

Complément 1

Le moment cinétique

1.1. Le moment cinétique en mécanique classique

L'équation du mouvement d'un corps en rotation en mécanique classique est

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{N} \quad (1.1)$$

où $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \equiv$ moment cinétique du corps par rapport à un point fixe (dans un référentiel d'inertie) pris comme origine,

$\mathbf{N} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} \equiv$ moment du couple par rapport à ce point fixe, \mathbf{F} étant la force extérieure agissant sur la particule.

Si \mathbf{F} est une force centrale $\mathbf{F} = \hat{\mathbf{r}}f(r)$, $\mathbf{N} = \mathbf{0}$ et le moment cinétique est constant

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{0}. \quad (1.2)$$

1.2. Le moment cinétique en mécanique quantique

En mécanique quantique, le moment cinétique est un opérateur vectoriel

$$\mathbf{L} = -i\mathbf{r} \times \nabla \quad (1.3)$$

dont les trois composantes sont

$$\begin{aligned} L_x &= -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

où nous avons adopté le système d'unités atomiques :

$$e = 1, \quad m = 1, \quad \hbar = 1.$$

Rappel : Un opérateur vectoriel est défini par ses composantes qui sont des opérateurs au sens ordinaire. Elles obéissent aux règles d'algèbre vectorielle habituelle (somme, produit scalaire, produit vectoriel) moyennant quelques précautions concernant l'ordre des opérateurs.

En utilisant les règles de commutation

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i \quad (1.5)$$

$$[x, p_x]f(x) = -i \left\{ x \frac{df}{dx} - \frac{d(xf)}{dx} \right\} = if(x), \quad (1.6)$$

on montre que les composantes de l'opérateur moment cinétique obéissent aux relations de commutation

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= iL_z \\ [L_y, L_z] &= iL_x \\ [L_z, L_x] &= iL_y, \end{aligned} \quad (1.7)$$

qui entraînent à leur tour la relation

$$[L_x, L^2] = [L_y, L^2] = [L_z, L^2] = 0 \quad \text{c-à-d} \quad [L, L^2] = 0 \quad (1.8)$$

où L^2 est le module au carré du moment cinétique

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (1.9)$$

Les relations (1.7) définissent un moment cinétique en mécanique quantique : l'opérateur vectoriel \mathbf{J} est un moment cinétique si ses composantes J_x, J_y, J_z sont des *observables* (c-à-d des opérateurs hermitiques) vérifiant les relations de commutation

$$[J_i, J_j] = i\varepsilon_{ijk} J_k \quad (1.10)$$

où ε_{ijk} est un symbole de Levi-Civita ($\varepsilon_{ijk} = \pm 1$ suivant que ijk est une permutation circulaire ou anti-circulaire des indices x, y, z).

1.3. Les opérateurs J_+ et J_-

On définit les opérateurs

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad (1.11)$$

$$J_- = J_x - iJ_y. \quad (1.12)$$

Ils sont hermitiques conjugués :

$$J_+^\dagger = J_-. \quad (1.13)$$

Les noms de ces opérateurs seront justifiés ci-dessous. Les opérateurs J_+, J_- et J_z définissent complètement l'opérateur vectoriel \mathbf{J} , au même titre que J_x, J_y , et J_z , tout en s'avérant plus commodes à manipuler du point de vue algébrique. Leurs relations de commutation se déduisent de (1.10) :

$$\begin{aligned} [J_z, J_+] &= J_+ \\ [J_z, J_-] &= -J_- \\ [J_+, J_-] &= 2J_z. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Suivant les relations (1.8), on a également

$$[J_+, J^2] = [J_-, J^2] = [J_z, J^2] = 0. \quad (1.15)$$

Il est facile de démontrer les relations importantes

$$\mathbf{J}^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_z^2 \quad (1.16)$$

$$\mathbf{J}_-J_+ = \mathbf{J}^2 - J_z(J_z + 1) \quad (1.17)$$

$$\mathbf{J}_+J_- = \mathbf{J}^2 - J_z(J_z - 1). \quad (1.18)$$

1.4. Valeurs propres de \mathbf{J}^2 et J_z

Les valeurs propres de \mathbf{J}^2 sont positives. En effet, \mathbf{J}_x , \mathbf{J}_y et \mathbf{J}_z sont des opérateurs hermitiques, ce qui implique que pour toute fonction ψ

$$\langle \psi | \mathbf{J}_x^2 | \psi \rangle = \langle J_x \psi | J_x \psi \rangle \geq 0. \quad (1.19)$$

Ceci implique que \mathbf{J}_x^2 est un opérateur hermitique positif. \mathbf{J}^2 , qui est une somme de tels opérateurs, l'est donc également.

