

Chapitre B-XX

Le moment cinétique en mécanique quantique.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette.fr

RÉSUMÉ :

Après les avoir définies, on établit les propriétés des observables liées au moment cinétique. On prouve ensuite l'existence d'une quantification par nombres entiers ou semi-entiers.

L'étude du moment cinétique orbital passe par les coordonnées sphériques et conduit à une quantification par des entiers.

L'expérience de Stern et Gerlach a conduit à postuler l'existence d'un moment cinétique intrinsèque à l'électron, quantifié par des semi-entiers.

Sur quelques exemples, on aborde la question de l'addition des moments cinétiques dans le contexte d'une interaction entre moments cinétiques.

Table des matières

B-XX Le moment cinétique en mécanique quantique.	1
1 Définitions et premières propriétés.	5
1.a Quelques rappels.	5
1.b Définitions.	6
1.c Calcul de commutateurs.	6
2 Quantification du moment cinétique.	10
2.a Notations.	10
2.b Deux nouveaux opérateurs et commutateurs associés.	11
2.c Mise en évidence de la quantification.	12
3 Moment cinétique orbital.	13
3.a Passage en coordonnées sphériques.	14
3.b Expressions en coordonnées sphériques des différents opérateurs.	16
3.c Recherches de vecteurs propres.	18
4 Le spin de l'électron.	21
4.a Mesure d'une composante du moment cinétique. Expérience de Stern et Gerlach.	21
4.b Moment cinétique intrinsèque de l'électron.	24
4.c Mesures successives du moment cinétique dans des directions différentes.	25
4.d Approche quantique de la précession de Larmor.	30
5 Addition de moments cinétiques.	31
5.a Produit tensoriel, démythification.	31
5.b Application à l'électron d'un atome hydrogénéoïde.	32

5.c	Problématique de l'addition de moments cinétiques.	34
5.d	Couplage entre deux spins.	35
5.e	Coupage entre moments cinétiques.	38

1 Définitions et premières propriétés.

1.a Quelques rappels.

Ce chapitre ne peut être abordé sans une connaissance minimale du chapitre B-XVIII consacré à la genèse, aux outils et à l'axiomatique de la mécanique quantique. Pour une lecture plus aisée, rappelons-en quelques points essentiels à la compréhension de ce qui suit.

Aux composantes x , y et z du vecteur position et p_x , p_y et p_z du vecteur impulsion ou quantité de mouvement, la mécanique quantique associe les opérateurs X , Y et Z , respectivement la multiplication par x , y et z et P_X , P_Y et P_Z , correspondant à la multiplication par la constante $-i\hbar$ et respectivement la dérivation par rapport à x , y et z . Le fait que x , y et z soient réels entraînent que ces opérateurs sont hermitiques donc des observables, c'est-à-dire confondus avec leur adjoints (on note par exemple $X^\dagger = X$).

A deux opérateurs A et B , on associe leur composé noté $B \cdot A$, qui correspond à l'application successive de A puis de B . Cette loi de composition est, a priori, non commutative et l'on définit le commutateur de A et B , noté $[A, B]$ par $[A, B] = A \cdot B - B \cdot A$ (on a bien sûr $[A, B] = -[B, A]$). Si deux opérateurs *commutent*, c'est-à-dire que $A \cdot B = B \cdot A$ (donc $[A, B] = 0$), on montre qu'ils existe une base de vecteurs propres communs aux deux opérateurs (avec des valeurs propres distinctes pour A et B).

On rappelle que l'adjoint d'un produit est tel que $(A \cdot B)^\dagger = B^\dagger \cdot A^\dagger$.

La multiplication étant commutative, les opérateurs X , Y et Z commutent deux à deux, donc $[X, Y] = 0$ et analogues (et bien sûr $[X, X] = 0$ et analogues).

Le théorème de SCHWARTZ indique que l'ordre des dérivations partielles (les fonctions d'ondes sont deux fois dérivables par construction) est interchangeable donc les opérateurs P_X , P_Y et P_Z commutent deux à deux, donc $[P_X, P_Y] = 0$ et analogues (et bien sûr $[P_X, P_X] = 0$ et analogues).

Les variables x d'une part, y ou z d'autre part étant des variables indépendantes, la dérivation par l'une et la multiplication par l'autre peuvent être permutées et l'on a $[X, P_Y] = 0$ et analogues.

Par contre, l'on a :

$$\begin{aligned} [X, P_X](\Psi) &= X \cdot P_X(\Psi) - P_X \cdot X(\Psi) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) = \dots \\ &\dots = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + i\hbar \left[\Psi + x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right] = i\hbar \Psi \end{aligned}$$

que l'on note $[X, P_X] = i\hbar$ et analogues.

On introduit ici, uniquement par commodité d'écriture, des opérateurs vectoriels qui, à la fonction d'onde, associe un vecteur tridimensionnel dont les composantes sont des

opérateurs scalaires, en particulier l'opérateur position \vec{R} de composantes X , Y et Z et l'opérateur impulsion \vec{P} de composantes P_X , P_Y et P_Z .

1.b Définitions.

En mécanique classique, le moment cinétique $\vec{\ell}$, calculé à l'origine du repère, est défini à partir du vecteur position \vec{r} et du vecteur impulsion \vec{p} par $\vec{\ell} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ de composantes $\ell_x = yp_z - zp_y$ et analogues. Tout naturellement, en mécanique quantique, l'opérateur moment cinétique \vec{L} est défini, formellement, à partir de l'opérateur position \vec{R} et de l'opérateur impulsion \vec{P} par $\vec{L} = \vec{R} \wedge \vec{P}$ de composantes $L_X = Y \cdot P_Z - Z \cdot P_Y$ et analogues.

Cet opérateur vectoriel et ses trois composantes sont hermitiques ; en effet en se servant du fait que X et analogues, P_X et analogues le sont (cf supra) puis en tenant compte que Y commute avec P_Z et Z avec P_Y (cf supra), on a :

$$L_X^\dagger = (Y \cdot P_Z)^\dagger - (Z \cdot P_Y)^\dagger = P_Z^\dagger \cdot Y^\dagger - P_Y^\dagger \cdot Z^\dagger = P_Z \cdot Y - P_Y \cdot Z = Y \cdot P_Z - Z \cdot P_Y = L_X$$

et analogues.

En mécanique classique la norme du moment cinétique est définie par son carré, carré scalaire du vecteur $\vec{\ell}$, soit donc $\ell^2 = \vec{\ell} \cdot \vec{\ell} = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2$; tout naturellement, en mécanique quantique, il sera défini par son carré $L^2 = L_X^2 + L_Y^2 + L_Z^2$

Comme L_X , L_Y et L_Z sont hermitiques, il est aisé de vérifier que L^2 l'est aussi.

1.c Calcul de commutateurs.

Il n'est volontairement recherché aucune élégance dans les calculs qui sont menés par la méthode dite « de force brutale », une façon de montrer qu'il ne s'agit que de la simple conséquence des définitions.

• Commutateur de L_X et L_Y (et analogues).

Calculons le commutateur de L_X et L_Y dont on déduira les autres par analogie. De façon brute, on a :

$$\begin{aligned} [L_X, L_Y] &= L_X \cdot L_Y - L_Y \cdot L_X = \dots \\ \dots &= (Y \cdot P_Z - Z \cdot P_Y) \cdot (Z \cdot P_X - X \cdot P_Z) - (Z \cdot P_X - X \cdot P_Z) \cdot (Y \cdot P_Z - Z \cdot P_Y) = \dots \\ &\dots = (Y \cdot P_Z \cdot Z \cdot P_X - Z \cdot P_Y \cdot Z \cdot P_X) - (Y \cdot P_Z \cdot X \cdot P_Z - Z \cdot P_Y \cdot X \cdot P_Z) \dots \\ &\quad - (Z \cdot P_X \cdot Y \cdot P_Z - X \cdot P_Z \cdot Y \cdot P_Z) + (Z \cdot P_X \cdot Z \cdot P_Y - X \cdot P_Z \cdot Z \cdot P_Y) \end{aligned}$$

Regroupons les huit termes par couples de produits des mêmes facteurs dans un ordre différent :

$$\begin{aligned} [L_X, L_Y] &= L_X \cdot L_Y - L_Y \cdot L_X = \dots \\ &\dots = (Z \cdot P_Y \cdot X \cdot P_Z - X \cdot P_Z \cdot Z \cdot P_Y) - (Z \cdot P_X \cdot Y \cdot P_Z - Y \cdot P_Z \cdot Z \cdot P_X) \dots \\ &\dots + (Z \cdot P_X \cdot Z \cdot P_Y - Z \cdot P_Y \cdot Z \cdot P_X) + (X \cdot P_Z \cdot Y \cdot P_Z - Y \cdot P_Z \cdot X \cdot P_Z) \end{aligned}$$

Dans chacun des huit termes, on permute l'ordre de presque tous les opérateurs, sauf celui de Z et P_Z (car $[X, P_Z] = i\hbar$), on a donc :

$$\begin{aligned} [L_X, L_Y] &= \dots \\ &\dots = X \cdot P_Y \cdot (Z \cdot P_Z - P_Z \cdot Z) - Y \cdot P_X \cdot (Z \cdot P_Z - P_Z \cdot Z) - 0 - 0 = \dots \\ &\dots = X \cdot P_Y \cdot [Z, P_Z] - Y \cdot P_X \cdot [Z, P_Z] = i\hbar(X \cdot P_Y - Y \cdot P_X) = i\hbar L_Z \end{aligned}$$

Par permutation circulaire et avec l'anti-commutativité évidente, on donc :

$$\begin{aligned} [L_X, L_Y] &= i\hbar L_Z & [L_Y, L_Z] &= i\hbar L_X & [L_Z, L_X] &= i\hbar L_Y \\ [L_Y, L_X] &= -i\hbar L_Z & [L_Z, L_Y] &= -i\hbar L_X & [L_X, L_Z] &= -i\hbar L_Y \end{aligned}$$

Remarque essentielle : les différentes composantes du moment cinétique ne commutent pas ; elles n'ont donc pas de vecteurs propres commun (cf supra). Or le résultat d'une mesure donne une valeur propre et le système se retrouve dans l'état propre associé ; donc on ne peut pas mesurer *en même temps* deux composantes du moment cinétique.

Règle pratique 1 : dans un commutateur entre produit d'opérateurs, on peut « sortir » du commutateur les opérateurs qui commutent avec tous les autres. On utilisera abondamment cette règle dans la suite de ce chapitre. Le lecteur l'aura donc en tête.

• **Commutateur de L^2 et L_X (et analogues).**

Puisque $L^2 = L_X^2 + L_Y^2 + L_Z^2$ par définition, on a :

$$[L^2, L_X] = [L_X^2, L_X] + [L_Y^2, L_X] + [L_Z^2, L_X]$$

Il est clair que $[L_X^2, L_X] = L_X^2 \cdot L_X - L_X \cdot L_X^2 = L_X^3 - L_X^3 = 0$.

Pour $[L_Y^2, L_X] = L_Y^2 \cdot L_X - L_X \cdot L_Y^2$, usons d'un artifice classique constant à ajouter et retrancher un même terme et utilisons les résultats du sous-paragraphe précédent :

$$\begin{aligned} [L_Y^2, L_X] &= L_Y^2 \cdot L_X - L_X \cdot L_Y^2 = L_Y^2 \cdot L_X - L_Y \cdot L_X \cdot L_Y + L_Y \cdot L_X \cdot L_Y - L_X \cdot L_Y^2 = \dots \\ &\dots = L_Y \cdot (L_Y \cdot L_X - L_X \cdot L_Y) + (L_Y \cdot L_X - L_X \cdot L_Y) \cdot L_Y = \dots \\ &\dots = L_Y \cdot [L_Y, L_X] + [L_Y, L_X] \cdot L_Y = -i\hbar L_Y \cdot L_Z - i\hbar L_Z \cdot L_Y \end{aligned}$$

Et de même :

$$\begin{aligned}
[L_Z^2, L_X] &= L_Z^2 \cdot L_X - L_X \cdot L_Z^2 = L_Z^2 \cdot L_X - L_Z \cdot L_X \cdot L_Z + L_Z \cdot L_X \cdot L_Z - L_X \cdot L_Z^2 = \dots \\
&\dots = L_Z \cdot (L_Z \cdot L_X - L_X \cdot L_Z) + (L_Z \cdot L_X - L_X \cdot L_Z) \cdot L_Z = \dots \\
&\dots = L_Z \cdot [L_Z, L_X] + [L_Z, L_X] \cdot L_Z = i \hbar L_Z \cdot L_Y + i \hbar L_Y \cdot L_Z
\end{aligned}$$

Par addition, tout se simplifie et $[L^2, L_X] = 0$; on montrerait sur le même principe que $[L^2, L_Y] = 0$ et $[L^2, L_Z] = 0$. L'opérateur L^2 commute avec chacune de composantes de l'opérateur vectoriel \vec{L} .

Si l'on considère L^2 et par exemple L_Z , ils commutent et on peut donc leur trouver une base commune de vecteurs propres (cf supra). On pourra donc mesurer simultanément la norme du moment cinétique et l'une de ses composantes (celle sur Oz dans l'exemple).

