Classe inversée VII : Composition de moments cinétiques

1 Couplage entre deux moments cinétiques

On considère un électron (avec spin) dans un potentiel central (par exemple dans le potentiel coulombien d'un noyau). On note H_0 la partie orbitale de l'hamiltonien (énergie cinétique et potentielle), $\{|\ell, m_\ell\rangle\}$ la base de diagonalisation du moment cinétique orbital dans l'espace vectoriel des fonctions d'onde. On note $\{|s, m_s\rangle\}$ la base de diagonalisation du spin.

On s'intéresse maintenant à l'hamiltonien total, qui inclut l'interaction magnétique entre les moments magnétiques orbital et de spin. On suppose que celui-ci s'écrit

$$H = H_0 + \frac{\alpha}{\hbar^2}\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}.$$

On appelle le terme additionnel l'hamiltonien d'interaction spin-orbite, H_{SO}.

1.1 Base de l'espace produit tensoriel

Explicitez la base canonique de l'espace produit des degrés de liberté orbitaux et de spin.

1.2 Opérateurs échelle

Montrez que

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = L_z S_z + \frac{1}{2}\left(L_+ S_- + L_- S_+\right).$$

H est-il encore diagonal dans la base canonique ? Concluez.

1.3 Relation de commutation

Calculez le commutateur de H avec L_z, $\mathbf{L}^2$, S_z et $\mathbf{S}^2$, respectivement. Parmi celles-ci, quelles deux observables ne sont donc pas conservées en présence du couplage spin-orbite ?

1.4 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ est-il un moment cinétique ?

1.5 Relations utiles

Démontrez

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

$$\left[\mathbf{J}^2, \mathbf{L}\right] = -\left[\mathbf{J}^2, \mathbf{S}\right] = 2i\hbar\,\mathbf{L}\times\mathbf{S}$$

1.6 Conservation de $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$

Est-ce que J_z, $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{S}^2$ commutent tous entre eux et avec H ? Concluez.

2 Premier exemple : couplage spin-orbite dans une orbitale p

Pour préciser les idées, considérons un électron avec spin dans la première orbitale de moment cinétique non-trivial, donc l'onde p, avec $\ell = 1$.

2.1 Base canonique

Donnez la dimension de l'espace des états de l'électron et explicitez-en la base canonique.

2.2 Un premier vecteur propre

Montrez que $|\ell = 1, m_\ell = 1\rangle \otimes |s = 1/2, m_s = +1/2\rangle$ est un vecteur propre de J_z et $\mathbf{J}^2$. Donnez les deux valeurs propres associées. Justifiez la notation suivante de ce vecteur

$$|j = 3/2, m_j = 3/2\rangle.$$

On choisit ici la couleur bleue pour indiquer qu'il s'agit de valeurs propres de $\mathbf{J}$.

2.3 Trois autres vecteurs propres

Expliquez comment le fait d'appliquer successivement J_- permet d'obtenir trois autres vecteurs propres $|3/2, 1/2\rangle$, $|3/2, -1/2\rangle$ et $|3/2, -3/2\rangle$. Calculez-les explicitement en fonction des vecteurs de la base canonique. Justifiez qu'ils sont orthogonaux deux à deux.

2.4 Et on complète la base

Pour l'instant on n'a que quatre vecteurs propres. Donnez un vecteur engendré par les mêmes vecteurs de la base canonique que $|j = 3/2, m_j = 1/2\rangle$ mais qui en est orthogonal. Justifiez la notation $|j = 1/2, m_j = +1/2\rangle$ pour ce vecteur. Définissez enfin le vecteur $|j = 1/2, m_j = -1/2\rangle$.

2.5 Forme diagonale de l'hamiltonien

Donnez les valeurs et vecteurs propres de H_{SO}.

3 Second exemple : état de spin de deux électrons dans un même état orbital

Considérons maintenant deux électrons avec spin dans une même orbitale s. Oublions pour l'instant les conséquences du théorème *spin-statistique* pour ces deux électrons. Considérons cependant que les moments magnétiques de ces deux électrons donnent également lieu à une énergie d'interaction magnétique, qui sera donc de la forme $H_{SS} = \frac{\beta}{\hbar^2}\,\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$.