Notons $|j m\rangle$ un vecteur propre de \mathbf{J}^2 et J_z , de valeur propre $j(j+1)$ positif et m respectivement :

$$\mathbf{J}^2 |j m\rangle = j(j+1) |j m\rangle \quad (1.20)$$

$$J_z |j m\rangle = m |j m\rangle. \quad (1.21)$$

Les vecteurs $J_+ |j m\rangle$ et $J_- |j m\rangle$ ont respectivement pour norme

$$\begin{aligned} \langle J_+ j m | J_+ j m \rangle &= \langle j m | J_- J_+ |j m\rangle \\ &= [(j(j+1) - m(m+1))] \langle j m | j m \rangle \\ &= (j-m)(j+m+1) \langle j m | j m \rangle \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} \langle J_- j m | J_- j m \rangle &= \langle j m | J_+ J_- |j m\rangle \\ &= [(j(j+1) - m(m-1))] \langle j m | j m \rangle \\ &= (j+m)(j-m+1) \langle j m | j m \rangle \end{aligned} \quad (1.23)$$

où on a utilisé les relations (1.17) et (1.18). Ces normes devant être positives, on a donc

$$(j-m)(j+m+1) \geq 0, \quad (j+m)(j-m+1) \geq 0, \quad (1.24)$$

donc

$$-j \leq m \leq j. \quad (1.25)$$

De plus, comme seuls les vecteurs nuls ont une norme nulle, $J_+ |j m\rangle = 0$ si et seulement si $m = j$. De même, $J_- |j m\rangle = 0$ si et seulement si $m = -j$.

Pour $|m| \neq j$, on trouve que

$$\mathbf{J}^2 J_+ |j m\rangle = J_+ \mathbf{J}^2 |j m\rangle = j(j+1) J_+ |j m\rangle \quad (1.26)$$

$$J_z J_+ |j m\rangle = (J_+ J_z + J_+) |j m\rangle = J_+ (J_z + 1) |j m\rangle = (m+1) J_+ |j m\rangle. \quad (1.27)$$

Le vecteur (non nul) $J_+ |j m\rangle$ est donc un vecteur de moment cinétique j et de valeur propre de J_z égale à $m+1$. De manière similaire, on démontre que le vecteur (non nul) $J_- |j m\rangle$ est un vecteur de moment cinétique j et de valeur propre de J_z égale à $m-1$. Ceci justifie *a posteriori* les noms des opérateurs J_+ et J_- , ainsi que leur dénomination d'opérateur d'échelle.

En appliquant plusieurs fois l'opérateur J_+ sur $|j m\rangle$, on obtient des états propres de \mathbf{J}^2 , de valeur propre $j(j+1)$, et de J_z , de valeur propre $m+1, m+2, \dots$. Il est nécessaire que cette suite soit finie, sinon on pourrait former des états propres de J_z de valeur propre $m > j$, ce qui est contraire à la condition (1.25). Supposons qu'après p applications de J_+ , on obtienne l'état propre de J_z de valeur propre $m+p = j$.

De manière similaire, en appliquant q fois l'opérateur J_- sur $|j m\rangle$, on obtient un nombre forcément fini d'états propres de \mathbf{J}^2 de valeur propre $j(j+1)$ et de J_z , de valeur propre $m-1, m-2, \dots, m-q = -j$.

Puisque p et q sont des entiers positifs, leur somme $p+q = (j-m) + (m+j) = 2j$ est également un entier positif, ce qui implique que j est un entier ou un demi-entier positif.

Conclusions :

1. Les seules valeurs propres possibles de \mathbf{J}^2 sont de la forme $j(j+1)$ où j est un nombre entier ou demi-entier, positif ou nul : $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$
2. Les seules valeurs propres possibles de J_z sont les entiers et les demi-entiers : $m = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \dots$
3. Pour les états propres de \mathbf{J}^2 de valeur propre j , les seules valeurs possibles de m sont l'une des $(2j+1)$ valeurs : $-j, -j+1, \dots, j-1, j$.

