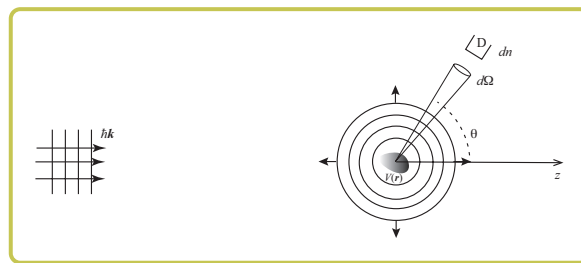


MÉCANIQUE QUANTIQUE III

PHQ 635



Claude Bourbonnais

Département de physique
Faculté des sciences
Université de Sherbrooke

28 novembre 2020

Table des matières

1 Spin de l'électron	5
1.1 Manifestations expérimentales	5
1.1.1 Structure fine du spectre atomique	5
1.1.2 Effet Zeeman anomal	7
1.1.3 l'hypothèse du spin	9
1.2 Spin de l'électron : équation de Dirac	11
1.2.1 Particule dans un champ magnétique et limite faiblement relativiste	12
1.2.2 Atome d'hydrogène et hamiltonien de structure fine	13
1.3 Spineurs	16
1.3.1 Vecteurs d'état et opérateurs	16
1.3.2 Mesure	20
2 Composition du moment cinétique	23
2.1 Addition de deux spins $\frac{1}{2}$	23
2.2 Addition de deux moments cinétiques	27
2.3 Coefficients de Clebsch-Gordan	34
2.4 Théorème de Wigner-Eckart	35
2.4.1 Opérateurs scalaires	35
2.4.2 Opérateurs vectoriels	36
2.4.3 Théorème de projection	37
3 Méthodes d'approximation en mécanique quantique	39
3.1 Théorie des perturbations stationnaires	39
3.1.1 Cas dégénéré	42
3.1.2 Cas quasi-dégénéré	44
3.1.3 Hamiltonien de structure fine	48
3.2 Méthode des variations	54
3.2.1 État fondamental de l'atome d'Hélium	56
4 Particules identiques	59
4.1 Indiscernabilité et dégénérescence d'échange	59
4.1.1 Cas de deux particules identiques	59
4.1.2 Cas à $n > 2$ particules	62
5 Molécules	67
5.0.1 Molécules et liaison chimique	67
6 Théorie des perturbations dépendantes du temps	75
6.1 Mise en contexte	75
6.2 Opérateur d'évolution et approche itérative à la série de perturbation	76

Table des matières

6.2.1	Perturbation constante	79
6.2.2	Perturbations oscillantes	80
6.2.3	Règle d'or de Fermi	81
6.3	Effet photoélectrique	83
7	Introduction à la théorie de la diffusion	87
7.1	Section efficace de diffusion	87
7.2	Approximation de Born	89
7.3	Méthodes des déphasages	91

1

Spin de l'électron

Dans ce chapitre, nous aborderons le problème du spin de l'électron en tant que moment magnétique ultime de la matière. Nous retracerons brièvement les principales percées sur le plan historique qui ont mené au concept de spin et comment ce dernier s'est implanté à l'intérieur de la nouvelle théorie des quantas façonnée au tournant du premier quart du vingtième siècle. Nous allons ensuite montrer comment le spin peut émerger dans le cadre de la théorie quantique relativiste telle qu'élaborée par Paul Dirac. On procèdera alors à la mise en forme de l'hamiltonien dit de structure fine pour l'atome d'hydrogène. Ce dernier apporte à la solution de Schrödinger les premières corrections relativistes impliquant les degrés de liberté de spin et d'orbite de l'électron. L'hamiltonien de structure fine est à la base des doublets caractéristiques dans les spectres atomiques. Finalement, on procèdera à la dérivation des prévisions physiques pour des fonctions d'onde sous forme de spineurs de Pauli décrivant des particules avec spin dans la limite non relativiste.