3.1 Base propre

Déroulez le raisonnement effectué dans la section 2 pour trouver une base propre du nouvel hamiltonien total. Pouvez-vous donner un nom à ces quatre vecteurs? Expliquez les quantités conservées et celles qui ne le sont pas.

3.2 Lien avec le théorème spin-statistique

Supposons que les deux électrons sont dans la même orbitale s. Quelle contrainte le théorème spin-statistique exerce-t-il sur les états de spin possibles des deux électrons ? Et s'ils étaient dans une orbitale p ?

Solutions

Couplage entre deux moments cinétiques

Notons pour commencer que tout ce que nous allons développer pour la composition des deux moments cinétiques $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ se transpose en réalité à n'importe quel couple de moments cinétiques $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$. Ici le choix de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ permet de simplifier les notations ainsi que de donner un exemple concret.

L'espace des états est un produit tensoriel des degrés de liberté orbitaux et de spin ; la base canonique s'écrit

$$|\ell, m_\ell\rangle \otimes |s, m_s\rangle$$

avec $m_\ell = -\ell, -\ell+1, ..., +\ell$ et $m_s = -s, ..., +s$.

Si ℓ et s sont fixes (comme ce sera le cas par la suite) et $s = 1/2$, on pourra noter cette base de manière plus condensée

$$|m_\ell, \pm\rangle,$$

en ne reportant que les projections dans la direction Oz. Dans ce cas l'espace est de dimension $2 \times (2\ell + 1)$.

$$\begin{aligned}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} &= L_z S_z + L_x S_x + L_y S_y \\ &= L_z S_z + \frac{1}{2}\left(L_+ S_- + L_- S_+\right),\end{aligned}$$

si on remplace $J_\pm = J_x \pm i J_y$ pour chacun des deux moments cinétiques.

On a $H = H_0 + H_{SO}$. H_0 commute évidemment avec ces quatre opérateurs; reste la commutation avec H_{SO}.

$$[L_z, H_{SO}] = \frac{\alpha}{\hbar^2}\left[L_z, L_z S_z + L_x S_x + L_y S_y\right]$$

$$= \frac{\alpha}{\hbar^2}\left(\left[L_z, L_x\right] S_x + \left[L_z, L_y\right] S_y\right) = i\frac{\alpha}{\hbar^2}\hbar(L_y S_x - L_x S_y) \neq 0$$

$$[S_z, H_{SO}] = \frac{\alpha}{\hbar^2}\left[S_z, L_z S_z + L_x S_x + L_y S_y\right]$$

$$= \frac{\alpha}{\hbar^2}\left(\left[S_z, S_x\right] L_x + \left[S_z, S_y\right] L_y\right) = i\frac{\alpha}{\hbar^2}\hbar(L_x S_y - L_y S_x) = -\left[L_z, H_{SO}\right]$$

$$\left[\mathbf{L}^2, H_{SO}\right] = \frac{\alpha}{\hbar^2}\left[\mathbf{L}^2, L_z S_z + L_x S_x + L_y S_y\right] = 0$$

car on a vu que $\mathbf{L}^2$ commutait avec chacune des composantes de $\mathbf{L}$. De même, $\left[\mathbf{S}^2, H_{SO}\right] = 0$.

Les observables L_z et S_z ne sont donc plus des constantes du mouvement en présence de H_{SO} (alors que $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{S}^2$ le restent). Concrètement, la valeur moyenne du spin $\langle S_z \rangle$ varie dans le temps en présence du couplage spin-orbite. La base canonique définie ci-dessus n'est donc plus une base diagonale de H. Il faudra en trouver une autre...

$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ est un moment cinétique si et seulement si $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$ et permutations circulaires.

$[J_x, J_y] = [L_x + S_x, L_y + S_y] = [L_x, L_y] + [S_x, S_y]$ car n'importe quel opérateur orbital commute avec n'importe quel opérateur de spin.

Donc $[J_x, J_y] = i\hbar L_z + i\hbar S_z = i\hbar J_z$. Donc c'est bien un moment cinétique.