1.5. Vecteurs propres de J^2 et J_z . Construction des sous-espaces invariants $\mathcal{E}^{(j)}$

Supposons que $|j m\rangle$ avec $-j \leq m < j$ est un vecteur de norme 1. Soit $|j m+1\rangle$ le vecteur de norme 1 défini par

$$J_+ |j m\rangle = c_m |j m+1\rangle. \quad (1.28)$$

En vertu de la relation (1.22), on a

$$|c_m|^2 = j(j+1) - m(m+1). \quad (1.29)$$

On convient de fixer la phase de $|j m+1\rangle$ de façon que c_m soit réel et positif. Cette convention achève de définir ce vecteur

$$J_+ |j m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j m+1\rangle. \quad (1.30)$$

En appliquant aux deux membres de cette relation l'opérateur J_- , on obtient

$$J_- |j m+1\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j m\rangle. \quad (1.31)$$

On peut appliquer l'opérateur J_+ à $|j m+1\rangle$ pour obtenir $|j m+2\rangle$, et ainsi de suite, jusqu'à obtenir le vecteur $|j j\rangle$. De même, on peut appliquer l'opérateur J_- à $|j m\rangle$ et ainsi de suite, jusqu'à obtenir le vecteur $|j -j\rangle$. Ainsi, en partant de $|j m\rangle$, on forme une suite de $(2j+1)$ vecteurs orthonormés $|j -j\rangle, |j -j+1\rangle, \dots, |j j-1\rangle, |j j\rangle$ satisfaisant les équations aux valeurs propres

$$\mathbf{J}^2 |j \mu\rangle = j(j+1) |j \mu\rangle \quad (1.32)$$

$$J_z |j \mu\rangle = \mu |j \mu\rangle \quad (1.33)$$

et dont les phases relatives ont été choisies de telle sorte qu'ils se déduisent les uns des autres par les relations

$$J_+ |j \mu\rangle = \sqrt{j(j+1) - \mu(\mu+1)} |j \mu+1\rangle \quad (1.34)$$

$$J_- |j \mu\rangle = \sqrt{j(j+1) - \mu(\mu-1)} |j \mu-1\rangle. \quad (1.35)$$

En particulier, on a

$$J_+|j j\rangle = J_-|j -j\rangle = 0. \quad (1.36)$$

Ces $(2j + 1)$ vecteurs sous-tendent un certain sous-espace $\mathcal{E}^{(j)}$. Comme les opérateurs J_+ , J_- et J_z transforment ces vecteurs les uns dans les autres, ils laissent $\mathcal{E}^{(j)}$ invariant. Il en sera de même de tout opérateur fonction des composantes de \mathbf{J} .

1.6. Représentation standard $\{J^2, J_z\}$

Les vecteurs propres de \mathbf{J}^2 correspondant à la valeur propre $j(j + 1)$ forment un certain sous-espace $\mathcal{F}^{(j)}$ de l'espace de Hilbert des solutions de l'équation de Schrödinger. La dimension de cet espace dépend du système physique considéré. Il est possible de choisir dans cet espace un système complet orthonormé $\{|\tau j j\rangle\}$ où l'indice τ représente l'ensemble des nombres quantiques permettant de distinguer les différents vecteurs $|j j\rangle$. On a donc par hypothèse

$$\langle \tau j j | \tau' j j \rangle = \delta_{\tau \tau'}. \quad (1.37)$$

A chacun de ces vecteurs, on peut associer $2j$ autres vecteurs obtenus par application répétée de J_- conformément à la procédure (1.35). On a ainsi formé un sous-espace $\mathcal{E}(\tau, j)$, muni d'une base orthonormée de $(2j + 1)$ vecteurs

$$|\tau j j\rangle, |\tau j j-1\rangle, \dots, |\tau j -j\rangle. \quad (1.38)$$

A l'aide des relations (1.34) et (1.35), il est facile de démontrer les relations importantes

$$|\tau j \pm \mu\rangle = \sqrt{\frac{(j + \mu)!}{(2j)!(j - \mu)!}} J_{\mp}^{j - \mu} |\tau j \pm j\rangle \quad (1.39)$$

$$|\tau j \pm j\rangle = \sqrt{\frac{(j + \mu)!}{(2j)!(j - \mu)!}} J_{\pm}^{j - \mu} |\tau j \pm \mu\rangle. \quad (1.40)$$

Les sous-espaces $\mathcal{E}(\tau, j)$, avec j donné et τ variable, sont mutuellement orthogonaux. Leur réunion forme le sous-espace $\mathcal{E}^{(j)}$ de la valeur propre $j(j + 1)$ de \mathbf{J}^2 .