1.1 Manifestations expérimentales

1.1.1 Structure fine du spectre atomique

Parmi les observations expérimentales mettant en défaut la vieille théorie des quantas élaborée par N. Bohr en 1912 figurait la structure de certains spectres atomiques. Les spectres de radiation émise suite aux transitions entre deux niveaux de couches électroniques pour des atomes tels que le sodium, l'hydrogène, ... faisaient apparaître non pas une raie spectrale, mais deux par transition admise par la vieille théorie des quantas de Bohr-Sommerfeld. Si on prend le cas de l'hydrogène, par exemple, on connaît la prédiction de la théorie de Bohr pour les fréquences de transition entre les niveaux n et n' :

$$\nu_{n,n'} = \frac{E_I}{h} \left| \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right|, \quad (1.1)$$

où $E_I = 13.6$ eV et h est la constante de Planck. Bien que la théorie soit en accord avec l'expérience lorsqu'on se limite à une précision de mesure bien inférieure à 10^{-4} , il en demeure pas moins que vers la fin du 19^e siècle, les travaux de A. Michelson¹ faisaient déjà état de l'élargissement de certaines raies spectrales suggérant l'existence de doublets pour l'hydrogène (fig. 1.1). Des mesures précises pour la série de Lyman ($n' \rightarrow n : 2 \rightarrow 1$) montrent qu'il y a bien formation d'un doublet de la raie d'émission (fig. 1.2). Par rapport à la théorie de Bohr, le niveau $n = 1$ est décalé vers le bas, alors que les transitions au nombre de deux² caractérisent l'émission (ou l'absorption) à partir du premier niveau excité ($n = 2$) vers le niveau fondamental. Ainsi la transition de

1. A. Michelson, Phil. Mag. **31**, 338 (1891); **34**, 280 (1892).

2. Ici, on néglige les corrections encore plus faibles dues au couplage de l'électron aux fluctuations du champ électromagnétique, lequel donne naissance au *déplacement de Lamb*.

la théorie de Bohr prévue à la fréquence³ $\nu_{1,2} = 82,258.20 \text{ cm}^{-1}$ se clive pour donner deux transitions de fréquences $\nu'_{1,2} = 82,258.917 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu''_{1,2} = 82,259.272 \text{ cm}^{-1}$, soit une différence de $\Delta \nu_{1,2} = 0.365 \text{ cm}^{-1}$ pour ce doublet de structure fine.

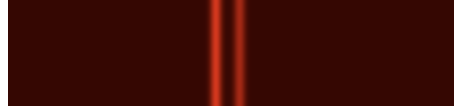


FIGURE 1.1

Structure fine de l'atome d'hydrogène sans champ magnétique (doublet de la raie d'émission $n' \rightarrow 2$, $n' = 3$ de la série de Balmer).

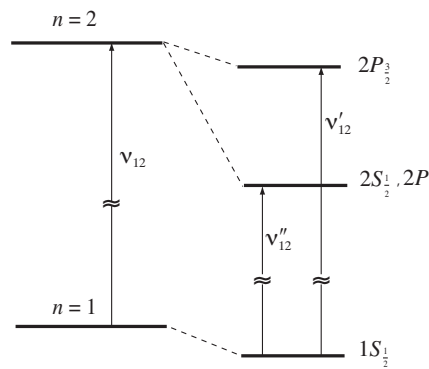


FIGURE 1.2

Structure fine (non à l'échelle) de l'atome d'hydrogène pour les premières transitions de la série de Lyman sans champ magnétique appliqué. La transition à gauche à ν_{12} est celle prédite par la théorie de Bohr. Pour l'émission, l'orientation des flèches est inversée. Les symboles à droite sont ceux de la notation spectroscopique, laquelle sera introduite au chapitre 3 suivant la solution en théorie de perturbation de l'hamiltonien de structure fine.

Cette correction qui est d'ordre $\Delta \nu_{1,2}/\nu_{1,2} \sim 10^{-4}$, est en fait du même ordre que le rapport du carré des vitesses $\sim v^2/c^2$ pour l'électron de l'atome d'hydrogène. Dans le cadre de la vieille théorie des quantas, cette différence a été rapidement interprétée comme une conséquence de la relativité restreinte. Ce rapprochement pouvait en effet, et ce, bien qu'injustement, être explicable dans le cadre d'une généralisation de la vieille des quantas au cas relativiste. L'introduction du spin devint cependant essentielle.⁴

3. On utilise ici $\nu_{n,n'} = 1/\lambda_{n,n'}$ exprimé en cm^{-1} .

4. Les corrections relativistes à la théorie de Bohr ont été proposées par A. Sommerfeld (1915-16). Bien que ces corrections s'accordaient remarquablement bien à l'expérience dans plusieurs cas, cette approche s'est avérée conceptuellement fautive par la suite. Il demeure néanmoins que c'est par cette généralisation relativiste de la vieille théorie des quantas que la constante de structure fine, $\alpha = e^2/(\hbar c) \approx 1/137$ est apparue pour la première fois. Cette constante est devenue par la suite le paramètre de développement fondamental de l'électrodynamique quantique.

