

Mécanique quantique II

Corrigé série 4

1 Couplage spin-orbite

L'espace de Hilbert pour le couplage du moment cinétique orbital et du spin d'une particule de spin $s = 1/2$ est donné par $\mathcal{H} = L_2(S_2, \mathbb{C}) \otimes \mathbb{C}^2$, i.e. est engendré par

$$\{|l, m_l; s, m_s\rangle = |l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle, l \in \mathbb{N}, m_l \in \{-l, \dots, l\}, s = \frac{1}{2}, m = \pm s\},$$

avec, en supposant que $\hbar = 1$,

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 |l, m_l\rangle &= l(l+1) |l, m_l\rangle, & L_z |l, m_l\rangle &= m_l |l, m_l\rangle, \\ \mathbf{S}^2 |s, m_s\rangle &= s(s+1) |s, m_s\rangle, & S_z |s, m_s\rangle &= m_s |s, m_s\rangle. \end{aligned}$$

Le moment cinétique total est $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

1. Par définition de $|l, m_l, s, m_s\rangle$, nous avons

$$\begin{aligned} J_z |l, m_l; s, m_s\rangle &= (L_z \otimes 1) (|l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle) + (1 \otimes S_z) (|l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle) \\ &= m_l (|l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle) + m_s (|l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle) \\ &= (m_l + m_s) |l, m_l; s, m_s\rangle, \end{aligned}$$

et donc $|l, m_l; s, m_s\rangle$ est vecteur propre de J_z avec valeur propre $m_j = m_l + m_s$.

2. Par le calcul précédent, les opérateurs \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 et J_z sont diagonaux dans la base $|l, m_l; s, m_s\rangle$ mais \mathbf{J}^2 ne l'est pas. Par le théorème d'addition des spins, le spin de \mathbf{J} est $l + s$ et $l - s$ puisque \mathbf{S} à spin $s = 1/2$. Une base dans laquelle \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , \mathbf{J}^2 et J_z sont diagonaux est ainsi données par

$$\{|l, j, m_j\rangle, l \in \mathbb{N}, j = l \pm s, m_j \in \{-j, \dots, j\}\},$$

où

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |l, j, m_j\rangle &= j(j+1) |l, j, m_j\rangle, & J_z |l, j, m_j\rangle &= m_j |l, j, m_j\rangle, \\ \mathbf{L}^2 |l, j, m_j\rangle &= l(l+1) |l, j, m_j\rangle, & \mathbf{S}^2 |l, j, m_j\rangle &= s(s+1) |l, j, m_j\rangle. \end{aligned}$$

Les seuls éléments de la base $|l, m_l; s, m_s\rangle$ à avoir valeur propre de J_z égale à m_j sont $|l, m_j - s; s, s\rangle$ et $|l, m_j + s; s, -s\rangle$ donc

$$|l, j, m_j\rangle = \alpha |l, m_j - s; s, s\rangle + \beta |l, m_j + s; s, -s\rangle,$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Il reste donc à déterminer α et β et pour cela nous allons utiliser l'équation

$$\langle l, j, m_j | \mathbf{J}^2 | l, j, m_j \rangle = j(j+1).$$

L'opérateur \mathbf{J}^2 peut s'écrire comme

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+,$$

ce qui nous permet de calculer l'action de \mathbf{J}^2 sur $|l, m_l; s, m_s\rangle$:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}^2|l, m_l; s, m_s\rangle &= (l(l+1) + s(s+1) + 2m_lm_s)|l, m_l; s, m_s\rangle \\ &+ \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l+1)}\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)}|l, m_l+1; s, m_s-1\rangle \\ &+ \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l-1)}\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)}|l, m_l-1; s, m_s+1\rangle.\end{aligned}$$

L'action de \mathbf{J}^2 sur $|l, j, m_j\rangle$ est donc donné par

$$\begin{aligned}\mathbf{J}^2|l, j, m_j\rangle &= \alpha\mathbf{J}^2|l, m_j - s; s, s\rangle + \beta\mathbf{J}^2|l, m_j + s; s, -s\rangle \\ &= \left[\alpha(l(l+1) + s^2 + m_j) + \beta\sqrt{l(l+1) - (m_j-s)(m_j+s)} \right] |l, m_j - s; s, s\rangle \\ &+ \left[\beta(l(l+1) + s^2 - m_j) + \alpha\sqrt{l(l+1) - (m_j-s)(m_j+s)} \right] |l, m_j + s; s, -s\rangle,\end{aligned}$$

si bien que en utilisant la normalisation $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$,

$$\langle l, j, m_j | \mathbf{J}^2 | l, j, m_j \rangle = l(l+1) + s^2 + (|\alpha|^2 - |\beta|^2) m_j + (\alpha\beta^* + \beta\alpha^*) \sqrt{(l+s)^2 - m_j^2}.$$