Démonstration :

Les vecteurs de base $|\tau j \mu\rangle$ et $|\tau' j \mu'\rangle$ sont orthogonaux si $\mu \neq \mu'$ car ils correspondent à des valeurs propres différentes de J_z . Ceci est une conséquence de l'hermiticité de J_z :

$$\begin{aligned} \langle \tau j \mu | J_z - J_z | \tau' j \mu' \rangle &= 0 \\ (\mu - \mu') \langle \tau j \mu | \tau' j \mu' \rangle &= 0 \\ \text{si } \mu \neq \mu', \text{ alors on a forcément } &\langle \tau j \mu | \tau' j \mu' \rangle = 0. \end{aligned}$$

Si $\mu = \mu'$, on prouve que les vecteurs sont orthogonaux en appliquant $(j - \mu)$ fois l'opérateur J_+

$$\langle \tau j \mu | \tau' j \mu \rangle = \langle \tau j \mu + 1 | \tau' j \mu + 1 \rangle = \dots = \langle \tau j j | \tau' j j \rangle = \delta_{\tau \tau'}. \quad (1.41)$$

En effet, à partir de (1.17), on a

$$J_- J_+ |\tau j \mu\rangle = [j(j + 1) - \mu(\mu + 1)] |\tau j (\mu)\rangle. \quad (1.42)$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned} \langle \tau j \mu | \tau' j \mu \rangle &= \frac{1}{j(j + 1) - \mu(\mu + 1)} \langle \tau j \mu | J_- J_+ | \tau' j \mu \rangle \\ &= \frac{1}{j(j + 1) - \mu(\mu + 1)} \langle J_+ \tau j \mu | J_+ \tau' j \mu \rangle = \langle \tau j \mu + 1 | \tau' j \mu + 1 \rangle. \end{aligned}$$

D'autre part, tout vecteur propre de \mathbf{J}^2 correspondant à la valeur propre $j(j+1)$ est une combinaison linéaire des vecteurs $|\tau j \mu\rangle$ avec τ et μ variables et j fixe. En effet, tout vecteur $|\omega j \mu\rangle$ avec j et μ fixés est une combinaison linéaire des vecteurs de base $|\tau j \mu\rangle$: si $\mu = j$, ceci résulte de l'hypothèse de départ ; si $\mu \neq j$, on se ramène au cas précédent en appliquant $J_-^{j-\mu}$ au vecteur $|\omega j \mu\rangle$.

A partir d'un système orthonormal complet de vecteurs $|\tau j j\rangle$, on a construit les vecteurs de base d'une représentation standard $\{\mathbf{J}^2 J_z\}$ dans le sous-espace $\mathcal{E}^{(j)}$ de la valeur propre $j(j+1)$ de \mathbf{J}^2 . En répétant la même opération pour toutes les valeurs propres possibles de \mathbf{J}^2 , on construit une base standard pour l'espace de Hilbert tout entier.

L'intérêt d'une telle représentation est que les matrices des composantes de \mathbf{J} y ont une forme particulièrement simple :

$$\langle \tau j \mu | J_z | \tau' j' \mu' \rangle = \mu \delta_{\tau\tau'} \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'} \quad (1.43)$$

$$\langle \tau j \mu | J_{\pm} | \tau' j' \mu' \rangle = \sqrt{j(j+1) - \mu\mu'} \delta_{\tau\tau'} \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu' \pm 1}. \quad (1.44)$$

1.7. Applications au moment angulaire orbital

Nous allons à présent appliquer les notions générales des paragraphes ci-dessus au moment angulaire orbital. Les relations

$$J_z |j m\rangle = m |j m\rangle \quad (1.45)$$

$$\mathbf{J}^2 |j m\rangle = j(j+1) |j m\rangle \quad (1.46)$$

s'écrivent

$$L_z \psi_{LM}(\theta, \phi) = M \psi_{LM}(\theta, \phi) \quad (1.47)$$

$$L^2 \psi_{LM}(\theta, \phi) = L(L+1) \psi_{LM}(\theta, \phi) \quad (1.48)$$

avec

$$\begin{aligned} L_x &= -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y &= -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z &= -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \phi} \\ L^2 &= - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ L_{\pm} &= L_x \pm i L_y = \pm e^{\pm i \phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \end{aligned}$$

Comme

$$L_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi},$$

la dépendance en ϕ de $\psi_{LM}(\theta, \phi)$ est évidente

$$\psi_{LM}(\theta, \phi) = \Theta_{LM}(\theta) e^{iM\phi}.$$

La fonction doit avoir la même valeur en ϕ et $\phi + 2N\pi$, avec N entier, donc M doit être entier. Par conséquent, L est également entier. **Il n'y a pas de moment angulaire orbital L demi-entier.**

On se rappelle que

$$J_+ |j j\rangle = J_- |j -j\rangle = 0.$$

En appliquant

$$L_+ = e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

à

$$\psi_{LL}(\theta, \phi) = \Theta_{LL}(\theta) e^{iL\phi},$$

on voit que $\Theta_{LL}(\theta)$ doit satisfaire l'équation

$$e^{i(L+1)\phi} \left(\frac{d}{d\theta} - L \cot \theta \right) \Theta_{LL}(\theta) = 0.$$