1.1.2 Effet Zeeman anomal

Parallèlement aux éléments de spectroscopie atomique rapportés brièvement ci-dessus en l'absence de champ magnétique, une deuxième manifestation expérimentale du spin de l'électron venait de l'interaction de l'atome avec un champ magnétique, en particulier pour les atomes avec un Z impair, tels que l'hydrogène, le sodium, Ce couplage donnait aussi naissance à un *dédoublment, quadruplement ...* de raies spectrales que l'on surnomma *effet Zeeman anomal*, par opposition à l'*effet Zeeman normal* qui lui donne lieu à une décomposition en nombre *impair* de raies pour les atomes avec un Z pair.

Ce sont tout d'abord les séries d'expériences menées par P. Zeeman sur l'influence d'un champ magnétique sur les raies d'émission d'éléments tels que le cadmium ($Z = 48$) et le zinc ($Z = 30$) qu'une décomposition impaire des raies spectrales a pu être clairement identifiée⁵. Une telle décomposition admettait une explication classique comme le proposa Lorentz, et ce avant même l'avènement de la théorie des quantas ; la décomposition fut dès lors baptisée *effet Zeeman*. Il est intéressant de souligner que la théorie prévoyait une séparation en fréquence (fréquence de Larmor) des raies proportionnelle à la grandeur du champ magnétique B et au rapport e/m entre l'unité de charge électrique et la masse de l'électron dont l'existence venait tout juste d'être mise en évidence par les travaux de J. T. Thompson (1897) sur les rayonnements cathodique et β . Les expériences menées par Zeeman sur le sodium ($Z = 11$), cependant, n'étaient pas assez précises pour conclure sur la nature de la séparation des raies 'D' de cet élément. C'est T. Preston qui, à la fin de 1897, isola pour la première fois la séparation des raies D_1 et D_2 du sodium en un quartet et un sextuplet de raies. Cette séparation en nombre pair de raies fut baptisée *effet Zeeman anomal* et demeura inexplicé d'abord d'un point de vue classique, et par suite par la vieille théorie des quantas. Cette dernière avec ses correspondances avec la mécanique classique s'avéra incapable de prévoir une séparation en nombre pair de raies. Ce n'est qu'en 1925 que W. Pauli donna une interprétation satisfaisante de l'effet Zeeman anomal en proposant l'existence d'un quatrième nombre quantique intrinsèque à l'électron, un nouveau nombre quantique *sans analogue classique*.

Retour sur l'effet Zeeman normal

Afin de bien reconnaître les éléments clés à l'origine de l'effet Zeeman anomal, il est utile de rappeler la description quantique de l'effet Zeeman normal. Pour ce faire, nous utiliserons le cadre de la mécanique quantique 'à la Schrödinger' pour une particule de charge q sous l'action d'un potentiel coulombien V , comme pour l'électron de l'atome d'hydrogène, et d'un champ magnétique $\mathbf{B} = B\mathbf{z}$ dérivant du vecteur potentiel $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}$ dans la jauge symétrique.

Si on considère au départ la fonction d'Hamilton classique de la particule, nous avons⁶

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)^2 (2m)^{-1} + V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2mc}\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \frac{q}{2mc}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{2mc^2}\mathbf{A}(\mathbf{r})^2 + V(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

qui est fonction uniquement des variables dynamiques de position \mathbf{r} et d'impulsion \mathbf{p} . Le passage à la mécanique quantique se fait grâce au principe de correspondance où ces variables sont remplacées par des opérateurs (observables), à savoir

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P},$$

lesquels obéissent aux relations de commutation

$$[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}.$$

La fonction d'Hamilton $\mathcal{H} \rightarrow H$ se transforme en **hamiltonien quantique**, H , de la particule. Dans la jauge