Cette dernière expression doit être égale à $j(j+1)$ et comme $j = l \pm s$, nous obtenons l'équation suivante

$$\pm(l+s) = (|\alpha|^2 - |\beta|^2) m_j + (\alpha\beta^* + \beta\alpha^*) \sqrt{l+s-m_j} \sqrt{l-s+m_j},$$

dont la solution est donnée à une phase près par

$$\alpha = \frac{\pm\sqrt{l+s \pm m_j}}{\sqrt{2l+1}}, \quad \beta = \frac{\sqrt{l+s \pm m_j}}{\sqrt{2l+1}}.$$

3. Le terme de couplage spin-orbite, peut se réécrire comme

$$W = \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2),$$

et donc W est diagonal dans la base $|l, j, m_j\rangle$,

$$W|l, j, m_j\rangle = \frac{1}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) |l, j, m_j\rangle.$$

Plus explicitement l'état $|l, l \pm s, m_j\rangle$ est vecteur propre de W avec valeur propre $\pm(l+s) + s$.

2 Principe variationnel appliqué à l'atome d'hélium

Le but est d'estimer l'énergie de l'état fondamental d'un atome d'hélium en utilisant un principe variationnel. Dans l'approximation du noyau infiniment lourd, l'Hamiltonien H des deux électrons s'écrit

$$H = H_Z^1 + H_Z^2 + W, \quad H_Z^i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i|}, \quad W = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

avec $Z = 2$ puisqu'il y a deux protons dans le noyau de l'hélium.

L'état fondamental de H_Z^i , c'est-à-dire d'un électron dans le potentiel électrostatique créé par un noyau composé de Z charges est donné par

$$\Psi_Z^i(\mathbf{r}_i) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}a_0^{3/2}} \exp(-Z|\mathbf{r}_i|/a_0), \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

En négligeant le terme d'interaction W dans H l'état fondamental est donné par $\Psi_Z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_Z^1(\mathbf{r}_1)\Psi_Z^2(\mathbf{r}_2)$ avec $Z = 2$. Il n'existe pas à ce jour de solution analytique de ce problème si l'on tient compte de l'interaction ; le but est de déterminer une approximation de l'énergie fondamentale en utilisant un principe variationnel. L'idée du principe variationnel est de considérer la fonction propre de l'état fondamental de l'Hamiltonien sans interaction, de calculer la valeur moyenne de l'énergie de l'Hamiltonien complet dans cet état et enfin d'en faire une minimisation par rapport à une grandeur que l'on considère comme une variable. Dans le cas présent, on propose la formulation variationnelle suivante en fonction de Z ,

$$\Psi_Z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_Z^1(\mathbf{r}_1)\Psi_Z^2(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp(-Z|\mathbf{r}_1|/a_0) \exp(-Z|\mathbf{r}_2|/a_0),$$

qui correspond au fait que physiquement on peut imaginer que le champ électrostatique ressenti par un électron, c'est-à-dire celui créé par le noyau et l'autre électron, revient à celui d'un noyau avec un nombre de charge $Z \neq 2$. On dit que le potentiel électrostatique créé par le noyau est écranté par l'autre électron.

1. L'Ansatz pour la fonction d'onde orbitale doit être symétrique car de cette manière la fonction d'onde totale qui est le produit tensoriel de cette dernière et du spin des deux électrons est antisymétrique, comme il se doit pour des fermions.
2. Comme Ψ_Z et H_2^i sont des produits tensoriels, nous avons,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_Z | H_2^i | \Psi_Z \rangle &= \frac{1}{2m} \langle \mathbf{p}_i \Psi_Z | \mathbf{p}_i \Psi_Z \rangle - 2e^2 \langle \Psi_Z | \frac{1}{|\mathbf{r}_i|} | \Psi_Z \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle \mathbf{p}_i \Psi_Z^i | \mathbf{p}_i \Psi_Z^i \rangle - 2e^2 \langle \Psi_Z^i | \frac{1}{|\mathbf{r}_i|} | \Psi_Z^i \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \langle \nabla_i \Psi_Z^i | \nabla_i \Psi_Z^i \rangle - 2e^2 \langle \Psi_Z^i | \frac{1}{|\mathbf{r}_i|} | \Psi_Z^i \rangle. \end{aligned}$$