On a $\left[\mathbf{J}^2, L_z\right] = \left[\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2(L_zS_z + L_xS_x + L_yS_y), L_z\right]$
$= 2([L_x, L_z]\, S_x + [L_y, L_z]\, S_y) = 2i\hbar(L_xS_y - L_yS_x)$ et permutations circulaires, ce qui donne bien le produit vectoriel énoncé.

On a $[J_z, H_{SO}] = [L_z, H_{SO}] + [S_z, H_{SO}] = 0$. Alors que $\langle S_z \rangle$ et $\langle L_z \rangle$ ne sont pas conservés sérpaément, leur somme est une constante du mouvement. Comme L_z et S_z commutaient déjà avec tous les autres opérateurs sauf H, leur somme commute donc avec tous (y compris H). On peut démontrer de la même manière que J_x et J_y commutent avec H_{SO} et donc avec H. Donc $\mathbf{J}^2$ commute également avec H.

$\mathbf{J}$ étant un moment cinétique, J_z et $\mathbf{J}^2$ commutent de toute manière.

En développant $\mathbf{J}^2$ on voit que ce opérateur commute aussi avec $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{S}^2$.

Conclusion : là où avant le couplage spin-orbite L_z, $\mathbf{L}^2$, S_z et $\mathbf{S}^2$ étaient les bons nombres quantiques, ils ne sont plus en présence de H_{SO}. A leur place, il y a quatre autres : J_z, $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{L}^2$ et $\mathbf{S}^2$.

Premier exemple : couplage spin-orbite dans une orbitale p

La dimension est $(2\ell + 1)(2s + 1) = 3 \times 2 = 6$ On pourra noter les éléments de cette base (canonique)

$$|m_\ell, \pm\rangle.$$

$J_z|1,+\rangle = (L_z + S_z)|1,+\rangle = (1+1/2)|1,+\rangle$

$\mathbf{J}^2|1,+\rangle = (\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_zS_z + L_+S_- + L_-S_+)|1,+\rangle$
$= \hbar^2(2 + 3/4 + 2\times 1 \times (1/2) + 0 + 0)|1,+\rangle = \hbar^2 \frac{15}{4}|1,+\rangle$
$= \hbar^2 \left(\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)\right)|1,+\rangle$

Donc on pourra noter $|1,+\rangle = |j = 3/2, m_j = 3/2\rangle$ où la couleur bleue signifie qu'on note les nombres quantiques propres de $(\mathbf{J}^2, J_z)$.

$J_-|3/2,3/2\rangle = \hbar\sqrt{3}\,|3/2,1/2\rangle$
$= (L_- + S_-)\,|1,+\rangle$
$= \hbar\sqrt{2}\,|0,+\rangle + \hbar\,|1,-\rangle$
D'où

$$|3/2,1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\,|0,+\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|1,-\rangle$$

Ce vecteur est d'ailleurs normé.

Pour la suite il sera plus rapide de constater que $|-1,-\rangle = |3/2,-3/2\rangle$ (raisonnement comme à la question précédente). Ensuite on pourra lui appliquer J_+ pour trouver l'expression de

$$|3/2,-1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\,|0,-\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|-1,+\rangle$$

Ces quatre vecteurs (bleus) sont clairement orthogonaux entre eux, car chacun est engendré par des vecteurs de la base canonique tous distincts.

Le sous-espace engendré par $(|0,+\rangle, |1,-\rangle)$ est de dimension 2 mais pour l'instant on n'a trouvé qu'un vecteur propre de J_z et $\mathbf{J}^2$ dans ce sous-espace : $|3/2,1/2\rangle$. Essayons un vecteur orthogonal à $|3/2,1/2\rangle$ dans ce sous-espace. Le vecteur

$$\sqrt{\frac{1}{3}}\,|0,+\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|1,-\rangle$$

convient évidemment (et il est normé).

Calculons
$J_z\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\,|0,+\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|1,-\rangle\right)$
$= \sqrt{\frac{1}{3}}\,\hbar(0+1/2)\,|0,+\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\hbar(1-1/2)\,|1,-\rangle$
$= \frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\,|0,+\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|1,-\rangle\right)$

C'est donc un vecteur propre de J_z, de valeur propre $\hbar/2$, comme $|3/2, 1/2\rangle$.