• **Commutateur de H et L_X (et analogues).**

On se place ici exclusivement dans le cas d'une particule dans un potentiel central, alors le hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m} \vec{P}^2 + V(R) = \frac{1}{2m} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + V(R)$$

où $V(r)$ est une fonction de la distance au centre $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Divisons le travail en petits morceaux :

$$\begin{aligned}
[H, L_X] &= [\vec{P}^2/2m + V(R), Y \cdot P_Z - Z \cdot P_Y] = \dots \\
&\dots = \frac{1}{2m} [\vec{P}^2, Y \cdot P_Z] - \frac{1}{2m} [\vec{P}^2, Z \cdot P_Y] + [V(R), Y \cdot P_Z] - [V(R), Z \cdot P_Y]
\end{aligned}$$

Pour les deux premiers termes, on mène le calcul comme on l'a fait pour le calcul de $[L_X, L_Y]$ (on abrège donc un peu), on recase l'astuce utilisée plus haut et l'on se sert des rappels du début de chapitre :

$$\begin{aligned}
[\vec{P}^2, Y \cdot P_Z] &= [P_X^2, Y \cdot P_Z] + [P_Y^2, Y \cdot P_Z] + [P_Z^2, Y \cdot P_Z] = \dots \\
&\dots = (P_X^2 \cdot Y \cdot P_Z - Y \cdot P_Z \cdot P_X^2) + (P_Y^2 \cdot Y \cdot P_Z - Y \cdot P_Z \cdot P_Y^2) + (P_Z^2 \cdot Y \cdot P_Z - Y \cdot P_Z \cdot P_Z^2) = \dots \\
&\dots = 0 + P_Z \cdot (P_Y^2 \cdot Y - Y \cdot P_Y^2) + 0 = P_Z \cdot (P_Y^2 \cdot Y - P_Y \cdot Y \cdot P_Y + P_Y \cdot Y \cdot P_Y - Y \cdot P_Y^2) = \dots \\
&\dots = P_Z \cdot P_Y \cdot [P_Y, Y] + P_Z \cdot [P_Y, Y] \cdot P_Y = -i \hbar (P_Z \cdot P_Y + P_Z \cdot P_Y) = -2i \hbar P_Z \cdot P_Y
\end{aligned}$$

De la même façon, et encore plus vite :

$$\begin{aligned}
[\vec{P}^2, Z \cdot P_Y] &= 0 + [P_Z^2, Z \cdot P_Y] + 0 = P_Y \cdot (P_Z^2 \cdot Z - P_Z \cdot Z \cdot P_Z + P_Z \cdot Z \cdot P_Z - Z \cdot P_Z^2) = \dots \\
&\dots = P_Y \cdot P_Z \cdot [P_Z, Z] + P_Y \cdot [P_Z, Z] \cdot P_Z = -2i \hbar P_Y \cdot P_Z
\end{aligned}$$

d'où :

$$\frac{1}{2m} [\vec{P}^2, Y \cdot P_Z] - \frac{1}{2m} [\vec{P}^2, Z \cdot P_Y] = \frac{i\hbar}{m} [P_Y, P_Z] = 0$$

Appliqué à une fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$, l'opérateur $[V(R), Y \cdot P_Z]$ donne :

$$[V(R), Y \cdot P_Z] \Psi(x, y, z) = -i\hbar V(r) y \frac{\partial \Psi}{\partial z} + i\hbar y \frac{\partial (V(r) \Psi)}{\partial z}$$

On développe la dérivée du produit et après simplification de deux termes opposés, on poursuit ainsi (le calcul de $\frac{\partial r}{\partial z}$ est un grand classique supposé maîtrisé) :

$$[V(R), Y \cdot P_Z] \Psi(x, y, z) = i\hbar y \Psi \frac{dV(r)}{dz} = i\hbar y \Psi V'(r) \frac{\partial r}{\partial z} = i\hbar y V'(r) \frac{z}{r} \Psi$$

donc formellement $[V(R), Y \cdot P_Z] = i\hbar \frac{V'(R)}{R} Y Z$ et l'on montrerait de la même façon que $[V(R), Z \cdot P_Y] = i\hbar \frac{V'(R)}{R} Z Y$ d'où :

$$[V(R), Y \cdot P_Z] - [V(R), Z \cdot P_Y] = i\hbar [Y, Z] = 0$$

En regroupant tous les petits morceaux, on a ainsi montré que $[H, L_X] = 0$ et par analogie $[H, L_Y] = 0$ et $[H, L_Z] = 0$.

• **Commutateur de H et L^2 .**

Vu la définition de L^2 , on a :

$$[H, L^2] = [H, L_X^2] + [H, L_Y^2] + [H, L_Z^2]$$

En raisonnant avec toujours les mêmes idées, on a :

$$\begin{aligned} [H, L_X^2] &= H \cdot L_X^2 - L_X^2 \cdot H = H \cdot L_X^2 - L_X \cdot H \cdot L_X + L_X \cdot H \cdot L_X - L_X^2 \cdot H = \dots \\ &\dots = [H, L_X] \cdot L_X + L_X \cdot [H, L_X] = 0 \cdot L_X + L_X \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Et de même $[H, L_Y^2] = 0$ et $[H, L_Z^2] = 0$ et donc aussi $[H, L^2] = 0$

Les trois observables H , L^2 et par exemple L_Z commutent deux à deux et on peut donc leur trouver une base commune de vecteurs propres. L'exemple le plus important est celui du chapitre précédent qui traite d'une particule dans un champ coulombien : pour une même énergie, valeur propre du hamiltonien, on trouve toutes sortes de solutions, combinaison linéaires d'harmoniques sphériques quantifiés par deux entiers. On montrera plus loin dans ce chapitre qu'il s'agit justement de ces vecteurs propres communes.

Règle pratique 2 : Si A commute avec B , il commute aussi avec B^2 et plus généralement B^n . On l'utilisera désormais sans la démontrer.

2 Quantification du moment cinétique.

Pour des raisons qui apparaîtront plus loin, on considère a priori (je veux dire sans chercher à la définir à partir de quoi que ce soit) une observable vectorielle \vec{J} de composantes J_X , J_Y et J_Z et l'observable scalaire $J^2 = \vec{J}^2 = J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2$ telles que

$$\begin{cases} [J_X, J_Y] = i \hbar J_Z & [J_Y, J_Z] = i \hbar J_X & [J_Z, J_X] = i \hbar J_Y \\ [J^2, J_X] = 0 & [J^2, J_Y] = 0 & [J^2, J_Z] = 0 \end{cases}$$

Bien évidemment le moment cinétique \vec{L} répond à cette définition ; on verra plus loin que le spin des électrons aussi.

2.a Notations.

Les observables J^2 et J_Z (à qui on donne un rôle privilégié par rapport à J_X et J_Y) commutent ; on peut donc leur trouver des vecteurs ou kets propres communs. Soit $|\Psi\rangle$ l'un d'eux ; les valeurs propres associées sont notées ¹ $m \hbar$ pour l'observable J_Z et (provisoirement) $a \hbar^2$ pour l'observable J^2 . On a donc :

$$|J_Z|\Psi\rangle = m \hbar |\Psi\rangle \quad \text{et} \quad |J^2|\Psi\rangle = a \hbar^2 |\Psi\rangle$$

Montrons que a est forcément positif ou nul. Multiplions à gauche $|J^2|\Psi\rangle = a \hbar^2 |\Psi\rangle$ par le bra $\langle\Psi|$ conjugué du ket $|\Psi\rangle$; on arrive, puisque l'observable \vec{J} est par définition auto-adjointe, à (on a permuté l'ordre des deux membres) :

$$a \hbar^2 \langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi|J^2|\Psi\rangle = \langle\Psi|\vec{J}^2|\Psi\rangle = \langle\Psi|\vec{J}|\vec{J}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\vec{J}^\dagger|\vec{J}|\Psi\rangle$$

Or $\langle\Psi|\Psi\rangle$ est le carré de la norme de $|\Psi\rangle$, soit $\| |\Psi\rangle \|^2$ et puisque $\langle\Psi|\vec{J}^\dagger|$ est le bra associé à $|\vec{J}|\Psi\rangle$, l'expression $\langle\Psi|\vec{J}^\dagger|\vec{J}|\Psi\rangle$ est le carré de la norme de $|\vec{J}|\Psi\rangle$ soit $\| |\vec{J}|\Psi\rangle \|^2$. On peut donc réécrire ainsi le résultat qui précède :

$$a \hbar^2 \| |\Psi\rangle \|^2 = \| |\vec{J}|\Psi\rangle \|^2$$

Le vecteur propre $|\Psi\rangle$ est non nul par définition d'un vecteur propre, son carré de norme est strictement positif mais $|\vec{J}|\Psi\rangle$ peut être nul, son carré de norme est positif ou nul ; donc a est positif ou nul.

On va alors poser $a = \ell(\ell + 1)$. Pour a donné, ℓ est l'une des solutions de l'équation du second degré $\ell^2 + \ell - a = 0$ dont le produit des racines est $-a$, négatif ou nul et qui n'a donc qu'une seule racine positive ou nulle ; on convient que ℓ est cette racine-là.

1. Comme d'habitude, c'est après la première démonstration que l'on a compliqué la notation initiale pour en simplifier la rédaction.

On notera² conventionnellement, pour une meilleure lisibilité $|\ell, m\rangle$ le vecteur propre commun à J_Z et J^2 tel que :

$$|J_Z|\ell, m\rangle = m\hbar|\ell, m\rangle \quad \text{et} \quad |J^2|\ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2|\ell, m\rangle$$

2.b Deux nouveaux opérateurs et commutateurs associés.

Introduisons les opérateurs $J_+ = J_X + iJ_Y$ et $J_- = J_X - iJ_Y$; ils sont adjoints l'un de l'autre car, en tenant compte que J_X et J_Y sont des observables donc auto-adjointes, on a :

$$J_+^\dagger = (J_X + iJ_Y)^\dagger = J_X^\dagger - iJ_Y^\dagger = J_X - iJ_Y = J_-$$

et vice-versa. Remarquons au passage que ces opérateurs ne sont donc pas auto-adjoints et que ce ne sont donc pas des observables.

Calculons le commutateur $[J_Z, J_+]$:

$$[J_Z, J_+] = [J_Z, J_X + iJ_Y] = [J_Z, J_X] + i[J_Z, J_Y] = i\hbar J_Y + i(-i\hbar J_X) = \hbar(J_X + iJ_Y) = \hbar J_+$$

De même (on laisse le soin de la démonstration au lecteur qui a besoin d'un peu d'exercice) on a $[J_Z, J_-] = -\hbar J_-$

Calculons ensuite le commutateur $[J^2, J_+]$:

$$[J^2, J_+] = [J^2, J_X + iJ_Y] = [J^2, J_X] + i[J^2, J_Y] = 0 + i(0) = 0$$

et de même $[J^2, J_-] = 0$

Calculons maintenant, en vue du calcul du commutateur $[J_+, J_-]$, le produit $J_+ \cdot J_-$, on a (attention à la non-commutativité) :

$$\begin{aligned} J_+ \cdot J_- &= (J_X + iJ_Y) \cdot (J_X - iJ_Y) = J_X^2 + iJ_Y \cdot J_X - iJ_X \cdot J_Y - i^2 J_Y^2 = \dots \\ &\dots = (J_X^2 + J_Y^2) + i[J_Y, J_X] = (J^2 - J_Z^2) + i(-i\hbar J_Z) = J^2 - J_Z^2 + \hbar J_Z \end{aligned}$$

Mon lecteur, désormais échauffé, démontrera de même que :

$$J_- \cdot J_+ = J^2 - J_Z^2 - \hbar J_Z$$

d'où, par soustraction :

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_Z$$

La suite prouvera que ce sont les valeurs de $J_+ \cdot J_-$ et $J_- \cdot J_+$ qui seront les plus utiles.

2. Même remarque que la précédente.

2.c Mise en évidence de la quantification.

Réécrivons $[J_Z, J_+] = \hbar J_+$ sous la forme équivalente $J_Z \cdot J_+ = J_+ \cdot J_Z + \hbar J_+$ et multiplions à droite par le ket propre $|\ell, m\rangle$ défini plus haut (en particulier par la relation $|J_Z|\ell, m\rangle = m \hbar |\ell, m\rangle$) :

$$|J_Z|J_+|\ell, m\rangle = |J_+|J_Z|\ell, m\rangle + \hbar |J_+|\ell, m\rangle = m \hbar |J_+|\ell, m\rangle + \hbar |J_+|\ell, m\rangle = (m+1) \hbar |J_+|\ell, m\rangle$$

Réécrivons $[J^2, J_+] = 0$ sous la forme équivalente $J^2 \cdot J_+ = J_+ \cdot J^2$ et multiplions à droite par le ket propre $|\ell, m\rangle$ défini plus haut (en particulier par $|J^2|\ell, m\rangle = \ell(\ell+1) \hbar^2 |\ell, m\rangle$) :

$$|J^2|J_+|\ell, m\rangle = |J_+|J^2|\ell, m\rangle = \ell(\ell+1) \hbar^2 |J_+|\ell, m\rangle$$

Ce qui prouve que si $|\ell, m\rangle$ est un ket propre commun à J_Z et J^2 , associé aux nombres ℓ et m , alors $|J_+|\ell, m\rangle$, s'il n'est pas nul, est lui aussi ket propre commun, associé aux nombres ℓ et $(m+1)$. Attention, si le premier est normalisé, le second ne l'est a priori pas, on y revient tout de suite... car mon lecteur a tenu à me soulager en montrant lui-même que $|J_-|\ell, m\rangle$, s'il n'est pas nul, est lui aussi ket propre commun, associé aux nombres ℓ et $(m-1)$.

Remarque : Les opérateurs J_+ et J_- sont les analogues des opérateurs de création et d'annihilation introduits dans le chapitre B-XIX consacré, entre autres, à la particule dans un potentiel harmonique.