En passant en coordonnées polaires $\mathbf{r}_i = (r \cos \varphi \cos \theta, r \sin \varphi \cos \theta, r \sin \theta)$ et comme ψ_Z^i est radiale, alors les intégrales angulaires sont triviales, et nous avons

$$\begin{aligned} \langle \Psi_Z | H_2^i | \Psi_Z \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \langle \partial_r \Psi_Z^i | \partial_r \Psi_Z^i \rangle - 2e^2 \langle \Psi_Z^i | \frac{1}{r} | \Psi_Z^i \rangle \\ &= \frac{e^2}{2} \left(a_0 \langle \partial_{r_i} \Psi_Z^i | \partial_{r_i} \Psi_Z^i \rangle - 4 \langle \Psi_Z^i | \frac{1}{r} | \Psi_Z^i \rangle \right) \\ &= \frac{Z^3 e^2}{2\pi a_0^3} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi r^2 \sin \theta \left(\frac{Z^2}{a_0} - \frac{4}{r} \right) \exp(-Zr/a_0) \\ &= \frac{2Z^3 e^2}{a_0^3} \int_0^\infty \left(\frac{Z^2}{a_0} r^2 - 4r \right) \exp(-Zr/a_0) dr. \end{aligned}$$

Avec le changement de variable $\lambda = 2Zr/a_0$, nous obtenons

$$\langle \Psi_Z | H_2^i | \Psi_Z \rangle = \frac{Ze^2}{2a_0} \int_0^\infty \left(Z \frac{\lambda^2}{2} - 4\lambda \right) e^{-\lambda} d\lambda = \frac{Ze^2}{2a_0} (Z - 4).$$

3. L'énergie d'interaction est donnée par

$$\begin{aligned} \langle \Psi_Z | W | \Psi_Z \rangle &= \frac{Z^3 e^2}{\pi a_0^3} \langle \Psi_Z | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \Psi_Z \rangle \\ &= \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{r}_2 \frac{\exp(-2Z(|\mathbf{r}_1| + |\mathbf{r}_2|)/a_0)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned}$$

Afin de calculer cette intégrale, nous choisissons les coordonnées sphériques suivantes

$$\mathbf{r}_1 = R(\theta_1, \varphi_1)(0, 0, r_1), \quad \mathbf{r}_2 = R(\theta_2, \varphi_2)R(\theta_1, \varphi_1)(0, 0, r_2),$$

où $R(\theta, \varphi)$ désigne la rotation l'azimut θ dans le plan engendré par $(0, 0, 1)$ et $(\cos \varphi, \sin \varphi, 0)$. En d'autres termes, $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ sont les coordonnées sphériques standard par rapport à l'axe z et $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ sont des coordonnées sphériques par rapport à l'axe \mathbf{r}_1 . Dans ces coordonnées, nous avons

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2,$$

et par conséquent en effectuant les intégrations angulaires triviales, nous obtenons

$$\langle \Psi_Z | W | \Psi_Z \rangle = \frac{8Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_0^\pi d\theta_2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta_2 \frac{\exp(-2Z(r_1 + r_2)/a_0)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}.$$

Premièrement pour calculer l'intégrale sur θ_2 , nous faisons le changement de variable $\mu = \cos \theta_2$,

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \frac{\sin \theta_2 d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} &= \int_{-1}^{+1} \frac{d\mu}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\mu}} \\ &= \frac{1}{r_1r_2} \left(\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2} \right) \\ &= \frac{1}{r_1r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) = \frac{2}{\max(r_1, r_2)}. \end{aligned}$$

Par conséquent, l'énergie d'interaction est donnée par

$$\begin{aligned} \langle \Psi_Z | W | \Psi_Z \rangle &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 r_1 r_2 \min(r_1, r_2) \exp(-2Z(r_1 + r_2)/a_0) \\ &= \frac{Ze^2}{2a_0} \int_0^\infty d\lambda_1 \int_0^\infty d\lambda_2 \lambda_1 \lambda_2 \min(\lambda_1, \lambda_2) e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)} \\ &= \frac{Ze^2}{a_0} \int_0^\infty \int_{\lambda_1}^\infty \lambda_1^2 \lambda_2 e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)} d\lambda_2 d\lambda_1 \\ &= \frac{Ze^2}{a_0} \int_0^\infty \lambda_1^2 (1 + \lambda_1) e^{-2\lambda_1} d\lambda_1 = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0}. \end{aligned}$$

4. L'énergie totale du système est

$$E(Z) = \langle \Psi_Z | H | \Psi_Z \rangle = \langle \Psi_Z | H_2^1 | \Psi_Z \rangle + \langle \Psi_Z | H_2^1 | \Psi_Z \rangle + \langle \Psi_Z | W | \Psi_Z \rangle = \frac{Ze^2}{a_0} \left(Z - \frac{27}{8} \right).$$

5. Le minimum de l'énergie totale $E(Z)$ est caractérisé par $E'(Z) = 0$ c'est-à-dire

$$Z = \frac{27}{16} \approx 1.69, \quad E(Z) = -\frac{729e^2}{256a_0} \approx -77.49 \text{ eV}.$$

Le résultat $Z < 2$ correspond au fait que la charge ressentie par un électron est réduite par la présence de l'autre électron. Sans écrantage, c'est-à-dire si $Z = 2$, l'énergie serait

$$E(2) = -\frac{11e^2}{4a_0} \approx -74.83 \text{ eV}.$$

La valeur expérimentale est donnée par $E = 78.8 \text{ eV}$ et donc le principe variationnel permet de déterminer l'énergie du niveau fondamental de l'hélium avec une précision bien améliorée par rapport à celle donnée par $E(2)$.