La solution avec $M = L$ est donc de la forme

$$\psi_{LL}(\theta, \phi) = c_L \sin^L \theta e^{iL\phi}.$$

L'équation de normalisation de cette fonction d'onde s'écrit

$$c_L^* c_L \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin^{2L+1} \theta d\theta = 1.$$

En évaluant l'intégrale en θ , on trouve

$$|c_L| = \frac{\sqrt{(2L)!}}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}.$$

On se rappelle l'action des opérateurs d'échelle

$$|\tau j \pm \mu\rangle = \sqrt{\frac{(j+\mu)!}{(2j)!(j-\mu)!}} J_{\mp}^{j-\mu} |\tau j \pm j\rangle. \quad (1.49)$$

Pour obtenir les autres solutions $\psi_{LM}(\theta, \phi)$ avec $M \neq L$, on applique l'opérateur L_{\pm}

$$\psi_{LM}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(L+M)!}{(2L)!(L-M)!}} L_-^{L-M} \psi_{LL}(\theta, \phi) \quad (1.50)$$

$$= \sqrt{\frac{(L-M)!}{(2L)!(L+M)!}} L_+^{L+M} \psi_{L,-L}(\theta, \phi). \quad (1.51)$$

En utilisant les expressions explicites de L_{\pm} et $\psi_{LM}(\theta, \phi)$, on obtient

$$L_+ \Theta_{LM}(\theta) e^{iM\phi} = e^{i(M+1)\phi} \left(\frac{d}{d\theta} - M \cot \theta \right) \Theta_{LM}(\theta), \quad (1.52)$$

$$L_- \Theta_{LM}(\theta) e^{iM\phi} = -e^{i(M-1)\phi} \left(\frac{d}{d\theta} + M \cot \theta \right) \Theta_{LM}(\theta), \quad (1.53)$$

que l'on peut aussi écrire sous la forme

$$L_+ \Theta_{LM}(\theta) e^{iM\phi} = -e^{i(M+1)\phi} \sin^{1+M} \theta \frac{d}{d(\cos \theta)} \sin^{-M} \theta \Theta_{LM}(\theta),$$

$$L_- \Theta_{LM}(\theta) e^{iM\phi} = e^{i(M-1)\phi} \sin^{1-M} \theta \frac{d}{d(\cos \theta)} \sin^M \theta \Theta_{LM}(\theta).$$

En répétant n fois ces opérations, on obtient

$$(L_+)^n \Theta_{LM}(\theta) e^{iM\phi} = (-1)^n e^{i(M+n)\phi} \sin^{n+M} \theta \frac{d^n}{d(\cos \theta)^n} \sin^{-M} \theta \Theta_{LM}(\theta),$$

$$(L_-)^n \Theta_{LM}(\theta) e^{iM\phi} = e^{i(M-n)\phi} \sin^{n-M} \theta \frac{d^n}{d(\cos \theta)^n} \sin^M \theta \Theta_{LM}(\theta). \quad (1.54)$$

En substituant dans (1.52) avec $M = L$ et $n = L - M$, on obtient

$$\psi_{LM}(\theta, \phi) = c_L \sqrt{\frac{(L+M)!}{(2L)!(L-M)!}} e^{iM\phi} \sin^{-M} \theta \frac{d^{L-M}}{d(\cos \theta)^{L-M}} \sin^{2L} \theta.$$

La forme explicite de la solution pour $M = -L$ est donc

$$\psi_{L,-L}(\theta, \phi) = \frac{c_L}{(2L)!} e^{-iL\phi} \sin^L \theta \frac{d^{2L}}{d(\cos \theta)^{2L}} \sin^{2L} \theta = (-1)^L c_L \sin^L \theta e^{-iL\phi}. \quad (1.55)$$

En combinant les résultats ci-dessus (1.52–1.55), on obtient finalement

$$\psi_{LM}(\theta, \phi) = (-1)^L c_L \sqrt{\frac{(L-M)!}{(2L)!(L+M)!}} (-1)^{L+M} e^{iM\phi} \sin^M \theta \frac{d^{L+M}}{d(\cos \theta)^{L+M}} \sin^{2L} \theta. \quad (1.56)$$

Dans le cas particulier $M = 0$, on a

$$\psi_{L0}(\theta, \phi) = c_L \frac{1}{\sqrt{(2L)!}} \frac{d^L}{d(\cos \theta)^L} \sin^{2L} \theta. \quad (1.57)$$

Par définition des polynômes de Legendre, plus précisément de leur formule de Rodrigue