Venons-en aux normes, car c'est là qu'est la clef de la quantification. Le bra associé à $|J_+|\ell, m\rangle$ est $\langle \ell, m|J_+^\dagger| = \langle \ell, m|J_-|$ car (cf supra) $J_+^\dagger = J_-$, d'où en se servant de la relation $J_- \cdot J_+ = J^2 - J_Z^2 - \hbar J_Z$ démontrée plus haut :

$$\begin{aligned} \| |J_+|\ell, m\rangle \|^2 &= \langle \ell, m|J_-|J_+|\ell, m\rangle = \dots \\ &\dots = \langle \ell, m|J^2|\ell, m\rangle - \langle \ell, m|J_Z|J_Z|\ell, m\rangle - \hbar \langle \ell, m|J_Z|\ell, m\rangle = \dots \\ &\dots = \ell(\ell+1) \hbar^2 \langle \ell, m|\ell, m\rangle - (m \hbar)^2 \langle \ell, m|\ell, m\rangle - \hbar (m \hbar) \langle \ell, m|\ell, m\rangle = \dots \\ &\dots = [\ell(\ell+1) - m(m+1)] \hbar^2 \| |\ell, m\rangle \|^2 \end{aligned}$$

Cette relation sert bien évidemment à normaliser le vecteur propre commun $|J_+|\ell, m\rangle$ mais il y a bien plus important. Si $|J_+|\ell, m\rangle$ est véritablement un vecteur propre, il est non nul, alors la quantité $[\ell(\ell+1) - m(m+1)]$ est forcément positive, au vu de la relation ci-dessus où tous les autres facteurs le sont, et s'il est nul, cette quantité l'est aussi. Si on la considère comme un polynôme du second degré en m , soit $-m^2 - m + \ell(\ell+1)$, négatif à l'infini, il est positif ou nul si m est entre les racines, égalité comprise ; une racine évidente est $m = \ell$ et puisque le produit des racines est $-\ell(\ell+1)$, l'autre est $-(\ell+1)$. En se souvenant que ℓ est positif, on a donc la contrainte suivante :

$$-(\ell+1) \leq m \leq \ell$$

Mon lecteur, qui pendant ce temps a travaillé avec $|J_-|\ell, m\rangle$ et la relation $J_+ \cdot J_- = J^2 - J_Z^2 + \hbar J_Z$ est arrivé à $\| |J_-|\ell, m\rangle \|^2 = [\ell(\ell+1) - m(m-1)] \hbar^2 \| |\ell, m\rangle \|^2$ et la contrainte :

$$-\ell \leq m \leq (\ell + 1)$$

Les deux contraintes doivent être vérifiées en même temps; il faut donc finalement avoir :

$$-\ell \leq m \leq \ell$$

Il ne reste plus qu'à tirer les conséquences de tout cela. Supposons que l'on connaisse un ket propre $|\ell, m\rangle$ avec $-\ell \leq m \leq \ell$, alors l'application successive de l'opérateur J_+ permet de trouver des ket propres $|\ell, (m+1)\rangle, |\ell, (m+2)\rangle, \dots$ à une constante de normalisation près soit $|J_+^p|\ell, m\rangle = Cte |\ell, (m+p)\rangle$ en espérant tomber sur un vecteur nul et pour cela il faut que $m+p = \ell$ (cf supra, le vecteur qui suit celui-là sera nul). Par contre, si $\ell - m$ n'est pas entier, la suite des $m+p$ ne passe pas par la valeur ℓ et finit par la dépasser, ce qui introduit une contradiction (les $m' = m+p$ doit vérifier eux aussi la contrainte $-\ell \leq m' \leq \ell$). On arrive donc à la conclusion que $\ell - m$ doit être un entier que nous notons ici p_0 , l'opérateur J_+ donnera accès aux kets propres de $|\ell, (m+1)\rangle$ à $|\ell, (m+p_0)\rangle = |\ell, \ell\rangle$ puis à un vecteur nul (cf supra).

De la même façon, mon lecteur, qu'on arrête plus, a démontré que pour que les $|J_-^q|\ell, m\rangle = Cte |\ell, (m-q)\rangle$ ne vérifient tous la contrainte $-\ell \leq m-q \leq \ell$ que si $\ell + m$ est un entier noté ici q_0 ; l'opérateur J_- donnera alors accès aux kets propres de $|\ell, (m-1)\rangle$ à $|\ell, (m-q_0)\rangle = |\ell, -\ell\rangle$ puis à un vecteur nul.

On a donc à la fois :

$$\begin{cases} \ell - m = p_0 & p_0 \in \mathbb{N} \\ \ell + m = q_0 & q_0 \in \mathbb{N} \end{cases}$$

La demi-somme et la demi-différence de ces deux relations conduisent à $\ell = \frac{p_0 + q_0}{2}$ et à $m = \frac{q_0 - p_0}{2}$.

Si p_0 et q_0 sont de même parité, ℓ et m sont entiers et m prend toutes les valeurs entières de $-\ell$ à ℓ ; on retrouve la situation du chapitre B-XIX consacré, entre autres, à la particule dans un potentiel central.

Si p_0 et q_0 sont de parités opposées, ℓ et m sont semi-entiers et m prend toutes les valeurs semi-entières de $-\ell$ à ℓ ; on verra cela un peu plus loin dans le cas du spin de l'électron pour lequel $\ell = \frac{1}{2}$ et m ne peut prendre que les valeurs $m = -\frac{1}{2}$ et $m = \frac{1}{2}$, nous y reviendrons.

3 Moment cinétique orbital.

On appelle moment cinétique orbital, celui étudié dans la première partie et qui est la traduction quantique de $\vec{\ell} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. Nous venons de voir comment à partir d'un ket

$|\ell, m\rangle$, on peut construire tous les kets propres associés à la même valeur ℓ ; encore faut-il en trouver un. C'est ce que nous allons faire ici. Pour cela, il va falloir ôter à ce qui précède les habits élégants des bras, kets et opérateurs et revenir à une tenue plus sobre, celle des équations aux dérivées partielles. Je rappelle que le formalisme quantique n'apporte rien de fondamental, tout ce qui précède aurait pu être écrit uniquement en termes de dérivées partielles et d'équations différentielles. Mais bien sûr, je ne vois rien de mal à ce que la mécanique quantique se fasse belle pour sortir en ville.

3.a Passage en coordonnées sphériques.

Les coordonnées cartésiennes sont mal adaptées à la résolution de ce problème et les coordonnées sphériques sont le meilleur choix. Reste que le passage des unes aux autres pour les opérateurs différentiels est assez délicat. Cela relève des mathématiques pures. Le lecteur qui ne s'y sentira que peu à l'aise pourra admettre les résultats de ce paragraphe. Toutefois, comme j'ai toujours pensé que diviser le monde des physiciens entre expérimentateurs incapables du moindre raisonnement en mathématiques et en théoriciens incapables de concevoir la moindre expérience est non seulement une hérésie mais la marque d'un mépris profond, je me dois d'explicitier ce changement de coordonnées.

Je tiens pour acquis qu'un lecteur abordant ce chapitre connaît les relations suivantes liant les coordonnées cartésiennes x , y et z d'un point M aux coordonnées sphériques r , distance à l'origine, θ angle entre Oz et OM et φ , angle entre les plans xOy et MOz :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Soit une fonction f de x , y et z , si l'on y substitue à x , y et z les expressions ci-dessus, on obtient une fonction des variables r , θ et φ que l'on note \tilde{f} ; on a donc quelque chose comme :

$$\tilde{f}(r, \theta, \varphi) = f[x(r, \theta, \varphi), y(r, \theta, \varphi), z(r, \theta, \varphi)]$$

La dérivation de fonctions composées de une variable se généralise ainsi pour trois :

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial r} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r}$$

soit formellement

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z}$$

d'où en calculant les dérivées partielles de x par rapport aux coordonnées sphériques à partir des relations de passage ci-dessus :

$$\frac{\partial}{\partial r} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z}$$

En raisonnant de même pour $\frac{\partial}{\partial\theta}$ et $\frac{\partial}{\partial\varphi}$, on arrive à :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} = \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial\theta} = r \cos\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin\theta \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial\varphi} = -r \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial y} \end{cases}$$

Malheureusement, il nous faut exprimer les dérivées partielles par rapport aux coordonnées cartésiennes en fonction de celles par rapport aux sphériques et non l'inverse comme nous venons de le faire. Invertissons donc la chose. Eliminons les termes en $\frac{\partial}{\partial\varphi}$ en additionnant la première relation multipliée par $r \sin\theta$ et la seconde multipliée par $\cos\theta$ et conservons la troisième, on arrive, avec un minimum de trigonométrie, à :

$$\begin{cases} r \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} = r \cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial\varphi} = -r \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial y} \end{cases}$$

Sur ce système, on effectue ensuite les deux combinaisons linéaires suivantes : la première multipliée par $\sin\theta \cos\varphi$ (respectivement par $\sin\theta \sin\varphi$) additionnée à la seconde multipliée par $-\sin\varphi$ (respectivement par $\cos\varphi$) pour arriver à :

$$\begin{cases} r \sin^2\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} = r \sin\theta \frac{\partial}{\partial x} \\ r \sin^2\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} = r \sin\theta \frac{\partial}{\partial y} \end{cases}$$

D'où l'on déduit :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \cos\varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r \sin\theta} \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \sin\varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

Reportons enfin ces deux résultats dans la première relation du premier système (c'est-à-dire $\frac{\partial}{\partial r} = \dots$) ; de façon brute, on a successivement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} &= \sin\theta \cos\varphi \left(\sin\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \cos\varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r \sin\theta} \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) + \dots \\ &\dots + \sin\theta \sin\varphi \left(\sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \sin\varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r \sin\theta} \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) + \cos\theta \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial r} &= \sin^2\theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \sin\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial z} \\ \cos\theta \frac{\partial}{\partial z} &= \cos^2\theta \frac{\partial}{\partial r} - \cos\theta \sin\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} \end{aligned}$$

d'où après simplification et synthèse avec les résultats précédents :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \cos \varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \sin \varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \sin \theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{cases}$$

Voilà une bonne chose de faite !

3.b Expressions en coordonnées sphériques des différents opérateurs.

L'opérateur L_Z est par définition $x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}) - y(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$ (et analogues) d'où successivement et avec un minimum de trigonométrie :

$$\begin{aligned} \frac{L_Z}{-i\hbar} &= r \sin \theta \cos \varphi \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \sin \varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \dots \\ &\quad - r \sin \theta \sin \varphi \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \cos \varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

$$L_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

et de même :

$$\begin{aligned} \frac{L_X}{-i\hbar} &= r \sin \theta \sin \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \sin \theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \dots \\ &\quad - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \sin \varphi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cotan \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

$$L_X = i\hbar \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + i\hbar \cotan \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

où $\cotan \theta = \frac{\cos \theta}{\sin \theta}$

et enfin, un dernier calcul analogue (à la charge du lecteur) donne :

$$L_Y = -i\hbar \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + i\hbar \cotan \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

On en déduit aisément :

$$\begin{cases} L_+ = L_X + iL_Y = \hbar \exp(i\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + i\hbar \cotan \theta \exp(i\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ L_- = L_X - iL_Y = -\hbar \exp(-i\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + i\hbar \cotan \theta \exp(-i\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{cases}$$

L'expression de L^2 est plus complexe à établir ; procédons par étapes (on se sert de l'indépendance des trois variables) :

$$\begin{aligned}\frac{L_X^2}{(-i\hbar)^2} &= \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotan \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotan \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \dots \\ &\dots = \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cotan \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \dots \\ &\quad + \cotan \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \cotan^2 \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)\end{aligned}$$

et un calcul analogue (à la charge du lecteur) conduit à :

$$\begin{aligned}\frac{L_Y^2}{(-i\hbar)^2} &= \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cotan \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \dots \\ &\quad - \cotan \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \cotan^2 \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)\end{aligned}$$

Une première addition conduit à :

$$\begin{aligned}\frac{L_X^2 + L_Y^2}{(-i\hbar)^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cotan \theta \left[\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \dots \\ &\quad + \cotan^2 \theta \left[\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]\end{aligned}$$

Or, on a d'une part :

$$\begin{aligned}\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) &= \dots \\ \dots &= \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \theta + \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \theta = \frac{\partial}{\partial \theta}\end{aligned}$$

et d'autre part :

$$\begin{aligned}\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) &= \dots \\ \dots &= -\cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\end{aligned}$$

d'où :

$$\frac{L_X^2 + L_Y^2}{(-i\hbar)^2} = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cotan \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotan^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Par ailleurs, on a $\frac{L_Z^2}{(-i\hbar)^2} = \left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$, d'où finalement et avec $\cotan^2\theta + 1 = \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} + 1 = \frac{\cos^2\theta + \sin^2\theta}{\sin^2\theta} = \frac{1}{\sin^2\theta}$:

$$\frac{L^2}{(-i\hbar)^2} = \frac{L_X^2 + L_Y^2 + L_Z^2}{(-i\hbar)^2} = \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cotan\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

et finalement :

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

3.c Recherches de vecteurs propres.

Nous cherchons ici une fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi)$ qui soit vecteur propre commun aux opérateurs L_Z et L^2 . On la cherchera sous forme factorisée :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi) = R(r) g(\theta) f(\varphi)$$

Si elle est vecteur propre de L_Z associée à l'entier m , donc de valeur propre $m\hbar$, on doit avoir successivement :

$$\begin{aligned} L_Z(\Psi) &= -i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial\varphi} = m\hbar\Psi \\ -i\hbar R(r) g(\theta) \frac{\partial f}{\partial\varphi} &= m\hbar R(r) g(\theta) f(\varphi) \\ \frac{\partial f}{\partial\varphi} &= im f(\varphi) \end{aligned}$$

dont la solution à une constante multiplicative près³, qu'on choisira égale à l'unité, est $\exp(im\varphi)$.

En fait, en ce qui concerne ce point, la mécanique quantique est un marteau-pilon pour ouvrir une noix. On a vu dans le chapitre B-XIX (particule dans un potentiel central) que φ étant défini à 2π près, $f(\varphi)$ est forcément 2π -périodique et est donc somme d'exponentielles en $\exp(im\varphi)$ avec m entier.

Si elle est vecteur propre de L^2 associée à l'entier ℓ , donc de valeur propre $\ell(\ell+1)\hbar^2$, on doit avoir successivement, avec $f(\varphi) = \exp(im\varphi)$ d'où $\frac{d^2f}{d\varphi^2} = -m^2 f(\varphi)$:

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

$$R(r) \frac{\partial^2 g}{\partial\theta^2} + \cotan\theta R(r) \frac{\partial g}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} R(r) g(\theta) [-m^2 f(\varphi)] = -\ell(\ell+1) R(r) g(\theta) f(\varphi)$$

3. Comme Ψ est produit de trois fonctions définies chacune à une constante multiplicative près, on peut en choisir arbitrairement deux.

d'où après simplification, g est solution de :

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2} + \cotan \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} g(\theta) = -\ell(\ell + 1) g(\theta)$$

qui est un peu délicate à intégrer.

