

Résumé du cours de mécanique quantique : séance 6

Clément Mazzocchi
d'après le cours donné par Éric Cances
École des Ponts ParisTech

2023-2024

Table des matières

1 Étude de particules quantiques	1
1.1 Particule sans spin	1
1.2 Système de deux particules discernables	2
1.3 Système de deux particules indiscernables	2
2 Tableau périodique	3

Ce dernier résumé vient clore le cours de mécanique quantique. On résume les différentes configurations de particules étudiées : la particule sans spin, le cas de deux particules discernables sans spin, et on termine en introduisant les systèmes de deux particules indiscernables. Enfin, la construction du tableau de Mendeliev est abordée.

1 Étude de particules quantiques

1.1 Particule sans spin

On considère dans cette première section une particule sans spin de masse m évoluant dans un potentiel extérieur V .

L'espace d'états associé est

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$$

en représentation position.

On rappelle aussi l'observable associée à l'énergie de la particule, l'hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{x}).$$

Les états liés sont solution de

$$\begin{cases} \hat{H}\psi = E\psi \\ \|\psi\| = 1 \end{cases} \iff \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \\ \int_{\mathbb{R}^3} \underbrace{|\psi(\mathbf{x})|^2}_{\text{probabilité d'observer la particule au point } \mathbf{x}} d\mathbf{x} = 1 \end{cases}$$

D'après les postulats de la mécanique quantique, le résultat d'une mesure de l'énergie de la particule est un point de $\sigma(\hat{H})$, le spectre de l'hamiltonien.

Exemple 1 (Particule libre). $V = 0$

$$\sigma(\hat{H}) = \mathbb{R}_+$$

Tous les niveaux d'énergie sont des états de diffusion.

Exemple 2 (Oscillateur harmonique). $V(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}k|\mathbf{x}|^2$

$$\sigma(\hat{H}) = \left(\mathbb{N} + \frac{\overbrace{3}^{\text{en dimension 3}}}{2} \right) \hbar\omega, \omega = \sqrt{\frac{\hbar}{m}}$$

Tous les niveaux d'énergie sont des états liés. L'état fondamental $\frac{3}{2}\hbar\omega$ est strictement positif. Les états suivants sont les états excités.

Exemple 3 (Atome d'hydrogène). $V(\mathbf{x}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}|}$

$$\sigma(\hat{H}) = \left\{ -\frac{E_{Ryd}}{n^2}, n \in \mathbb{N}^* \right\} \cup \mathbb{R}_+$$

La partie discrète du spectre correspond aux états liés. L'état fondamental est $-E_{Ryd}$. Les états suivants sont les états excités. Enfin, la partie continue du spectre correspond aux états de diffusion.

1.2 Système de deux particules discernables

On considère deux particules quantiques sans spin discernables, c'est-à-dire de natures différentes.

Si les espaces d'états de la première particule et de la deuxième particule sont respectivement $\mathcal{H}_1 = L^2(\mathbb{R}_{\mathbf{x}_1}^3, \mathbb{C})$ et $\mathcal{H}_2 = L^2(\mathbb{R}_{\mathbf{x}_2}^3, \mathbb{C})$, alors l'espace d'états du système composé des deux particules est

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \equiv L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3, \mathbb{C})$$

en représentation position.

L'hamiltonien prend alors la forme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}_2} + V(\mathbf{x}_1) + V(\mathbf{x}_2) + W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

Les états liés vérifient

$$\begin{cases} \hat{H}\psi = E\psi \\ \|\psi\| = 1 \end{cases} \iff \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}_1}\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}_2}\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + (V(\mathbf{x}_1) + V(\mathbf{x}_2) + W(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2))\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = E\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \underbrace{|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2}_{\text{probabilité d'obtenir la particule 1 au point } \mathbf{x}_1 \text{ et la particule 2 au point } \mathbf{x}_2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 1 \end{cases}$$

Remarque. Pour une particule de spin $s \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$, l'espace d'états devient

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^{2s+1})$$

Exemple 4. Dans le cas de l'électron, $s = \frac{1}{2}$ et $\psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{x}, \uparrow) \\ \psi(\mathbf{x}, \downarrow) \end{pmatrix}$.

$|\psi(\mathbf{x}, \uparrow)|^2$ est alors la densité de probabilité d'observer l'électron au point \mathbf{x} avec un spin up.

1.3 Système de deux particules indiscernables

On s'intéresse à présent au cas de deux particules de même nature, et donc indiscernables. Plus précisément, on se concentre sur deux catégories fondamentales de particules :

— Les bosons : particules de spin entier ($s \in \mathbb{N}$).

Exemple. Les bosons d'interaction.

— Les fermions : particules de spin demi-entier ($s \in \mathbb{N} + \frac{1}{2}$).

Exemple. Les électrons.

Si \mathcal{H}_1 désigne l'espace d'états à une particule, l'espace d'états du système de deux particules est donné par :

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1 \underbrace{\vee}_{\text{produit tensoriel symétrisé}} \mathcal{H}_1$$

si les particules sont des bosons.

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1 \underbrace{\wedge}_{\text{produit tensoriel antisymétrisé}} \mathcal{H}_1$$

si les particules sont des fermions.

Pour simplifier la présentation, on oublie de noter les variables de spin. Dans ce cas, $\mathcal{H}_1 = L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ et on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 &\equiv L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \\ \mathcal{H}_1 \vee \mathcal{H}_1 &= \{\psi \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \mid \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\} \\ \mathcal{H}_1 \wedge \mathcal{H}_1 &= \{\psi \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \mid \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = -\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\} \end{aligned}$$

Remarque. On peut toujours décomposer un état sous la forme

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \underbrace{\frac{\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)}{2}}_{\in \mathcal{H}_1 \vee \mathcal{H}_1} + \underbrace{\frac{\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)}{2}}_{\in \mathcal{H}_1 \wedge \mathcal{H}_1}.$$

La densité de particules au points $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ est donnée par

$$g(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 + \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}_1 = 2 \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2$$

que les particules soient des bosons ou des fermions.

2 Tableau périodique

La construction du tableau périodique de Mendeliev prend appui sur l'hamiltonien hydrogéoïde

$$\hat{h}_Z = -\frac{\hbar^2}{2 \underbrace{m_e}_{\text{masse de l'électron}}} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}|}$$

où $Z \in \mathbb{N}^*$ est le numéro atomique de l'élément considéré.

Les états liés de \hat{h}_Z sont des niveaux d'énergie quantifiés de la forme

$$E_n = -\frac{Z^2 E_{\text{Ryd}}}{n^2}$$

On peut alors écrire tout état en le définissant par trois paramètres n , l et m :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi).$$

Le deuxième facteur est l'harmonique sphérique.

Les entiers n , l et m vérifient les relations suivantes :

$$\begin{cases} n \in \mathbb{N}^* \\ 0 \leq l \leq n-1 \\ -l \leq m \leq l \end{cases}$$

Ces nombres décrivent les orbitales électroniques de l'élément considéré. Voici le remplissage des premières couches électroniques :

$n = 1$	$l = 0$	couche 1s (2 places)
$n = 2$	$l = 0$	couche 2s (2 places)
	$l = 1$	couche 2p (6 places)
$n = 2$	$l = 0$	couche 3s (2 places)
	$l = 1$	couche 3p (6 places)
	$l = 2$	couche 3d (10 places)

Chaque ligne du tableau périodique correspond à un entier n . Ainsi la première ligne comporte 2 places (H et He), la deuxième ligne comporte 8 places (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne), la troisième ligne 18 places et ainsi de suite.