5. P. Zeeman, Phil. Mag. **43**, 226 (1897).

6. Nous utiliserons dans cours le système d'unités CGS.

symétrique, $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{R}$, nous avons $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ et donc $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$. Le hamiltonien devient :

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2 B^2}{2mc^2} (X^2 + Y^2) + V(\mathbf{R}) \\ &= \underbrace{\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R})}_{H_0} + H_Z + H_D, \end{aligned} \quad (1.3)$$

lequel fait apparaître, outre la partie sans champ, H_0 , un terme *Zeeman paramagnétique*, $H_Z = -\gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$ fonction de l'opérateur

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}, \quad (1.4)$$

qui correspond au *moment cinétique orbital* de chaque particule, avec $\gamma = q/(2mc)$, comme facteur gyromagnétique. Le terme quadratique en champ H_D est appelé terme *diamagnétique* que l'on pourra négliger par la suite en raison de sa petitesse devant le terme *Zeeman* pour un système tel que l'atome d'hydrogène.

La solution de l'équation de Schrödinger pour H_0 en l'absence de champ est bien connue :

$$H_0 |n, \ell, m\rangle = E_n |n, \ell, m\rangle \quad (1.5)$$

avec les énergies propres

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2},$$

et les vecteurs propres en représentation position

$$\langle \mathbf{r} | n, \ell, m \rangle = \varphi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

où n est le nombre quantique associé à la partie radiale, alors que $\ell = 0, 1, \dots$ et $-\ell \leq m \leq \ell$ sont les nombres quantiques de L^2 et L_z . Ces observables liées au moment cinétique orbital commutent entre elles et obéissent aux équations aux valeurs propres

$$\begin{aligned} L^2 |n, \ell, m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) |n, \ell, m\rangle, \\ L_z |n, \ell, m\rangle &= m\hbar |n, \ell, m\rangle. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Il est clair que les vecteurs propres de H_0 seront aussi vecteurs propres de H_Z . Ainsi, l'énergie totale deviendra

$$H |n, \ell, m\rangle = E_n(B) |n, \ell, m\rangle \quad (1.8)$$

où

$$E_n(B) = E_n + m\mu_B B, \quad (1.9)$$

est la nouvelle énergie propre en présence de B . Ici nous avons introduit le magnéton de Bohr $\mu_B = e\hbar/(2mc) = \hbar\gamma$ ($q = -e$, pour l'atome d'hydrogène). Pour le niveau $n = 1$, soit $1s$ de l'atome d'hydrogène, $\ell = 0$, ce qui implique $m = 0$; le champ n'a donc aucun effet (fig 1.3). Pour le niveau $n = 2$, le champ clive partiellement la dégénérescence en faisant apparaître un *triplet* d'états (fig. 1.3), soit les niveaux $2s$ ($n = 2, \ell = 0, m = 0$) et $2p_z$ ($n = 2, \ell = 1, m = 0$) qui demeurent non affectés par le champ et les niveaux $2p_{\pm 1}$ ($n = 2, \ell = 1, m = \pm 1$) qui deviennent séparés en énergie de $2\mu_B B$. Il s'ensuit que si on ne tient pas compte de l'existence d'un moment magnétique intrinsèque à l'électron, le multiplet de l'effet Zeeman normal est invariablement lié aux nombres de projections possibles de L_z dans la direction du champ, soit $2\ell + 1$. Ce nombre est essentiellement *impair* pour l'effet Zeeman normal. Cette contrainte vient donc de la nature même du moment cinétique, ici orbital, lequel possède un analogue classique via le principe de correspondance, permettant le passage $\mathfrak{h} \rightarrow H$.

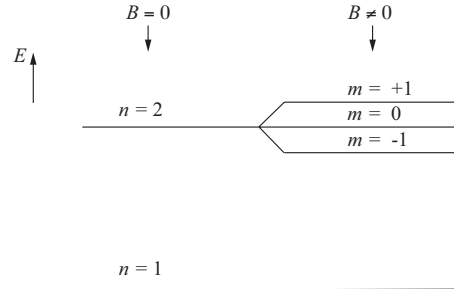


FIGURE 1.3

Illustration de l'effet Zeeman normal prévu pour les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ de l'atome d'hydrogène (supposé ici sans spin pour l'électron).