L'étude précédente suggère une autre piste⁴. On a vu plus haut que pour $m = \ell$ l'opérateur transforme le ket propre $|\ell, m\rangle = |\ell, \ell\rangle$ en un vecteur nul. On doit donc avoir pour $|\ell, \ell\rangle$ que l'on note $\Psi = R(r) Y_{\ell, \ell}(\theta, \varphi) = R(r) g_{\ell, \ell}(\theta) \exp(i \ell \varphi)$:

$$L_+(\Psi) = \hbar \exp(i \varphi) \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + i \hbar \cotan \theta \exp(i \varphi) \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = 0$$

Avec $\frac{d}{d\varphi}[\exp(i \ell \varphi)] = i \ell \exp(i \ell \varphi)$ et après simplification par $\hbar \exp(i \varphi)$, $R(r)$ et $\exp(i \ell \varphi)$ (on accélère un peu le même type de calcul que précédemment), on arrive à :

$$\frac{dg_{\ell, \ell}}{d\theta} + i \cotan \theta (i \ell) g_{\ell, \ell} = \frac{dg_{\ell, \ell}}{d\theta} - \ell \cotan \theta g_{\ell, \ell} = 0$$

qui se résout aisément car les variables se séparent, d'où successivement (avec $\theta \in [0, \pi]$ donc $\sin \theta > 0$) :

$$\begin{aligned} \frac{dg_{\ell, \ell}}{g_{\ell, \ell}} &= \ell \frac{\cos \theta d\theta}{\sin \theta} \\ \ln(g_{\ell, \ell}) &= \ell \ln(\sin \theta) + Cte \\ g_{\ell, \ell}(\theta) &= Cte \sin^\ell(\theta) \end{aligned}$$

et accessoirement $Y_{\ell, \ell}(\theta, \varphi) = Cte \sin^\ell(\theta) \exp(i \ell \varphi)$.

On a donc trouvé ici un moyen simple de trouver, pour chaque valeur de ℓ , une des harmoniques sphériques introduites dans le chapitre précédent. Reste à la normaliser et à trouver les autres. On se contentera ici de donner les pistes très simples, à explorer.

En coordonnées sphériques, l'élément de volume est $r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ et la condition de normalisation d'une fonction d'onde de la forme $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi) = R(r) g(\theta) f(\varphi)$ est :

$$1 = \iiint |\Psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \left(\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \right) \left(\iint |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right)$$

On convient de choisir⁵ $\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1$ et :

$$1 = \iint |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \left(\int_0^\pi |g(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \right) \left(\int_{-\pi}^\pi |f(\varphi)|^2 d\varphi \right)$$

4. La même astuce a été utilisé dans le chapitre B-XIX avec la particule dans un potentiel harmonique.

5. Voir note 3 p. 18.

Pour l'harmonique sphérique (c'est ainsi qu'on l'appelle) $Y_{\ell,\ell} = Cte \sin^\ell(\theta) \exp(i\ell\varphi)$ avec l'exponentielle complexe de norme unité, on a donc :

$$1 = Cte^2 \left(\int_0^\pi |\sin^\ell(\theta)|^2 \sin\theta d\theta \right) \left(\int_{-\pi}^\pi |\exp(i\ell\varphi)|^2 d\varphi \right) = 2\pi Cte^2 \left(\int_0^\pi \sin^{2\ell}(\theta) \sin\theta d\theta \right)$$

ce qui permet le calcul de la constante.

Par exemple, pour $\ell = 0$, on trouve $Cte = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ et le $Y_{0,0}$ normalisé est la constante $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ et plus généralement, on calcule ainsi $I_{2\ell} = \int_0^\pi \sin^{2\ell}(\theta) \sin\theta d\theta$ pour 2ℓ non nul :

$$\begin{aligned} I_{2\ell} &= \int_0^\pi \sin^{2\ell}(\theta) d(-\cos\theta) = \left[\sin^{2\ell}(\theta) (-\cos\theta) \right]_0^\pi + \int_0^\pi \cos\theta d\sin^{2\ell}(\theta) = \dots \\ &\dots = 0 + 2\ell \sin^{2\ell-1}(\theta) \cos^2\theta d\theta = 2\ell \sin^{2\ell-1}(\theta) (1 - \sin^2\theta) d\theta = 2\ell (I_{2\ell-2} - I_{2\ell}) \end{aligned}$$

d'où par récurrence $I_2 = \frac{2}{3} I_0 = \frac{2}{3} 2$, $I_4 = \frac{4}{5} I_2 = \frac{2 \cdot 4}{3 \cdot 5} 2$, etc. On en déduira que :

$$\begin{cases} Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(i\varphi) \\ Y_{2,2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(2i\varphi) \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Reste à construire les $Y_{\ell,m}$ avec $-\ell \leq m < \ell$. Si $|\ell, m\rangle$ est un vecteur propre normalisé, $|J_-|\ell, m\rangle$ est un vecteur propre non normalisé correspondant au couple $(\ell, m-1)$ et la relation :

$$\| |J_-|\ell, m\rangle \|^2 = [\ell(\ell+1) - m(m-1)] \hbar^2 \| |\ell, m\rangle \|^2$$

démontrée plus haut montre que le vecteur propre normalisé qui suit est :

$$|\ell, (m-1)\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}} |J_-|\ell, m\rangle$$

(ou son opposé lui aussi normalisé⁶) soit compte tenu de l'expression différentielle de J_- et après simplification par \hbar et de la dépendance en r au travers de $R(r)$:

$$Y_{\ell,(m-1)} = \pm \frac{\exp(-i\varphi)}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}} \left[-\frac{\partial Y_{\ell,m}}{\partial\theta} + i \cotan\theta \frac{\partial Y_{\ell,m}}{\partial\varphi} \right]$$

qui permet de proche en proche le calcul de tous les $Y_{\ell,m}$ à partir de $Y_{\ell,\ell}$

6. ou même l'un de ces résultats multiplié par $\exp(i\alpha)$ de norme unité (α est bien sûr ici réel).

On aura par exemple :

$$Y_{1,0} = \pm \frac{\exp(-i\varphi)}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} [-\cos\theta \exp i\varphi + i \cotan\theta \sin\theta [i \exp(i\varphi)]] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

en prenant in fine le signe le plus sympathique.

Remarque importante cachée par la simplification par $R(r)$: Le facteur $R(r)$ se reporte sur toutes les valeurs de m pour un ℓ donné donc l'expression de $R(r)$ peut dépendre de ℓ mais pas de m (voir le chapitre précédent sur la particule dans un potentiel central).

Remarque 2 : Dans le cas d'un hamiltonien en $H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(R)$ qui commute avec L_Z et L^2 , les vecteurs propres $|\ell, m\rangle$ commun à L_Z et L^2 sont aussi vecteurs propres de H (cf supra), ce qui permettra pour ℓ donné de trouver la ou les expressions possibles de $R(r)$ qui dépendront de l'expression de $V(R)$; le chapitre précédent a exploré le cas d'un potentiel attractif en $\frac{1}{R}$

Remarque 3 : Les vecteurs propres communs à des observables qui commutent sont deux à deux orthogonaux, sauf cas de dégénérescence non maîtrisée et forment donc une base orthonormée. Nous admettrons qu'elle est complète car le démontrer nécessite une incursion trop longue dans des mathématiques de haut vol.

4 Le spin de l'électron.

4.a Mesure d'une composante du moment cinétique. Expérience de Stern et Gerlach.

• Rapport gyromagnétique.

Soit une distribution volumique de charge avec une charge volumique $\rho(M)$ et de masse avec une masse volumique $\mu(M)$. Le moment cinétique \vec{L} calculé en l'origine est :

$$\vec{L} = \iiint \vec{r} \wedge \vec{dp} = \iiint \vec{r} \wedge (dm \vec{v}) = \iiint \vec{r} \wedge \vec{v} \mu dV$$

où dV est le volume élémentaire.

Une des définitions du moment magnétique (voir le chapitre C-IV consacré aux dipôles électriques et magnétiques) est

$$\vec{m} = \iiint \frac{1}{2} \vec{r} \wedge \vec{j} dV = \iiint \frac{1}{2} \vec{r} \wedge \vec{v} \rho dV$$

où $\vec{j} = \rho \vec{v}$ est la densité de courant.

Dans une vision quantique si $d\varpi = |\Psi|^2 dV$ est la probabilité de présence d'un électron de charge $-e$ et de masse m dans le volume élémentaire dV , la charge probable $d\varpi (-e)$

et la masse probable $d\varpi m$ qui occupent dV s'identifient respectivement à ρdV et μdV et l'on a donc :

$$\begin{cases} \vec{L} = m \iiint \vec{r} \wedge \vec{v} |\Psi|^2 dV \\ \vec{m} = -\frac{e}{2} \iiint \vec{r} \wedge \vec{v} |\Psi|^2 dV \end{cases}$$

d'où la relation $\vec{m} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$ qui lie le moment cinétique et le moment magnétique ; le facteur $-\frac{e}{2m}$ s'appelle *rapport gyromagnétique*.

• Précession de Larmor.

Un dipôle magnétique de moment \vec{m} placé dans un champ magnétique stationnaire \vec{B} (on prendra Oz parallèle à \vec{B}) est soumis à un couple $\vec{T} = \vec{m} \wedge \vec{B}$ (voir le chapitre C-IV consacré aux dipôles électriques et magnétiques). Le théorème du moment cinétique donne successivement, compte tenu du rapport gyromagnétique :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{L}}{dt} &= \vec{m} \wedge \vec{B} \\ \frac{d\vec{L}}{dt} &= -\frac{e}{2m} \vec{L} \wedge \vec{B} \end{aligned}$$

On en déduit que le moment cinétique \vec{L} a une norme L constante, en effet, puisque $\vec{L} \wedge \vec{B}$ est orthogonal à \vec{L} :

$$\frac{dL^2}{dt} = \frac{d\vec{L}^2}{dt} = 2 \vec{L} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt} = -\frac{e}{m} \vec{L} \cdot (\vec{L} \wedge \vec{B}) = 0$$

Dans un champ stationnaire, on en déduit que la composante L_z de \vec{L} sur Oz parallèle à \vec{B} est constante ; en effet :

$$\frac{d(B L_z)}{dt} = \frac{d(\vec{B} \cdot \vec{L})}{dt} = \vec{B} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt} = -\frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{L} \wedge \vec{B}) = 0$$

donc $B L_z$ est stationnaire et puisque B l'est, L_z aussi.

On en déduit que l'angle θ que fait \vec{L} avec \vec{B} , tel que $\cos \theta = \frac{L_z}{L}$, est constant, que \vec{L} a donc un mouvement de précession autour de \vec{B} et puisque dans un tel mouvement, le vecteur rotation $\vec{\Omega}$ de la précession, parallèle à Oz et \vec{B} est défini par $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{L}$, on en déduit par identification avec $\frac{d\vec{L}}{dt} = -\frac{e}{2m} \vec{L} \wedge \vec{B}$ que $\vec{\Omega} = \frac{e}{2m} \vec{B}$ (le signe est dû à l'anti-commutativité du produit vectoriel).

La précession se fait donc à vitesse angulaire constante ; on parle ici de précession de LARMOR.

On remarque bien sûr, dans ce chapitre de mécanique quantique, que les opérateurs L^2 et L_z ne sont pas sortis du néant, car en mécanique classique, ce sont des constantes du mouvement de précession.

- **Expérience de Stern et Gerlach.**

La figure 1 p. 23, extraite de Wikimedia, montre le principe de l'expérience menée en 1922 à Frankfurt⁷ (Francfort) en Allemagne par Otto STERN et Walther GERLACH.

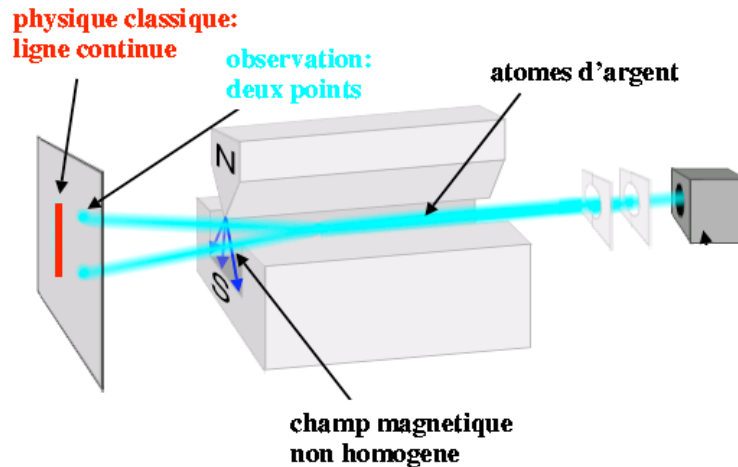


FIGURE 1 – Expérience de Stern et Gerlach.

De l'argent chauffé à haute température dans un four est vaporisé et s'échappe par une ouverture ; une série de petits diaphragmes coaxiaux en extrait un faisceau rectiligne d'atomes d'argent qui est envoyé dans l'entrefer volontairement dissymétrique d'un électroaimant. Les lignes de champ sont divergentes et par conservation du flux magnétique, le module du champ croissant.

S'il s'agissait d'un dipôle identique à celui que nous venons de modéliser, l'énergie de celui-ci serait $W = -\vec{m} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} L_z B$ avec L_z constant (cf supra) et il subirait donc une force de composante verticale $F_z = -\frac{\partial W}{\partial z} = -\frac{e}{2m} L_z \frac{\partial B}{\partial z}$ qui produit une déviation proportionnelle à la F_z donc à L_z qu'on peut donc ainsi mesurer. Pour un atome, c'est la même chose ; qualitativement et quantitativement le rapport gyromagnétique peut toutefois différer.

