérateur L^2

$L^2.f=cte.f=a.f$

On a : $L^2.f = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}\right] = a.f$

Ou encore :

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}+\frac{a.f}{\hbar^2}=0$$

Cette équation est analogue à l'équation de Schrödinger du rotateur rigide, qui est :

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta.\frac{\partial Y_l^m(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_l^m(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}+l(l+1).Y_l^m(\theta,\varphi)=0$$

Donc la fonction ***f*** satisfît aux mêmes conditions que $\Psi(\theta,\varphi)$

$$f(\theta,\varphi)\Rightarrow\{f(\theta,\varphi)=f(\theta,\varphi+2\pi)\text{et } f(\theta,\varphi)\neq 0\}$$

D'où : $f(\theta,\varphi)\equiv Y_l^m(\theta,\varphi)=P_l^{|m|}(\cos\theta).\frac{1}{\sqrt{2\pi}}.e^{\pm im\varphi}$

Avec l=0, 1, 2, ………. ; n-1 et $-l\leq m\leq +l$

2.3.2 Détermination la valeur propre de l'opérateur L^2

Donc : $L^2.Y_l^m(\theta,\varphi) = -\dfrac{a}{\hbar^2}.Y_l^m(\theta,\varphi)$

Et on a : $-\dfrac{a}{\hbar^2} = -l(l+1) \Rightarrow a = \hbar^2.l(l+1)$

L^2 Pouvant lui-même s'exprimer en fonction de L_z

$L^2 = -\hbar^2\left[\dfrac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \dfrac{1}{tg\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{L_z^2}{\sin^2\theta}\right]$ et $[L^2, L_z] = 0 \Rightarrow L^2$ et L_z commutent, donc ils sont mesurable à la même fonction propre.

2.3.3 Détermination la valeur propre de l'opérateur L_z

On applique : $L_z.Y_l^m(\theta,\varphi) = a_z.Y_l^m(\theta,\varphi)$, avec $L_z = \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$

Ou encore : $L_z.Y_l^m(\theta,\varphi) = \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\left[P_l^{|m|}(\cos\theta).\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}.e^{\pm im\varphi}\right] = \dfrac{\hbar}{i}.P_l^{|m|}(\cos\theta).\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\left[e^{\pm im\varphi}\right]$

$$L_z.Y_l^m(\theta,\varphi) = m.\hbar.i.\frac{1}{i}.P_l^{|m|}(\cos\theta).\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left[e^{\pm im\varphi}\right] = m.\hbar.\left[P_l^{|m|}(\cos\theta).\frac{1}{\sqrt{2\pi}}.e^{\pm im\varphi}\right]$$

$$L_z.Y_l^m(\theta,\varphi) = m.\hbar.\left[P_l^{|m|}(\cos\theta).\frac{1}{\sqrt{2\pi}}.e^{\pm im\varphi}\right] = m.\hbar.Y_l^m(\theta,\varphi)$$

$\Rightarrow$ la valeur propre de L_z est $m\hbar$

Finalement, on peut définir :

$$\hat{H}.\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = E_n.\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$
$$\hat{L}^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$
$$\hat{L}_z.\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = m.\hbar.\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$$

Avec : $\begin{array}{l} 0 \le l \le n-1 \\ -l \le m \le +l \\ n \in N^* \end{array}$