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n,$$

on peut écrire (1.57) sous la forme

$$\psi_{L0}(\theta, \phi) = (-1)^L c_L \frac{2^L L!}{\sqrt{(2L)!}} P_L(\cos \theta) = (-1)^L \frac{c_L}{|c_L|} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} P_L(\cos \theta), \quad (1.58)$$

où on a utilisé la valeur de $|c_L|$ découlant de la relation de normalisation

$$|c_L| = \frac{\sqrt{(2L)!}}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}.$$

Pour fixer la phase absolue des solutions, on impose habituellement que $\psi_{L0}(0, 0)$ soit réel et positif. Comme $P_L(1) = 1$ et que $|c_L|$ et $\sqrt{(2L+1)/4\pi}$ sont forcément réels et positifs, cela revient à imposer $c_L = (-1)^L |c_L|$ (on doit aussi avoir $c_L = |c_L| \times$ une phase), c-à-d

$$c_L = (-1)^L \frac{\sqrt{(2L)!}}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}.$$

En substituant $(-1)^L c_L$ dans (1.56), on obtient

$$\begin{aligned} \psi_{LM}(\theta, \phi) &= \frac{\sqrt{(2L)!}}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(L-M)!}{(2L)!(L+M)!}} (-1)^{L+M} e^{iM\phi} \sin^M \theta \frac{d^{L+M}}{d(\cos \theta)^{L+M}} \sin^{2L} \theta \\ &= \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(L-M)!}{(L+M)!}} e^{iM\phi} (-1)^M \left\{ \frac{1}{2^L L!} (1-x^2)^{M/2} \frac{d^{L+M}}{dx^{L+M}} (x^2-1)^L \right\} \end{aligned}$$

avec $x = \cos \theta$ et $M \geq 0$.

En identifiant l'expression entre accolades avec les fonctions de Legendre associés

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x),$$

on obtient l'expression plus compacte

$$\psi_{LM}(\theta, \phi) = (-1)^M \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \frac{(L-M)!}{(L+M)!} P_L^M(\cos \theta) e^{iM\phi}, \quad M \geq 0. \quad (1.59)$$

On note

$$\psi_{LM}(\theta, \phi) = Y_L^M(\theta, \phi)$$

et on l'appelle harmonique sphérique.

Comme

$$P_n^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(x), \quad \text{on a } Y_L^{-M}(\theta, \phi) = (-1)^M Y_L^{M*}(\theta, \phi)$$

Dans le cas particulier $\theta = 0$, la valeur de ϕ est indéterminée. Or $Y_k^q(\theta, \phi)$ est une fonction analytique qui ne peut prendre qu'une seule valeur en tout point de l'espace (θ, ϕ) . Il faut donc nécessairement que la fonction soit nulle pour toute valeur de ϕ , sauf dans le cas $M = 0$ où $Y_L^M(\theta, \phi)$ est indépendant de ϕ . Dans l'expression (1.59) d'une harmonique sphérique, on voit qu'il faut évaluer $P_L^0(1)$. De la définition des fonctions de Legendre associées, on voit que $P_L^0(1) = P_L(1)$ que l'on obtient immédiatement en considérant la fonction génératrice des polynômes de Legendre pour $x = 1$. En effet, comme

$$(1 - 2t + t^2)^{-1/2} = (1 - t)^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} t^k$$

on a $P_L(1) = 1$. En substituant dans la relation (1.59), on trouve que

$$Y_L^M(\theta = 0, \phi) = \delta_{M0} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}. \quad (1.60)$$

1.8. Représentation graphique des harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ avec $\ell = 0, 1, 2$ sont respectivement :

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & Y_{2,0} &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{1,0} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta & Y_{2,\pm 1} &= \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi} & Y_{2,\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned}$$

$Y_{0,0}$ ne dépend ni de θ ni de ϕ , les orbitales s sont donc à symétrie sphérique.

Dans le cas $m = 0$, les harmoniques sphériques sont réelles car $\exp(im\phi) = 1$. Dans le cas $m \neq 0$, elles sont complexes. Pour les représenter graphiquement, il est plus commode de former des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques de même ℓ et de m opposés de manière à définir une nouvelle base d'orbitales orthonormales réelles. Par exemple, pour $\ell = 1$, nous avons

$$p_z = Y_{1,0} \propto \cos \theta \quad (1.61)$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \propto \sin \theta \sin \phi \quad (1.62)$$

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) \propto \sin \theta \cos \phi \quad (1.63)$$

Les orbitales p_x , p_y et p_z sont respectivement orientées suivant les directions Ox , Oy , et Oz . Leurs surfaces nodales (lieux des points où ces orbitales s'annulent) sont des plans, respectivement Oyz , Oxz et Oxy , perpendiculaires aux directions Ox , Oy et Oz . D'une manière plus générale, le nombre de plans nodaux est égal à ℓ . Le nombre de ces plans passant par l'axe OZ est égal à $|m|$.