En mécanique classique L_z n'est pas quantifié et peut prendre toutes les valeurs comprises entre $-L$ et $L = \|\vec{L}\|$; sur l'écran où l'on recueille les atomes déviés, on devrait donc observer une longue tache correspondant à toutes ces valeurs. Or l'expérience n'a donné

7. Il s'agit de Frankfurt am Main (Francfort-sur-le-Main) à ne pas confondre avec Frankfurt an der Oder (Francfort-sur-l'Oder).

que deux taches d'extension restreinte. La quantification de L_z est ainsi expérimentalement mise en évidence.

Mais là n'est pas l'essentiel. Si les moments cinétiques étaient des moments cinétiques orbitaux, le nombre quantique m qui quantifie L_z est entier et prend toutes les valeurs entre $-\ell$ et $+\ell$, ce qui, quelle que soit la valeur de l'entier ℓ , donne un nombre *impair* de valeurs. L'expérience ne donne que *deux* taches !

On est donc obligé d'admettre que l'on est dans une situation où $\ell = \frac{1}{2}$ et où m peut perdre les deux valeurs $-\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$ (donc L_z les deux valeurs $-\frac{1}{2}\hbar$ et $\frac{1}{2}\hbar$). On se doit donc de donner une explication.

4.b Moment cinétique intrinsèque de l'électron.

Ma dernière phrase (« On se doit donc de donner une explication ») est une pure provocation. Dans le chapitre A-I intitulé « Qu'est-ce que la physique ? », j'ai rappelé que la physique n'est pas en mesure de donner une explication de quoi que ce soit mais qu'elle se contente de présenter une axiomatique minimale dont on puisse déduire tous les faits expérimentaux. Ni le principe fondamental de la dynamique, ni les équations de MAXWELL ne sont des explications, ce ne sont que des axiomatiques validées par la vérification expérimentale des conclusions qu'on en tire.

En l'occurrence, dans le cas qui nous intéresse, la réponse va être caricaturale : les faits inexplicables vont être posés comme axiomes⁸.

Bien que l'expérience de STERN et GERLACH portât sur des atomes d'argent, nous allons nous placer dans le cas de l'électron qui ne pouvait pas subir cette expérience car c'est une particule chargée et l'effet de l'expérience eût été masqué par la force de LORENTZ d'expression $-e \vec{v} \wedge \vec{B}$ bien plus importante.

Voici donc ce qu'ont proposé en 1925 George UHLENBECK et Samuel GOUDSMIT, physiciens américains d'origine néerlandaise. On postule⁹ donc qu'un électron, outre le moment cinétique orbital qu'il peut avoir dans le champ électrostatique d'un noyau, possède en outre un *moment cinétique intrinsèque* ou *spin* décrit par une fonction d'onde spécifique sur laquelle opèrent deux observables, une observable vectorielle \vec{S} dont les composantes sont notées S_X , S_Y et S_Z et l'observable scalaire $S^2 = S_X^2 + S_Y^2 + S_Z^2$ telles que :

$$\begin{cases} [S_X, S_Y] = i\hbar S_Z & [S_Y, S_Z] = i\hbar S_X & [S_Z, S_X] = i\hbar S_Y \\ [S^2, S_X] = 0 & [S^2, S_Y] = 0 & [S^2, S_Z] = 0 \end{cases}$$

8. La mécanique quantique relativiste permet, paraît-il, de repousser l'axiomatisation un peu plus haut. Malheureusement pour mon lectorat, quand j'étais mûr pour aborder cette théorie, j'ai préféré m'initier sérieusement au latin et au grec qui manquaient à ma culture. Ma hiérarchie m'en a beaucoup voulu, ma culture m'en est infiniment reconnaissante. Mais rien n'est jamais trop tard, peut-être me sentirai-je bientôt mûr pour m'y mettre enfin.

9. Ce postulat n'a rien de choquant ; en effet en mécanique classique le moment cinétique (orbital) calculé en O vérifie le théorème de König $\vec{L}(0) = \vec{OG} \wedge \vec{p} + \vec{L}^*$ où \vec{L}^* est le moment cinétique dans le référentiel barycentrique et est donc le pendant de ce moment cinétique intrinsèque.

exactement comme pour les observables étudiées dans la seconde partie de ce chapitre.

Dans cette partie, nous avons montré la possibilité de kets propres communs aux observables S^2 et, par exemple S_Z , décrits par deux nombres notés ici provisoirement ℓ_s et m_s , soit tous deux entiers, soit tous deux semi-entiers, avec ℓ_s positif ou nul et m_s prenant toutes les valeurs, entières ou semi-entières selon le cas, comprises entre $-\ell_s$ et $+\ell_s$. On postule que pour le moment cinétique intrinsèque, ℓ_s ne peut prendre que la valeur $\frac{1}{2}$ et donc m_s que les valeurs $-\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$. Les kets propres correspondant respectivement à $\ell_s = \frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$ d'une part, à $\ell_s = \frac{1}{2}$ et $m_s = \frac{1}{2}$ d'autre part, sont orthogonaux (cf chapitre B-XVIII sur la gènèse, les outils et l'axiomatique de la mécanique quantique) et forment donc une base orthonormée; on postule en outre qu'elle est complète ce qui donne à l'espace vectoriel des fonctions d'onde de spin une dimension finie, en l'occurrence deux.

Dans la pratique, ℓ_s n'a qu'une valeur possible et il est donc inutile de la mentionner et l'on rebaptise couramment m_s en s ; on parle de spin $-\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{2}$ selon les valeurs de s et les deux kets propres normalisés communs à S^2 et S_Z sont traditionnellement notés respectivement $| -1/2 \rangle$ et $| +1/2 \rangle$.

On présente traditionnellement la moment cinétique intrinsèque de l'électron comme le résultat de la rotation¹⁰ de l'électron sur lui-même mais ce n'est qu'une image impropre d'une part parce qu'une telle rotation devrait, comme pour le mouvement orbital, donner un ℓ entier, d'autre part parce que les mesures expérimentales donnent pour ce moment intrinsèque un facteur gyromagnétique double, ce qui est incompatible avec une telle rotation.

4.c Mesures successives du moment cinétique dans des directions différentes.

Imaginons qu'à la sortie d'un dispositif de STERN et GERLACH, nous isolions par un diaphragme le faisceau des atomes pour lequel on $L_z = \frac{1}{2} \hbar$ et que nous le dirigeons vers un autre dispositif identique mais orienté de façon à mesurer L_x . Quel est, avant la mesure, le résultat moyen attendu? Les résultats du chapitre B-XVIII sur la gènèse, les outils et l'axiomatique de la mécanique quantique sont supposés connus; toutefois, on rappellera, sans commentaire, ceux qui sont utiles ici. On se placera en fait dans le cas d'un électron.

- **Quelques calculs préliminaires.**

Rappelons quelques résultats démontrés plus haut, dans la seconde partie; on change juste la notation J^2 et J_z en S^2 et S_z et analogues. On note, pour alléger ℓ pour ℓ_s (on rappelle que la seule valeur de ℓ_s est $\ell_s = \frac{1}{2}$) et m pour m_s (on rappelle que les seules valeurs de m_s sont $m_s = -\frac{1}{2}$ et $m_s = \frac{1}{2}$). Les ket propres sont notés $| -1/2 \rangle$ et $| +1/2 \rangle$.

10. to spin, en anglais, veut dire tourner.

De façon générale, on a vu dans la seconde partie que :

$$|S_z|l, m\rangle = m \hbar |l, m\rangle$$

soit ici :

$$|S_z|-1/2\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-1/2\rangle \quad \text{et} \quad |S_z|+1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} |+1/2\rangle$$

et aussi que :

$$|S_+|l, m\rangle = \begin{cases} \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} |l, (m+1)\rangle & \text{si } m \neq \ell \\ 0 & \text{si } m = \ell \end{cases}$$

soit, avec $\sqrt{1/2(1/2+1) - (-1/2)[(-1/2)+1]} = 1$

$$|S_+|-1/2\rangle = \hbar |+1/2\rangle \quad \text{et} \quad |S_+|+1/2\rangle = 0$$

et enfin que

$$|S_-|l, m\rangle = \begin{cases} \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} |l, (m-1)\rangle & \text{si } m \neq -\ell \\ 0 & \text{si } m = -\ell \end{cases}$$

soit, avec $\sqrt{1/2(1/2+1) - 1/2[1/2-1]} = 1$

$$|S_-|-1/2\rangle = 0 \quad \text{et} \quad |S_-|+1/2\rangle = \hbar |-1/2\rangle$$

Poursuivons. Puisque par définition $S_+ = S_X + iS_Y$ et $S_- = S_X - iS_Y$, d'où par simples combinaisons linéaires $S_X = \frac{1}{2}(S_- + S_+)$ et $S_Y = \frac{i}{2}(S_- - S_+)$. On en déduit, et c'est là que je voulais en venir :

$$|S_x|-1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} |+1/2\rangle \quad \text{et} \quad |S_x|+1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} |-1/2\rangle$$

$$|S_y|-1/2\rangle = -\frac{i\hbar}{2} |+1/2\rangle \quad \text{et} \quad |S_y|+1/2\rangle = \frac{i\hbar}{2} |-1/2\rangle$$

Enfin, pour traiter le cas général de la mesure de la projection \vec{S} sur une direction quelconque dont le vecteur unitaire \vec{u} a pour composantes (cf coordonnées sphériques) $u_x = \sin\theta \cos\varphi$, $u_y = \sin\theta \sin\varphi$ et $u_z = \cos\theta$, la traduction quantique de $S_u = \vec{u} \cdot \vec{S}$ sera :

$$S_u = \sin\theta \cos\varphi S_x + \sin\theta \sin\varphi S_y + \cos\theta S_z$$

d'où :

$$\begin{cases} |S_u| - 1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} [\sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) | + 1/2\rangle - \cos \theta | - 1/2\rangle] \\ |S_u| + 1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} [\sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) | - 1/2\rangle + \cos \theta | + 1/2\rangle] \end{cases}$$

ou encore

$$\begin{cases} |S_u| - 1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} [\sin \theta \exp(-i \varphi) | + 1/2\rangle - \cos \theta | - 1/2\rangle] \\ |S_u| + 1/2\rangle = \frac{\hbar}{2} [\sin \theta \exp(i \varphi) | - 1/2\rangle + \cos \theta | + 1/2\rangle] \end{cases}$$

On en déduit qu'un état $|\Psi\rangle = a_- | - 1/2\rangle + a_+ | + 1/2\rangle$ est transformé par S_u de sorte que matriciellement (je ne détaille pas les calculs) :

$$S_u \begin{pmatrix} a_- \\ a_+ \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\cos \theta & \sin \theta \exp(i \varphi) \\ \sin \theta \exp(-i \varphi) & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_- \\ a_+ \end{pmatrix}$$

La matrice qui apparaît ainsi (le facteur $\frac{\hbar}{2}$ compris) s'appelle matrice de PAULI. Je n'en abuserai pas.

Remarque : La méthode qui a été utilisée ici se généralise à toute valeur de ℓ et puisque m peut prendre $2\ell + 1$ valeurs, les matrices apparues ci-dessus de façon explicite ou implicite seront alors d'ordre $2\ell + 1$.

• Mesure dans une direction quelconque.

Si l'on effectue une mesure de S_u , on ne peut obtenir qu'une valeur propre de S_u et après la mesure, le système se trouve dans l'état propre correspondant (voir le chapitre sur l'axiomatique). Nous allons donc chercher les valeurs propres de S_u dont nous venons d'établir une représentation matricielle *dans la base des vecteurs propres de S_z* . Dans cette base, on doit résoudre $|S_u|\Psi\rangle = \lambda |\Psi\rangle$, soit en posant $\lambda = \frac{\hbar}{2} \mu$ pour générer une simplification :

$$\begin{pmatrix} -\cos \theta & \sin \theta \exp(i \varphi) \\ \sin \theta \exp(-i \varphi) & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_- \\ a_+ \end{pmatrix} = \mu \begin{pmatrix} a_- \\ a_+ \end{pmatrix}$$

soit

$$\begin{pmatrix} -\cos \theta - \mu & \sin \theta \exp(i \varphi) \\ \sin \theta \exp(-i \varphi) & \cos \theta - \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_- \\ a_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Le déterminant de la matrice doit être nul, sinon la seule solution est le vecteur nul. Le polynôme caractéristique est de façon brute puis simplifiée :

$$\mu^2 - \mu (\cos \theta - \cos \theta) + [-\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \exp(i \varphi) \exp(-i \varphi)] = 0$$

$$\mu^2 - 1 = 0$$

Donc les solutions sont ± 1 correspondant aux valeurs propres $\pm \frac{\hbar}{2}$. Il est satisfaisant que ces valeurs propres soient les mêmes dans toutes les directions, assurant ainsi l'isotropie des lois quantiques.

Recherchons maintenant, toujours dans la base des vecteurs propres de S_z , les kets propres correspondant sont solutions pour $\lambda = -\frac{\hbar}{2}$ ou $\mu = -1$ de

$$(1 - \cos \theta) a_- + \sin \theta \exp(i \varphi) a_+ = 0$$

(l'autre ligne donne un résultat compatible car le déterminant est nul). Avec, classiquement, $1 - \cos \theta = 2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2}\right)$ et $\sin \theta = 2 \cos \left(\frac{\theta}{2}\right) \sin \left(\frac{\theta}{2}\right)$, ça se simplifie, sauf cas particuliers que nous escamotons pour ne pas alourdir l'exposé (ils ne posent pas de problèmes), en :

$$\sin \left(\frac{\theta}{2}\right) a_- + \cos \left(\frac{\theta}{2}\right) \exp(i \varphi) a_+ = 0$$

d'où un vecteur propre non normalisés obtenu avec $a_- = 1$:

$$\Psi = |-1/2\rangle - \tan \left(\frac{\theta}{2}\right) \exp(-i \varphi) | +1/2\rangle$$

Reste à multiplier par une constante pour aboutir à ce que $|a_-|^2 + |a_+|^2 = 1$ pour obtenir, en utilisant le classique $1 + \tan^2 x = \frac{1}{\cos^2 x}$ le vecteur propre normalisé de S_u , noté ici $|-1/2\rangle_u$:

$$|-1/2\rangle_u = \cos \left(\frac{\theta}{2}\right) |-1/2\rangle - \sin \left(\frac{\theta}{2}\right) \exp(-i \varphi) | +1/2\rangle$$

que l'on peut multiplier arbitrairement par $\pm \exp(i \alpha)$, et $\pm \exp \left(i \frac{\varphi}{2}\right)$ en particulier, pour obtenir une expression plus symétrique tout en préservant la normalisation. Choisissons donc plutôt :

$$|-1/2\rangle_u = \cos \left(\frac{\theta}{2}\right) \exp \left(i \frac{\varphi}{2}\right) |-1/2\rangle - \sin \left(\frac{\theta}{2}\right) \exp \left(-i \frac{\varphi}{2}\right) | +1/2\rangle$$

(ou son opposé).