Calculons alors
$\mathbf{J}^2 \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\, |0, +\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -\rangle \right) = (\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+) \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\, |0, +\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -\rangle \right)$
$= \hbar^2 \sqrt{\frac{1}{3}} \left((11/4)\, |0, +\rangle + \sqrt{2}\, |1, -\rangle \right) - \hbar^2 \sqrt{\frac{2}{3}} \left((7/4)\, |1, -\rangle + \sqrt{2}\, |0, +\rangle \right)$
$= \hbar^2 \frac{3}{4} \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\, |0, +\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -\rangle \right)$
C'est donc un vecteur propre de $\mathbf{J}^2$, de $j = 1/2$.
On note donc ce vecteur

$$|1/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}\, |0, +\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -\rangle$$

En appliquant J_-, on construit finalement $|1/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |0, -\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\, | - 1, +\rangle$

$H_{SO} = \frac{\alpha}{2\hbar^2} 2 \left(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 \right)$
$= \frac{\alpha}{2\hbar^2} 2 \left(\mathbf{J}^2 - \frac{11}{4} \hbar^2 \mathbb{I} \right)$
Les vecteurs propres de H_{SO} sont les vecteurs "bleus".
Les valeurs propres de $\mathbf{J}^2/\hbar^2$ sont $3/2 \times 5/2 = 15/4$ (dégénérée 4 fois) et $1/2 \times 3/2 = 3/4$ (dégénérée 2 fois).
Les vecteurs propres de H_{SO} sont donc aussi les vecteurs bleus. Les deux valeurs propres de H_{SO} sont $\alpha/2$ et $-\alpha$ (4 et 2 fois dégénérées respectivement).

Etat de spin de deux électrons dans un même état orbital

L'espace des états est de dimension $2 \times 2 = 4$. Les vecteurs de la base canonique s'écrivent sous la forme $|\pm, \pm\rangle$.
On peut commencer par $|+, +\rangle$. Il est vecteur propre de J_z, de valeur propre $+\hbar$ (donc $m = +1$). Il est vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ de valeur propre $\hbar^2(2 \times (3/4) + 2 \times (1/2)^2) = 2\hbar^2$. Donc $j = 1$. C'est donc un vecteur qu'on notera $|1, 1\rangle$.
De la même manière $|-, -\rangle = |1, -1\rangle$.

Appliquons alors J_- à $|1, 1\rangle$.

$J_- |1, 1\rangle = \hbar\sqrt{2} |1, 0\rangle$
$= (S_{1,-} + S_{2,-}) |+, +\rangle = \hbar(|-, +\rangle + |+, -\rangle)$
Donc

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|-, +\rangle + |+, -\rangle \right)$$

Finalement, on cherche un autre vecteur engendré par $|-,+\rangle$ et $|+,-\rangle)$, qui soit normé et orthogonal à $|1,0\rangle$.

C'est bien sûr le vecteur $\frac{1}{\sqrt{2}}(|-,+\rangle - |+,-\rangle)$.

On voit qu'il est vecteur propre de J_z, de valeur propre 0, ainsi que de $\mathbf{J}^2$, de valeur propre 0 aussi. On le note donc

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-,+\rangle - |+,-\rangle).$$

Ces quatre vecteurs sont l'état de spin singulet pour le dernier et les trois états triplets pour les autres de l'état de spin de deux électrons dans le même état orbital.

$\mathbf{J}^2$ a donc pour valeurs propres $2\hbar^2$ (3 fois) et 0 (1 fois). L'hamiltonien H_{SS} a donc pour valeurs propres $\frac{\beta}{2}(2 \times \frac{3}{4} - 2) = -\frac{1}{4}\beta$ (3 fois) et $\frac{\beta}{2}(2 \times \frac{3}{4} - 0) = \frac{3}{4}\beta$ (1 fois).

Le théorème spin-statistique avait déjà imposé l'état singulet cmme le seul possible des deux spins dans cette orbitale. On voit que cet état est également vecteur propre de l'interaction dipolaire entre spins. S'ils étaient dans un état orbital impair, l'état de spin serait nécessairement de type triplet, donc aussi un vecteur propre de l'interaction dipolaire entre spins.