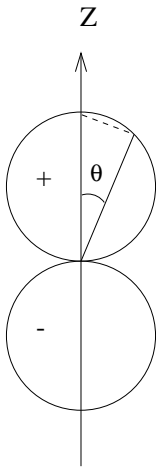


FIG. 1.1 – Schéma de l'harmonique sphérique $Y_{10}(\theta, \phi)$. L'angle θ est repéré par rapport à l'axe OZ . On porte sur chaque segment de droite repéré par les angles θ et ϕ la longueur correspondant à $|Y_{10}(\theta, \phi)|$. Le signe de la fonction est indiqué dans chaque lobe. $Y_{10}(\theta, \phi)$ ne dépend en fait pas de ϕ , il est donc invariant sous rotation autour de l'axe OZ .

Annexe 1 : Rappels sur les polynômes de Legendre

Interprétation physique. Fonction génératrice

On considère une charge électrique q en un point $z = a$ qui n'est pas l'origine du système de coordonnées. Le potentiel électrique dû à cette charge est donné par

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r_1}$$

où r_1 est la distance entre la position de la charge et le point où l'on mesure le potentiel.

Le potentiel est indépendant de ϕ à cause de la symétrie de rotation autour de l'axe OZ . Son expression en fonction des coordonnées r et θ est donnée par

$$\varphi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} (r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta)^{-1/2}.$$

Pour un point r tel que

$$r^2 > |a^2 - 2ar \cos \theta|,$$

on peut écrire le potentiel à l'aide du développement binomial de $(r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta)^{-1/2}$ comme

$$\varphi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \left(\frac{a}{r}\right)^n$$

Les fonctions $P_n(\cos \theta)$ sont appelées polynômes de Legendre. Elles sont définies par la fonction génératrice

$$g(t, x) = (1 - 2xt + t^2)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)t^n, \quad |t| < 1. \quad (1.64)$$

La série converge si $|t| < 1$. Dans le cas $|t| = 1$, elle converge si $|x| = 1$.

Cette expression apparaît aussi souvent en physique atomique sous la forme

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r_>} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^n P_n(\cos \theta),$$

avec $r_>$ le plus grand de r_1 et r_2 , $r_<$ le plus petit de r_1 et r_2 et θ est l'angle entre \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 .

La fonction génératrice permet de démontrer de nombreuses propriétés utiles des polynômes de Legendre. Elle permet entre autres de transformer des intégrales (c-à-d des problèmes d'analyse) incluant des polynômes de Legendre en problèmes algébriques, plus faciles à résoudre.

Valeurs explicites des polynômes de Legendre

En utilisant le développement binomial

$$(1 - 2xt + t^2)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2} (2xt - t^2)^n,$$

et en identifiant les coefficients des termes en t^0 , t et t^2 respectivement, on obtient

$$P_0(x) = 1, \quad (1.65)$$

$$P_1(x) = x, \quad (1.66)$$

$$P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}. \quad (1.67)$$

D'une manière générale, on trouve que

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{(2n-2k)!}{2^n k!(n-k)!(n-2k)!} x^{n-2k}. \quad (1.68)$$

Relation de Rodrigue

On peut réécrire la somme (1.68) sous la forme

$$\begin{aligned} P_n(x) &= \sum_{k=0}^{[n/2]} (-1)^k \frac{1}{2^n k!(n-k)!} \left(\frac{d}{dx}\right)^n x^{2n-2k} \\ &= \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx}\right)^n \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k n!}{k!(n-k)!} x^{2n-2k} \end{aligned}$$

La somme étant le développement binomial de $(x^2 - 1)^n$, l'expression ci-dessus se simplifie en

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx}\right)^n (x^2 - 1)^n. \quad (1.69)$$

L'équation (1.69) porte le nom de relation de Rodrigue. Elle permet de dériver de nombreuses propriétés des polynômes de Legendre.

Relations de récurrence

En dérivant par rapport à t la fonction génératrice $g(t, x)$ (1.64), on démontre la relation de récurrence des polynômes de Legendre

$$(2n+1)xP_n(x) = (n+1)P_{n+1}(x) + nP_{n-1}(x), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.70)$$

Il est beaucoup plus efficace d'évaluer les polynômes de Legendre à l'aide des relations de récurrence, en partant des valeurs initiales (1.65) et (1.66) plutôt que d'utiliser l'expression explicite (1.68).