Un calcul similaire, que nous épargnons au lecteur qui se fera vraisemblablement le plaisir de le mener lui-même, conduit à :

$$| +1/2\rangle_u = \sin \left(\frac{\theta}{2}\right) \exp \left(i \frac{\varphi}{2}\right) |-1/2\rangle + \cos \left(\frac{\theta}{2}\right) \exp \left(-i \frac{\varphi}{2}\right) | +1/2\rangle$$

• **Mesures successives dans deux directions différentes.**

Pour éviter d'avoir à inverser une matrice, permutons les rôles en supposant qu'un premier dispositif de type STERN et GERLACH dont le champ est orienté dans la direction du vecteur \vec{u} introduit ci-dessus, ait permis d'isoler un faisceau d'électrons tous dans l'état propre $|+1/2\rangle_u$ et qu'on envoie ce faisceau vers un autre dispositif identique dans le champ est dirigé selon Oz .

Avant la seconde mesure, un électron est dans l'état normalisé :

$$|+1/2\rangle_u = a_- |-1/2\rangle + a_+ |+1/2\rangle = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(i\frac{\varphi}{2}\right) |-1/2\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(-i\frac{\varphi}{2}\right) |+1/2\rangle$$

On sait (voir chapitre B-XVIII sur l'axiomatique) que la probabilité de la seconde mesure (celle de L_z) donne $-\frac{\hbar}{2}$ est $\varpi_- = |a_-|^2$ et celle de trouver $+\frac{\hbar}{2}$ est $\varpi_+ = |a_+|^2$, soit ici puisque les exponentielles complexes sont de norme unité :

$$\varpi_- = \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{et} \quad \varpi_+ = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Le résultat statistique moyen d'un grand nombre de mesures sur un grand nombre d'électrons sera donc :

$$\langle L_z \rangle = \varpi_- \left(-\frac{\hbar}{2}\right) + \varpi_+ \left(+\frac{\hbar}{2}\right) = \frac{\hbar}{2} \left[\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] = \frac{\hbar}{2} \cos \theta$$

Une autre façon de retrouver ce résultat est d'utiliser le théorème démontré dans le chapitre B-XVIII sur l'axiomatique soit :

$$\langle L_z \rangle = \langle \Psi | L_z | \Psi \rangle$$

soit ici ,avec $|\Psi\rangle = |+1/2\rangle_u = a_- |-1/2\rangle + a_+ |+1/2\rangle$ et donc par conjugaison $\langle \Psi | = \langle +1/2\rangle_u = a_-^* \langle -1/2| + a_+^* \langle +1/2|$, et en exploitant la linéarité et l'orthonormalité de la base de vecteurs propres :

$$\begin{aligned} \langle L_z \rangle &= \dots \\ a_-^* a_- \langle -1/2 | L_z | -1/2 \rangle + a_-^* a_+ \langle -1/2 | L_z | +1/2 \rangle + a_+^* a_- \langle +1/2 | L_z | -1/2 \rangle + a_+^* a_+ \langle +1/2 | L_z | +1/2 \rangle &= \\ -a_-^* a_- \frac{\hbar}{2} \langle -1/2 | -1/2 \rangle + a_-^* a_+ \frac{\hbar}{2} \langle -1/2 | +1/2 \rangle - a_+^* a_- \frac{\hbar}{2} \langle +1/2 | -1/2 \rangle + a_+^* a_+ \frac{\hbar}{2} \langle +1/2 | +1/2 \rangle &= \\ \dots = (|a_+|^2 - |a_-|^2) \frac{\hbar}{2} = \dots = \frac{\hbar}{2} \cos \theta & \end{aligned}$$

où l'on n'a pas recopié la fin de calcul car on y retrouve ce qui précède.

Remarque : la méthode est applicable pour toute autre situation de mesures successives de L_z .

4.d Approche quantique de la précession de Larmor.

Imaginons un électron dans l'état préparé comme dans le paragraphe précédent, de spin $+1/2$ parallèlement au vecteur \vec{u} défini par les angles θ et φ des coordonnées sphériques.

$$|+1/2\rangle_u = a_- |-1/2\rangle + a_+ |+1/2\rangle = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(i\frac{\varphi}{2}\right) |-1/2\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(-i\frac{\varphi}{2}\right) |+1/2\rangle$$

Supposons qu'il soit alors soumis, à partir de $t = 0$, à un champ magnétique uniforme et stationnaire \vec{B} parallèle à Oz . On a rappelé plus haut qu'un tel électron, considéré comme dipôle magnétique de moment \vec{m} , possède alors une énergie donc un hamiltonien d'expression $H = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B$, soit encore en introduisant le rapport gyromagnétique (doublé par rapport au moment orbital, cf supra) $H = \frac{e}{m} L_z B$ soit encore, en notant $\omega = \frac{e}{m} B$, $H = \omega L_z$.

Le hamiltonien proportionnel à L_z a manifestement les mêmes ket propres $|-1/2\rangle$ et $|+1/2\rangle$ de valeurs propres (assimilée à l'énergie, cf chapitre sur l'axiomatique) multipliée par la constante ω par rapport à celles de L_z soit respectivement $E_- = -\frac{\hbar\omega}{2}$ et $E_+ = \frac{\hbar\omega}{2}$.

On a vu dans le chapitre B-XVIII consacré à la genèse, les outils et l'axiomatique de la mécanique quantique que si, à l'instant initial $t = 0$, la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ se décompose sur une base orthonormée de vecteurs propres $|\Psi_n\rangle$ du hamiltonien associées aux valeurs propres E_n , sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n(0) |\Psi_n\rangle$$

alors à l'instant t , on aura :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n(t) |\Psi_n\rangle$$

avec $\psi_n(t) = \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)$, soit :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n(0) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) |\Psi_n\rangle$$

Adaptée à notre problématique, la formule donne :

$$|\Psi\rangle = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(i\frac{\varphi + \omega t}{2}\right) |-1/2\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp\left(-i\frac{\varphi + \omega t}{2}\right) |+1/2\rangle$$

qui par analogie est $|+1/2\rangle_{u(t)}$ avec $u(t)$ défini par les angles polaires θ et $\varphi + \omega t$. On retrouve bien une précession à vitesse angulaire constante ω (le doublement du rapport gyromagnétique explique le doublement de ω par rapport à la situation étudiée classiquement plus haut, dans un contexte de moment orbital).

5 Addition de moments cinétiques.

5.a Produit tensoriel, démythification.

Ecartons un instant de la problématique de ce chapitre pour montrer, par un exemple plus simple, que le prétendument nécessaire produit tensoriel ne l'est pas tant que cela.

Imaginons un oscillateur harmonique bidimensionnel¹¹ dont les hamiltoniens classique et quantique sont respectivement $\frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{k r^2}{2}$ et $\frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{k R^2}{2}$. L'équation de SCHRÖDINGER stationnaire est, en notations non formalisées :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) + \frac{k}{2} (x^2 + y^2) \Psi = E \Psi$$

par

Dans ce contexte on recherche des solutions factorisées $\Psi(x, y) = f(x)g(y)$. Si l'on reporte cette expression dans l'équation, on obtient, après division par Ψ :

$$\frac{1}{f(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 f(x) \right] + \frac{1}{g(y)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 g}{dy^2} + \frac{k}{2} x^2 g(y) \right] = E$$

Le premier membre est somme de deux fonctions de variables indépendantes, elles sont donc¹² constantes et l'on peut écrire :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 f(x) = E_1 f(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 g}{dy^2} + \frac{k}{2} x^2 g(y) = E_2 g(y) \end{cases}$$

avec $E = E_1 + E_2$.

On a vu, dans le chapitre consacré à la particule dans un potentiel harmonique que la première de ces équations partielles (et donc la seconde qui lui est identique) a un espace vectoriel \mathcal{E}_1 (\mathcal{E}_2 pour la seconde) de dimension dénombrable avec une base orthonormée complète de fonctions propres notées f_i (notées g_j pour la seconde, ce sont certes les mêmes fonctions, mais il faut bien savoir de quoi l'on parle) associées à des énergies propres E_i (E_j pour la seconde).

Il est alors clair que l'équation de SCHRÖDINGER admet des solutions qui sont combinaisons linéaires des produits $f_i(x)g_j(y)$ et nous admettrons que l'espace vectoriel bâti sur ces produits donne l'ensemble des solutions du problème. Cet espace vectoriel est par définition le *produit tensoriel* de \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 . Ce n'est pas plus compliqué que cela. Le seul piège

11. ou tridimensionnel, bien sûr.

12. En effet si $\forall x \quad \forall y \quad F(x) + G(y) = E = Cte$, alors en fixant $y = 0$ (par exemple), on a $\forall x \quad F(x) = E - G(0) = Cte$ et on raisonne de même pour G .

dans lequel on puisse tomber est qu'une combinaison linéaire de produits $f_i(x) g_j(y)$ comme $\sum_{ij} \lambda_{ij} f_i(x) g_j(y)$ n'est pas forcément le produit d'une fonction de x et d'une fonction de y , mais en mécanique quantique, on n'a pas tellement l'occasion d'y tomber.

D'autre part, l'opérateur (un observable en fait) $H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{kR^2}{2}$ ou, en explicitant, $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{k}{2} (x^2 + y^2)$ s'est fait sauvagement découper en somme d'un opérateur $H_X = \frac{P_X^2}{2m} + \frac{kX^2}{2}$ ou $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2$ portant uniquement sur la variable x et d'un opérateur $H_Y = \frac{P_Y^2}{2m} + \frac{kY^2}{2}$ ou $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{k}{2} y^2$ portant uniquement sur la variable y .

Pour toute fonction factorisée $\Psi = f(x) g(y)$, on a :

$$H(\Psi) = H_X(\Psi) + H_Y(\Psi) = H_X(f) g + f H_Y(g)$$

mais pour une fonction non factorisable (cf supra), on en reste à la première expression $H(\Psi) = H_X(\Psi) + H_Y(\Psi)$. Une petite subtilité toutefois, appliqué à une fonction de x uniquement, l'opérateur $H_X = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2$ s'écrit avec une dérivée droite et appliqué à une fonction de x et y , il s'écrit $H_X = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{k}{2} x^2$ avec une dérivée partielle ; il ne s'agit pas exactement du même opérateur (il n'agit pas sur le même ensemble) et on l'appelle prolongation du premier sur le produit tensoriel des espaces vectoriels. Mais, ça, c'est une subtilité réservée aux mathématiciens.

Enfin pour une fonction produit de deux fonctions propres comme $\Psi = f_i(x) g_j(y)$, on a :

$$H(\Psi) = H_X(\Psi) + H_Y(\Psi) = H_X(f_i) g_j + f_i H_Y(g_j) = E_i f_i g_j + E_j f_i g_j = (E_i + E_j) f_i g_j$$

Elle est donc fonction propre dans le produit des espaces avec comme valeur propre $E_i + E_j$

5.b Application à l'électron d'un atome hydrogénéoïde.

Dans le chapitre précédent traitant, entre autres, de la particule dans un potentiel central newtonien ou coulombien, nous avons mis en évidence des solutions Ψ_{nlm} quantifiées par trois nombres quantiques n , ℓ et m , que ce des chapitre a montré être des vecteurs propres commun au hamiltonien H et aux observables L^2 et L_Z , ces trois observables commutant deux à deux, associées au moment cinétique orbital de l'électron.

L'expérience de STERN et GERLACH a conduit les physiciens à postuler l'existence d'un moment cinétique intrinsèque ou spin associé à une fonction d'onde spécifique sur laquelle opèrent deux observables S^2 et S_Z qui commutent, associées aux nombres quantiques ℓ_S qui ne peut prendre que la valeur $\frac{1}{2}$ (il est donc inutile de le mentionner car sa donnée n'apporte aucune information) et m_S (souvent abrégé en s) qui ne peut prendre que les valeurs $\pm \frac{1}{2}$.