3 Système à trois spins

L'espace de Hilbert de trois particules de spin 1/2 dont on ignore les variables orbitales est $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ et soit $\mathbf{J} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3$ le moment cinétique total des trois particules. En posant $\hbar = 1$, une base de \mathcal{H} est donnée par les vecteurs propres de S_{1z} , S_{2z} et S_{3z} , c'est-à-dire par $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle, \varepsilon_i = \pm\}$ avec

$$S_{iz}|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle = \frac{\varepsilon_i}{2}|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle.$$

Une base dans lesquels \mathbf{J}^2 , et \mathbf{J}_z sont diagonaux est donnée par

$$\{|j, m_j\rangle, j \in \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\}, m_j \in \{-j, \dots, j\}\},$$

avec

$$\mathbf{J}^2|j, m_j\rangle = j(j+1)|j, m_j\rangle, \quad J_z|j, m_j\rangle = m_j|j, m_j\rangle.$$

L'action de J_z sur $|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle$ est donnée par

$$J_z|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2}|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle = m_j|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle,$$

où donc $m_j = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)/2$ peut prendre les valeurs $\frac{\pm 3}{2}$ ou $\frac{\pm 1}{2}$. Dans le sous espace où $m_j = \frac{\pm 3}{2}$ le spin est $j = \frac{3}{2}$ et donc

$$|\frac{3}{2}, \frac{\pm 3}{2}\rangle = |\pm, \pm, \pm\rangle.$$

En agissant avec l'opérateur J_{\mp} nous obtenons

$$\begin{aligned} |\frac{3}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}J_{\mp}|\frac{3}{2}, \frac{\pm 3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(S_{1\mp} + S_{2\mp} + S_{3\mp})|\pm, \pm, \pm\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|\mp, \pm, \pm\rangle + |\pm, \mp, \pm\rangle + |\pm, \pm, \mp\rangle). \end{aligned}$$

Il reste donc à trouver le sous-espace avec $j = \frac{1}{2}$ et $m_j = \pm\frac{1}{2}$. Par le calcul précédent, il s'agit de l'espace orthogonal à $|\frac{3}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle$ dans le sous-espace \mathcal{E}_{\pm} caractérisé par $m_j = \frac{\pm 1}{2}$. Explicitement, le sous espace \mathcal{E}_{\pm} est engendré par

$$\{|\mp, \pm, \pm\rangle, |\pm, \mp, \pm\rangle, |\pm, \pm, \mp\rangle\},$$

et donc le complément orthogonal à $|\frac{3}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle$ dans \mathcal{E}_{\pm} est de dimension deux. Pour trouver ce complément orthogonal, nous utilisons la méthode de Gram-Schmidt,

$$|\mp, \pm, \pm\rangle - \langle \frac{3}{2}, \frac{\pm 1}{2} | \mp, \pm, \pm \rangle |\frac{3}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle = \frac{2}{3}|\mp, \pm, \pm\rangle - \frac{1}{3}|\pm, \mp, \pm\rangle - \frac{1}{3}|\pm, \pm, \mp\rangle,$$

si bien que en normalisant, le premier vecteur de base du complément orthogonal est

$$|\frac{1}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|\mp, \pm, \pm\rangle - |\pm, \mp, \pm\rangle - |\pm, \pm, \mp\rangle).$$

En continuant pour trouver le deuxième vecteur,

$$|\pm, \mp, \pm\rangle - \langle \frac{3}{2}, \frac{\pm 1}{2} | \pm, \mp, \pm \rangle |\frac{3}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle - \langle \frac{1}{2}, \frac{\pm 1}{2} | \pm, \mp, \pm \rangle |\frac{1}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle_1 = \frac{1}{2}|\pm, \mp, \pm\rangle - \frac{1}{2}|\pm, \pm, \mp\rangle,$$

donc en normalisant, le second vecteur de base du complément orthogonal est

$$|\frac{1}{2}, \frac{\pm 1}{2}\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pm, \mp, \pm\rangle - |\pm, \pm, \mp\rangle).$$

Comme vu précédemment, le sous espace avec $j = \frac{1}{2}$ et $m_j = \frac{\pm 1}{2}$ est de dimensions deux, et donc les opérateurs \mathbf{J}^2 et J_z ne forment pas un ensemble complet observables qui commutent.