Equation différentielle

En dérivant par rapport à x la fonction génératrice $g(t, x)$ (1.64) ainsi que la relation de récurrence (1.70) et en les combinant judicieusement, on démontre que les polynômes de Legendre sont solutions de l'équation différentielle

$$(1-x^2)P_n''(x) - 2xP_n'(x) + n(n+1)P_n(x) = 0. \quad (1.71)$$

Parité des polynômes de Legendre

Il est évident que $g(t, x) = g(-t, -x)$. Ceci implique

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)t^n = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(-x)(-t)^n$$

et donc

$$P_n(-x) = (-1)^n P_n(x).$$

La parité du polynôme $P_n(x)$ est donc égale à la parité de n . **Cette propriété joue un rôle fondamental en mécanique quantique en établissant le lien entre moment angulaire et parité.**

Orthogonalité On peut réécrire l'équation différentielle (1.71) sous la forme

$$\frac{d}{dx} [(1-x^2)P_n'(x)] + n(n+1)P_n(x) = 0.$$

En multipliant cette expression par $P_m(x)$, en soustrayant la même équation dans laquelle on a échangé m et n , et en intégrant sur l'intervalle de -1 à $+1$, on trouve que

$$\int_{-1}^1 P_n(x)P_m(x)dx = 0 \quad \text{si } m \neq n.$$

Dans le cas $m = n$, on peut évaluer l'intégrale explicitement en utilisant la fonction génératrice. On obtient

$$\int_{-1}^1 [P_n(x)]^2 dx = \frac{2}{2n+1}. \quad (1.72)$$

Les polynômes de Legendre sont orthogonaux mais pas normalisés. Leur norme est donnée par l'expression (1.72). Les polynômes de Legendre sont donc les polynômes orthogonaux sur l'intervalle $[-1, +1]$ de fonction de poids 1.

Les polynômes orthogonaux constituent des outils puissants pour la résolution numérique de nombreux problèmes, fréquemment appliqués en ingénierie et en sciences. On peut citer entre autres les techniques de quadrature (intégration numérique), les méthodes d'approximation de fonctions et de résolution d'équations différentielles (développement sur une base, méthodes de grille).

Annexe 2 : Fonctions associées de Legendre

On définit les fonctions associées de Legendre par la relation

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x). \quad (1.73)$$

Il est évident que

$$P_n^0(x) = P_n(x).$$

On peut étendre la définition des fonctions associées de Legendre aux valeurs négatives de m en utilisant la formule de Rodrigue (1.69) des polynômes de Legendre :

$$P_n^m(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m} (x^2 - 1)^n.$$

En appliquant la formule de dérivation de Leibnitz

$$\frac{d^n}{dx^n} [A(x)B(x)] = \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} \frac{d^{n-s}}{dx^{n-s}} A(x) \frac{d^s}{dx^s} B(x), \quad \binom{n}{s} = \frac{n!}{(n-s)! s!},$$

on démontre que

$$P_n^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(x). \quad (1.74)$$

1. Parité

Il est facile de voir que

$$P_n^m(-x) = (-1)^{n+m} P_n^m(x), \quad (1.75)$$

le facteur $(-1)^n$ provenant de la parité de $P_n(x)$ et le facteur $(-1)^m$ des dérivations par rapport à x .

2. Relations de récurrence

Les fonctions associées de Legendre étant caractérisées par deux indices, elles satisfont de nombreuses relations de récurrence, qui peuvent être démontrées en utilisant la fonction génératrice (1.64), les relations de récurrence des polynômes de Legendre, etc. A titre d'exemple, on peut citer

$$(2n+1)xP_n^m(x) = (n+m)P_{n-1}^m(x) + (n-m+1)P_{n+1}^m(x).$$

3. Orthogonalité

Les relations d'orthogonalité des fonctions associées de Legendre peuvent se démontrer à partir de leur définition et de l'équation différentielle des polynômes de Legendre. Une méthode plus élégante consiste à utiliser les propriétés des harmoniques sphériques qui sont par construction orthonormales. On démontre que

$$\int_{-1}^1 P_p^m(x) P_q^m(x) dx = \frac{2}{2q+1} \frac{(q+m)!}{(q-m)!} \delta_{p,q}$$

ainsi que

$$\int_{-1}^1 P_n^m(x) P_n^k(x) (1-x^2)^{-1} dx = \frac{(n+m)!}{m(n-m)!} \delta_{m,k}$$

qui est beaucoup moins utilisé. En effet, dans des situations physiques, l'orthogonalité en φ fixe habituellement la valeur de m , conduisant à appliquer la première relation d'orthogonalité.