Les vecteurs propres du spin sont notés $| -1/2 \rangle$ et $| +1/2 \rangle$ et toute fonction d'onde de spin non normalisé peut donc s'écrire $a_- | -1/2 \rangle + a_+ | +1/2 \rangle$ (il est normalisé si

$|a_-|^2 + |a_+|^2 = 1$) ou plus simplement sous forme d'un vecteur colonne $\begin{pmatrix} a_- \\ a_+ \end{pmatrix}$ (dans la base formée des deux kets propres). On s'aperçoit qu'on parle de fonction d'onde sans dire quelle en est ou en sont la ou les variables. Comme on peut raisonner sans avoir besoin de le préciser, la question est sans importance et le plus simple est de considérer qu'ici « fonction » d'onde est un abus de langage qui désigne en fait le vecteur que l'on vient d'introduire. Remarquons enfin que les kets propres $| -1/2 \rangle$ et $| +1/2 \rangle$ sont respectivement les vecteurs $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Pour effectuer la synthèse des comportements, on effectue le produit tensoriel des deux espaces vectoriels dont les vecteurs propres seront les $\Psi_{n\ell m} | -1/2 \rangle = \begin{pmatrix} \Psi_{n\ell m} \\ 0 \end{pmatrix}$ et les $\Psi_{n\ell m} | +1/2 \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_{n\ell m} \end{pmatrix}$ que l'on peut noter $|n, \ell, m, s\rangle$ (vis-à-vis de s , ce sera $|n, \ell, m, -1/2\rangle$ ou $|n, \ell, m, +1/2\rangle$). Toute autre fonction d'onde non normalisée de celles-là que l'on peut donc écrire sera combinaison linéaire de celles-là, soit :

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_{n,\ell,m,s} \lambda_{n,\ell,m,s} |n, \ell, m, s\rangle = \dots \\ &\dots = \sum_{n,\ell,m} (\lambda_{n,\ell,m,-1/2} |n, \ell, m, -1/2\rangle + \lambda_{n,\ell,m,+1/2} |n, \ell, m, +1/2\rangle) = \dots \\ &\dots = \sum_{n,\ell,m} \left[\lambda_{n,\ell,m,-1/2} \begin{pmatrix} \Psi_{n\ell m} \\ 0 \end{pmatrix} + \lambda_{n,\ell,m,+1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_{n\ell m} \end{pmatrix} \right] = \dots \\ &\dots = \begin{pmatrix} \sum_{n,\ell,m} \lambda_{n,\ell,m,-1/2} \Psi_{n\ell m} \\ \sum_{n,\ell,m} \lambda_{n,\ell,m,+1/2} \Psi_{n\ell m} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

que l'on peut noter finalement :

$$\vec{\Psi}(r, \theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \Psi_-(r, \theta, \varphi) \\ \Psi_+(r, \theta, \varphi) \end{pmatrix}$$

qui confère à Ψ le statut d'une fonction à variables spatiales (r, θ et φ) et à valeurs non pas complexes mais vectorielles sur \mathbb{C}^2 ; on appelle parfois ce type de fonction un *spinneur*.

La condition de normalisation s'écrit tout naturellement en remplaçant le carré de norme d'un complexe par le carré de norme d'un vecteur de \mathbb{C}^2 , soit, en notant $d_3 \vec{r}$ l'élément de volume $r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$:

$$1 = \iiint \|\vec{\Psi}\|^2 d_3 \vec{r} = \iiint (|\Psi_-|^2 + |\Psi_+|^2) d_3 \vec{r}$$

où $|\Psi_-|^2 d_3 \vec{r}$ et $|\Psi_+|^2 d_3 \vec{r}$ seront tout aussi naturellement interprétés comme la probabilité que l'électron soit dans le volume élémentaire $d_3 \vec{r}$ avec respectivement $s = -\frac{1}{2}$ ou $s = +\frac{1}{2}$. Il en résulte que la probabilité que l'électron ait le spin $s = -\frac{1}{2}$ ou $s = +\frac{1}{2}$ est, par intégration sur tout l'espace, $\iiint |\Psi_-|^2 d_3 \vec{r}$ ou $\iiint |\Psi_+|^2 d_3 \vec{r}$.

5.c Problématique de l'addition de moments cinétiques.

Le bel édifice que nous venons de construire s'effondre dès que l'on ajoute au hamiltonien une énergie d'interaction, par exemple un *couplage spin-orbite* d'expression comme $W = K \vec{L} \cdot \vec{S}$ car dès lors L_Z (et de façon analogue S_Z) ne commute pas avec W donc ne commute plus avec H et adieu à la base de vecteurs propres communs. En effet $[L_Z, W]$ est somme de trois termes dont un proportionnel à $[L_Z, L_Z S_Z]$, nul car les trois termes commutent deux à deux (cf supra beaucoup de calculs de ce type), un second, compte tenu des commutations connues, à :

$$[L_Z, L_X S_X] = L_Z L_X S_X - L_X S_X L_Z = L_Z L_X S_X - L_X L_Z S_X = [L_Z, L_X] S_X = i \hbar L_Y S_X$$

et le troisième proportionnel (avec la même constante) à (on abrège les calculs) :

$$[L_Z, L_Y S_Y] = \dots = [L_Z, L_Y] S_Y = -i \hbar L_X S_Y$$

d'où :

$$[L_Z, W] = i \hbar K (L_Y S_X - L_X S_Y)$$

qui n'a aucune raison d'être l'opérateur nul.

De la même façon :

$$\begin{cases} [S_Z, L_Z S_Z] = 0 \\ [S_Z, L_X S_X] = \dots = L_X [S_Z, S_X] = i \hbar L_X S_Y \\ [S_Z, L_Y S_Y] = \dots = L_Y [S_Z, S_Y] = -i \hbar L_Y S_X \end{cases}$$

d'où

$$[S_Z, W] = i \hbar K (L_X S_Y - L_Y S_X)$$

qui n'est pas plus nul que le résultat précédent.

Par contre devant nos yeux ébahis, la somme $L_Z + S_Z$ commute avec W car $[L_Z, W]$ et $[S_Z, W]$ sont opposés. On peut montrer qu'il en est de même pour toute expression de W qui respecte la symétrie de l'interaction et l'isotropie de l'espace. De façon générale, l'observable $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ commute avec W donc avec H . On en déduit comme cela a déjà été fait plusieurs fois plus haut¹³ que J^2 défini par $J^2 = \vec{J}^2 = J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2$ commute lui aussi avec W donc H .

Nous allons montrer qu'en présence d'un potentiel d'interaction W du type précédent, on peut remplacer l'ensemble des observables H, L^2, L_Z, S^2 et S_Z qui ne commutent plus toutes deux à deux, par l'ensemble $H' = H + W, L^2, S^2, J^2$ et J_Z commutant deux à deux. En fait, toutes les vérifications se font sur le même principe que celles qui précèdent (J_Z et J^2 commutent avec W donc H) et nous allons en faire grâce au lecteur. Par contre,

13. Voir la règle pratique 2 énoncée plus haut.

il est intéressant de montrer que \vec{J} et J^2 ont un comportement classique d'observables de moment cinétique ; en effet :

$$\begin{aligned} [J_X, J_Y] &= [L_X + S_X, L_Y + S_Y] = \dots \\ \dots &= [L_X, L_Y] + [L_X, S_Y] + [S_X, L_Y] + [S_X, S_Y] = i\hbar L_Z + 0 + 0 + i\hbar S_Z = i\hbar J_Z \end{aligned}$$

et analogues ; on se rappelle (cf supra) qu'il en résulte que J_Z et J^2 commutent.

Reste donc à trouver les vecteurs propres communs à $H' = H + W$, L^2 , S^2 , J^2 et J_Z à partir du produit tensoriel de ceux de H , L^2 , L_Z et de ceux de S^2 et S_Z . En fait, ce type de problème est récurrent en mécanique quantique (atome à plusieurs électrons) et nous allons le généraliser. On procédera en deux temps : un exemple le plus simple qui soit pour éclairer la problématique et les méthodes puis un exemple plus général que le simple couplage spin-orbite.

5.d Couplage entre deux spins.

On considère deux mouvements intrinsèques de deux électrons sans interaction (donc $H=0$), l'un géré par les observables S_1^2 et S_{1Z} associés aux nombres quantiques $\ell_1 = \frac{1}{2}$ (qu'on ne mentionnera plus car il n'y a pas d'hésitation sur sa valeur) et $m_1 = \pm\frac{1}{2}$ et l'autre par les observables S_2^2 et S_{2Z} associés aux nombres quantiques $\ell_2 = \frac{1}{2}$ (même remarque) et $m_2 = \pm\frac{1}{2}$. Sans interaction ces observables commutent deux à deux et ont pour vecteurs propres communs les quatre vecteurs de la forme $|\pm 1/2, \pm 1/2\rangle$ (définis par $\ell_1 = \ell_2 = \frac{1}{2}$, $m_1 = \pm\frac{1}{2}$ et $m_2 = \pm\frac{1}{2}$).

En présence d'un potentiel d'interaction, par exemple $W = K \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, ces vecteurs existent toujours mais ne sont pas vecteurs propres communs à W , S_1^2 , S_{1Z} , S_2^2 et S_{2Z} car ni S_{1Z} , ni S_{2Z} ne commutent avec W (cf supra, en adaptant la notation). Par contre W , S_1^2 , S_2^2 , J^2 et J_Z (avec $\vec{J} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ et $J^2 = \vec{J}^2$) commutent deux à deux et nous allons en chercher les valeurs propres et vecteurs propres communs.

En remarquant que :

$$J^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

on constate que W est une combinaison linéaire d'autres observables et ne doit donc pas figurer dans la série. On doit donc chercher les valeurs et vecteurs propres de S_1^2 , S_2^2 , J^2 et J_Z (dont dépend linéairement W) en fonction de ceux de S_1^2 , S_{1Z} , S_2^2 et S_{2Z} (situation de référence avec $H = 0$). On travaillera dans la base orthonormée et complète de ces derniers vecteurs propres.

Puisque $J_Z = S_{1Z} + S_{2Z}$, on a :

$$\begin{cases} J_Z | -1/2, -1/2 \rangle = S_{1Z} | -1/2 \rangle + S_{2Z} | -1/2 \rangle = -\frac{1}{2} \hbar - \frac{1}{2} \hbar = -\hbar \\ J_Z | -1/2, +1/2 \rangle = S_{1Z} | -1/2 \rangle + S_{2Z} | +1/2 \rangle = -\frac{1}{2} \hbar + \frac{1}{2} \hbar = 0 \\ J_Z | +1/2, -1/2 \rangle = S_{1Z} | +1/2 \rangle + S_{2Z} | -1/2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar - \frac{1}{2} \hbar = 0 \\ J_Z | +1/2, +1/2 \rangle = S_{1Z} | +1/2 \rangle + S_{2Z} | +1/2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar + \frac{1}{2} \hbar = \hbar \end{cases}$$

Si l'on note $m \hbar$ les valeurs propres de J_Z , on a donc $m = m_1 + m_2$ qui ne peut prendre que les valeurs $-1, 0$ et $+1$ et l'on voit que les valeurs extrêmes sont non dégénérées et la centrale est dégénérée avec un espace propre de dimension 2.

Intéressons-nous maintenant à J^2 et commençons pas poursuivre la remarque ci-dessus

$$J^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2 S_{1X} S_{2X} + 2 S_{1Y} S_{2Y} + 2 S_{1Z} S_{2Z}$$

Introduisons les opérateurs création et annihilation des deux spins définis par la relation $S_{1\pm} = S_{1X} \pm i S_{1Y}$ et analogue ; on vérifie aisément que

$$S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+} = 2 S_{1X} S_{2X} + 2 S_{1Y} S_{2Y}$$

d'où :

$$J^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2 S_{1Z} S_{2Z} + S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+}$$

S_1^2, S_{1Z}, S_{1-} et S_{1+} n'agissent que sur le premier spin avec $\ell_1 = \frac{1}{2}$ et $m_1 = \pm \frac{1}{2}$ selon les règles suivantes (les exceptions $m_1 = \ell_1$ pour S_{1+} et $m_1 = -\ell_1$ pour S_{1-} ne posent qu'un problème formel car la formule génère un coefficient nul conforme à la théorie élaborée plus haut) :

$$\begin{cases} S_1^2 |\ell_1, m_1 \rangle = \ell_1 (\ell_1 + 1) \hbar^2 |\ell_1, m_1 \rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\ell_1, m_1 \rangle \\ S_{1Z} |\ell_1, m_1 \rangle = m_1 \hbar |\ell_1, m_1 \rangle \\ S_{1+} |\ell_1, m_1 \rangle = \sqrt{\ell_1 (\ell_1 + 1) - m_1 (m_1 + 1)} \hbar |\ell_1, m_1 + 1 \rangle = \sqrt{\frac{3}{4} - m_1 (m_1 + 1)} \hbar |\ell_1, m_1 + 1 \rangle \\ S_{1-} |\ell_1, m_1 \rangle = \sqrt{\ell_1 (\ell_1 + 1) - m_1 (m_1 - 1)} \hbar |\ell_1, m_1 - 1 \rangle = \sqrt{\frac{3}{4} - m_1 (m_1 - 1)} \hbar |\ell_1, m_1 - 1 \rangle \end{cases}$$

et analogue pour le second spin, d'où en utilisant le développement de J^2 ci-dessus et en notant $|m_1, m_2 \rangle$ les quatre vecteurs de la base :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} J^2 |m_1, m_2 \rangle &= \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2 m_1 m_2 \right) |m_1, m_2 \rangle + \dots \\ &\dots + \sqrt{\frac{3}{4} - m_1 (m_1 + 1)} \sqrt{\frac{3}{4} - m_2 (m_2 - 1)} |m_1 + 1, m_2 - 1 \rangle + \dots \\ &\dots + \sqrt{\frac{3}{4} - m_1 (m_1 - 1)} \sqrt{\frac{3}{4} - m_2 (m_2 + 1)} |m_1 - 1, m_2 + 1 \rangle \end{aligned}$$

d'où, sans développer les calculs (en particulier les racines sont égales à 0 ou à 1) qui sont élémentaires :

$$\begin{cases} J^2 | -1/2, -1/2 \rangle = 2 \hbar^2 | -1/2, -1/2 \rangle \\ J^2 | -1/2, +1/2 \rangle = \hbar^2 | -1/2, +1/2 \rangle + \hbar^2 | +1/2, -1/2 \rangle \\ J^2 | +1/2, -1/2 \rangle = \hbar^2 | +1/2, -1/2 \rangle + \hbar^2 | -1/2, +1/2 \rangle \\ J^2 | +1/2, +1/2 \rangle = 2 \hbar^2 | +1/2, +1/2 \rangle \end{cases}$$

Les kets $| -1/2, -1/2 \rangle$ et $| +1/2, +1/2 \rangle$ sont donc valeurs propres de J^2 avec la valeur propres $2 \hbar^2$ qui doit être de la forme $\ell (\ell + 1) \hbar^2$ (avec $\ell > 0$); la solution (on sait qu'elle est unique) saute aux yeux; c'est $\ell = 1$; il sont, rappelons-le valeurs propres de J_Z avec $m = -1$ et $m = +1$.

Par contre, les kets $| -1/2, +1/2 \rangle$ et $| +1/2, -1/2 \rangle$ ne sont pas valeurs propres de J^2 ; ils forment une base de l'espace vectoriel des vecteurs propres de J_Z de valeur propre nulle ($m = 0$). Dans cet espace, cherchons des vecteurs propres de J^2 sous forme de la combinaison linéaire $|\Psi\rangle = x | -1/2, -1/2 \rangle + y | +1/2, +1/2 \rangle$ que l'on reporte dans la définition d'un vecteur propre ($J^2 |\Psi\rangle = \lambda |\Psi\rangle$); avec les expressions de $J^2 | -1/2, +1/2 \rangle$ et $J^2 | +1/2, -1/2 \rangle$, on obtient, en projection sur la base, le système :

$$\begin{cases} \hbar^2 (x + y) = \lambda x \\ \hbar^2 (x + y) = \lambda y \end{cases}$$

L'équation caractéristique (qui exprime que le déterminant est nul) après mise sous forme homogène est

$$0 = (\hbar^2 - \lambda)^2 - (\hbar^2)^2 = \lambda^2 - 2 \hbar^2 \lambda$$

dont les solutions évidentes sont $\lambda = \hbar^2$ (correspondant à $\ell = 1$, cf supra) et $\lambda = 0$ (correspondant à $\ell = 0$, même méthode). Pour $\ell = 1$, le système devient deux fois $x = y$ et un vecteur propre normalisé sera :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (| -1/2, -1/2 \rangle + | +1/2, +1/2 \rangle)$$

et pour $\ell = 0$, le système devient deux fois $x = -y$ et un vecteur propre normalisé sera :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (| -1/2, -1/2 \rangle - | +1/2, +1/2 \rangle)$$

(ou son opposé).

Nous avons donc dans l'espace vectoriel de départ, trouvé quatre nouveaux vecteurs propres communs à S_1^2 , S_2^2 , J^2 , J_Z (et donc W); ils sont associés aux nombres quantiques $\ell_1 = \frac{1}{2}$, $\ell_2 = \frac{1}{2}$, ℓ et m et aux valeurs propres $\ell_1 (\ell_1 + 1) \hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$, $\ell_2 (\ell_2 + 1) \hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$, $\ell (\ell + 1) \hbar^2$ et $m \hbar$. Nous laissons le soin au lecteur de trouver la valeur propre de W pour

ces quatre vecteurs (partir de la remarque sur la non-indépendance de $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ d'avec les autres observables.).

Trois d'entre eux ($| -1/2, +1/2 \rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(| -1/2, -1/2 \rangle + | +1/2, +1/2 \rangle)$, $| +1/2, -1/2 \rangle$) correspondent à $\ell = 1$ et respectivement $m = -1$, $m = 0$ et $m = +1$; on dit qu'ils forment un *triplet*.

Le dernier ($\frac{1}{\sqrt{2}}(| -1/2, -1/2 \rangle - | +1/2, +1/2 \rangle)$) correspond à $\ell = 0$ et $m = 0$; on dit qu'il forme un *singulet*.

Remarquons que la règle sur les valeurs de m , comprises entre $-\ell$ et $+\ell$, est bien vérifiée dans les deux cas.

5.e Coupage entre moments cinétiques.

Soit deux systèmes sans interaction, le premier décrit par les observables H_1, J_1^2 et J_{1Z} (une composantes de l'opérateur \vec{J}_1) commutant deux à deux dont les vecteurs propres sont quantifiés par trois nombres quantiques n_1, ℓ_1 et m_1 et le second décrit par les observables H_2, J_2^2 et J_{2Z} (une composantes de l'opérateur \vec{J}_2) commutant deux à deux dont les vecteurs propres sont quantifiés par trois nombres quantiques n_2, ℓ_2 et m_2 . En l'absence d'interaction, les observables de l'un commutent aussi avec celles de l'autre et un vecteur propre commun aux six observables, pourra être noté $|n_1, n_2, \ell_1, \ell_2, m_1, m_2\rangle_{m_1 m_2}$ (l'indice rappelle le choix de J_{1Z} et J_{2Z} dans la série d'observables).

En présence d'une énergie d'interaction, par exemple en $W = K \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$, on doit (cf supra) remplacer le système d'observables par celui-ci : $H_1, H_2, J_1^2, J_2^2, J^2$ et J_Z décrit par les mêmes nombres quantiques pour les quatre premières et ℓ et m pour les deux nouvelles; on ne parle pas de W qui s'exprime en fonction de trois de ces observables (cf supra). Les vecteurs propres communs s'écriront $|n_1, n_2, \ell_1, \ell_2, \ell, m\rangle_{\ell m}$ (l'indice rappelle le choix de J^2 et J_Z dans la série d'observables).

Le problème est de déterminer les valeurs propres associées aux $|n_1, n_2, \ell_1, \ell_2, \ell, m\rangle_{\ell m}$ et d'exprimer ceux-ci en fonctions des $|n_1, n_2, \ell_1, \ell_2, m_1, m_2\rangle_{m_1 m_2}$. Pour cela, on va se servir exclusivement des observables et opérateurs suivants $J_{1Z}, J_{1+}, J_{1-}, J_{2Z}, J_{2+}$ et J_{2-} dont l'action sur un ket propre donne soit un vecteur qui lui est proportionnel, soit un vecteur proportionnel au ket propre qui en diffère par la modification d'une unité dans un sens ou dans l'autre de m_1 ou m_2 , donc on travaille à n_1, n_2, ℓ_1 et ℓ_2 constant. On pourra donc décomposer le problème général en problèmes élémentaires correspondant chacun à une valeur de ce quadruplet de nombres quantiques.

On va donc, à ℓ_1 et ℓ_2 donnés (n_1 et n_2 ne joueront en fait aucun rôle dans le calcul) passer de la représentation (m_1, m_2) à la représentation (ℓ, m) . On abrégera la notation en $|m_1, m_2\rangle_{12}$ et $|\ell, m\rangle_{\ell m}$ pour les kets propres de ces représentations. Nous nous appuyerons sur un exemple assez simple pour que les calculs ne soient pas trop lourds mais pas trop afin de ne pas en masquer la complexité. Le cas $\ell_1 = \ell_2 = 1$ semble un bon compromis.

Puisque $J_Z = J_{1Z} + J_{2Z}$, on a pour les $|m_1, m_2\rangle_{12}$, $m = m_1 + m_2$. Puisque m_1 et m_2 prennent les valeurs discrètes de $-\ell_1$ à $+\ell_1$ pour m_1 et de $-\ell_2$ à $+\ell_2$ pour m_2 , m prend les valeurs discrètes de $-(\ell_1 + \ell_2)$ à $+(\ell_1 + \ell_2)$. Sur notre exemple $\ell_1 = \ell_2 = 1$, m prend les valeurs suivantes :

- la valeur $m = -2$ pour $|-1, -1\rangle_{12}$
- la valeur $m = -1$ pour $|-1, 0\rangle_{12}$ et $|0, -1\rangle_{12}$
- la valeur $m = 0$ pour $|-1, +1\rangle_{12}$, $|0, -1\rangle_{12}$ et $|+1, -1\rangle_{12}$
- la valeur $m = +1$ pour $|+1, 0\rangle_{12}$ et $|0, +1\rangle_{12}$
- la valeur $m = +2$ pour $|+1, +1\rangle_{12}$

Première constatation, le sous-espace vectoriel des kets propres à J^2 et J_Z pour lesquels $m = +2$ (ou $m = -2$) et ℓ n'est pas fixé est de dimension 1 ; donc ne correspond qu'à une seule valeur de ℓ , sinon il serait de dimension multiple avec l'ensemble des différents $|\ell_i, m\rangle$ comme base. Cette valeur est supérieure ou égale à 2 pour respecter la contrainte $m \in [-\ell, +\ell]$. Elle ne peut être strictement supérieure à m sinon l'action de l'opérateur J_+ sur le ket de base générerait un autre ket avec la même valeur de ℓ et surtout m augmenté d'une unité, c'est-à-dire égal à 3, ce que les résultats du tableau précédent infirment. Il ne nous reste qu'à tirer la conclusion qui s'impose, l'identification de $|+1, +1\rangle_{12}$ à $|2, 2\rangle_{\ell m}$ et de même de $|-1, -1\rangle_{12}$ à $|2, -2\rangle_{\ell m}$.

Si on applique l'opérateur $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ à l'égalité $|2, 2\rangle_{\ell m} = |+1, +1\rangle_{12}$ avec les formules d'allure $J_-|\ell, m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}|\ell, m-1\rangle$ avec $\ell = 2$ à gauche où l'on utilise la base « ℓm », $\ell_1 = 1$ à droite (où l'on utilise la base « 12 ») où J_{1-} ne modifie que m_1 et $\ell_2 = 1$ à droite où J_{2-} ne modifie que m_2 , on tire successivement :

$$\begin{aligned}\sqrt{4}|2, 1\rangle_{\ell m} &= \sqrt{2}|0, +1\rangle_{12} + \sqrt{2}|+1, 0\rangle_{12} \\ |2, 1\rangle_{\ell m} &= \frac{1}{\sqrt{2}}|0, +1\rangle_{12} + \frac{1}{\sqrt{2}}|+1, 0\rangle_{12}\end{aligned}$$

En répétant trois fois le processus, on arrive à :

$$\begin{aligned}\sqrt{6}|2, 0\rangle_{\ell m} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{2}|-1, +1\rangle_{12} + \sqrt{2}|0, 0\rangle_{12}\right) + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{2}|0, 0\rangle_{12} + \sqrt{2}|+1, -1\rangle_{12}\right) \\ |2, 0\rangle_{\ell m} &= \frac{1}{\sqrt{6}}|-1, +1\rangle_{12} + \frac{2}{\sqrt{6}}|0, 0\rangle_{12} + \frac{1}{\sqrt{6}}|+1, -1\rangle_{12}\end{aligned}$$

Puis, sans détailler les calculs à :

$$|2, -1\rangle_{\ell m} = \frac{1}{\sqrt{2}}|0, -1\rangle_{12} + \frac{1}{\sqrt{2}}|-1, 0\rangle_{12}$$

et à :

$$|2, -2\rangle_{\ell m} = |-1, -1\rangle_{12}$$

ce dernier résultat étant déjà connu. A remarquer que l'on pouvait trouver tout cela à partir de cette dernière égalité par l'application successive de J_+ .

Nous avons donc déterminé les cinq kets propres correspondant à $\ell = 2$ et m variant de -2 à $+2$.

Dans le sous-espace vectoriel des kets propres à J^2 et J_Z pour lesquels $m = +1$ permettant des valeurs de ℓ égales à 1 ou 2 (pas plus car sinon on aurait un ket propre $|3, 3\rangle_{\ell m}$ qui est exclu (cf supra), pas moins car il faut $m \leq \ell$), on vient de trouver le ket propre $|2, 1\rangle_{\ell m}$. Recherchons donc $|1, 1\rangle_{\ell m}$. Il est dans le sous-espace vectoriel correspondant à $m = 1$ donc de la forme :

$$|1, 1\rangle_{\ell m} = x |0, +1\rangle_{12} + y | + 1, 0\rangle_{12}$$

et dans ce sous-espace, il doit être orthogonal à $|2, 1\rangle_{\ell m}$ car deux kets propres avec des valeurs propres différentes (celles de ℓ en l'occurrence) le sont (voir chapitre B-XVIII sur les outils et l'axiomatique), d'où en effectuant le produit hermitien (aisé car $\frac{1}{\sqrt{2}}$ est réel) et après simplification $x + y = 0$, ce qui donne, après normalisation :

$$|1, 1\rangle_{\ell m} = \frac{1}{\sqrt{2}} |0, +1\rangle_{12} - \frac{1}{\sqrt{2}} | + 1, 0\rangle_{12}$$

L'application deux fois de suite de l'opérateur $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ à cette égalité donne (on ne mentionne plus les calculs) :

$$|1, 0\rangle_{\ell m} = \frac{1}{\sqrt{2}} | - 1, +1\rangle_{12} - \frac{1}{\sqrt{2}} | + 1, -1\rangle_{12}$$

$$|1, -1\rangle_{\ell m} = \frac{1}{\sqrt{2}} |0, -1\rangle_{12} - \frac{1}{\sqrt{2}} | - 1, 0\rangle_{12}$$

Enfin, dans le sous-espace vectoriel correspondant à $m = 0$ on a trouvé $|2, 0\rangle_{\ell m}$ et $|1, 0\rangle_{\ell m}$; il ne nous reste plus qu'à trouver $|0, 0\rangle_{\ell m}$ (mêmes arguments que plus haut). Il est dans le sous-espace vectoriel donc de la forme :

$$|0, 0\rangle_{\ell m} = x | - 1, +1\rangle_{12} + y |0, 0\rangle_{12} + z | + 1, -1\rangle_{12}$$

et est orthogonal aux deux autres (cf supra) soit, après simplifications, $x + 2y + z = 0$ et $x - z$, soit $x = z = -y$ et après normalisation :

$$|0, 0\rangle_{\ell m} = \frac{1}{\sqrt{3}} | - 1, +1\rangle_{12} - \frac{1}{\sqrt{3}} |0, 0\rangle_{12} + \frac{1}{\sqrt{3}} | + 1, -1\rangle_{12}$$

Au vu du dernier calcul, on se doute que plus ℓ_1 et ℓ_2 est élevé, plus longs seront les calculs mais la méthode restera la même. A chaque valeur du couple (ℓ_1, ℓ_2) correspond un jeu de coefficients qui sont les composantes des $|\ell, m\rangle_{\ell m}$ dans la base des $|m_1, m_2\rangle_{m_1 m_2}$. Ces coefficients sont connus sous le nom de coefficients de CLEBSCH-GORDAN.