1.1.3 l'hypothèse du spin

L'observation de doublets, quadruplets, etc., de raies spectrales pour l'effet Zeeman anomal impliquait un nombre pair de projections ; ℓ se devait d'être *demi-entier*, en contradiction avec le concept de moment cinétique orbital. L'impasse demeurait entière.

Suite à des expériences de diffusion des R-X effectuées sur des surfaces, **A. H. Compton** concluait dès 1921 que contrairement à l'hypothèse généralement admise, le magnétisme atomique *ne pouvait pas* résulter d'une propriété de l'atome formant un tout⁷, mais plutôt d'une de ses composantes de base, à savoir l'électron comme élément magnétique ultime de la matière. Il concluait que l'électron en tant que particule chargée "serait animée d'un mouvement de rotation ('spinning') à l'image d'un gyroscope microscopique". N'étant pas un spécialiste de la spectroscopie, il ne poussa pas l'idée plus loin.

Parallèlement aux études spectroscopiques, les expériences de **O. Stern et W. Gerlach**⁸ en 1922 sur la déviation d'un jet d'atomes d'argent issus d'un four sous l'action d'un gradient de champ magnétique donnaient un argument de poids à la quantification du moment magnétique. Contrairement à la prédiction classique, laquelle prévoyait un étalement continu ou gaussien avec un maximum au centre du jet, aucun atome n'était détecté à cet endroit et la déviation donnait plutôt naissance à deux sous-faisceaux d'atomes de part et d'autre du centre. Cette expérience démontrait à l'époque la nature atomique du moment magnétique et sa quantification. Cependant l'explication de l'existence de deux sous-faisceaux pour un élément tel Ag causait problème. Avec une configuration électronique $4d^{10}5s^1$ et un nombre pair d'électrons dans l'orbitale 4d, ce qui donnait un moment cinétique $j = 0$ pour le coeur de l'atome d'Ag. Restait alors l'électron célibataire 5s, responsable du magnétisme de l'atome. Ainsi les deux projections observées, soit $2 = 2\ell + 1$ contraignaient la valeur du nombre quantique associé au moment cinétique à prendre la valeur $\frac{1}{2}$, ce qui était incompatible comme nous l'avons vu avec l'idée d'un moment cinétique orbital. Les calculs montraient en outre que l'amplitude des projections du moment magnétique observées ne correspondait pas à $\frac{1}{2}\mu_B$, si $\ell = \frac{1}{2}$, mais toujours à μ_B . Ainsi le moment magnétique ne s'accordait pas à celui d'un moment cinétique orbital⁹.

Dès 1922, lors d'un séjour à Copenhague en tant qu'assistant de N. Bohr, **W. Pauli** s'intéressa au problème de l'effet Zeeman anomal. Il était persuadé que le problème des multiplets en spectroscopie atomique était intimement lié à un autre problème de taille, celui soulevé par N. Bohr à propos de l'origine du remplissage de couches électroniques pour les éléments du tableau périodique, problème qui demeurait inexplicé par la vieille théorie des quantas. Selon Pauli, si les électrons n'occupaient pas tous la même orbitale de plus basse énergie et que ceux-ci remplissent par des nombres pairs caractéristiques, 2, 8, etc., les couches dites fermées associées aux gaz rares, on devait trouver une explication générale en lien direct avec la structure des multiplets en spectroscopie.

7. Cette théorie portait le nom de *magnetic atomic core theory*.

8. Zeitschrift für Physik **8**, 110 (1922).

9. De source orbitale, l'expression de l'opérateur du moment magnétique est donné par $M = \gamma L$, ce qui, selon (1.7), donne pour l'amplitude des projections selon z, $\pm \hbar \gamma m$, soit $\pm \frac{1}{2} \mu_B$ pour $\ell = \frac{1}{2}$.

Pour Pauli on devait abandonner, à l'instar de Compton, l'idée couramment admise que le magnétisme atomique était le résultat des électrons du cœur de l'atome. Ces derniers n'ayant pas de moment cinétique net, ils devraient être inertes magnétiquement. Ainsi l'action du champ agit exclusivement sur la couche périphérique partiellement remplie, comme c'est le cas pour le sodium, l'hydrogène, Le doublet de raies spectrales, pour les métaux alcalins par exemple, devait être la conséquence d'une propriété intrinsèque à l'électron sans aucun analogue classique, puisque l'analogue classique conduit obligatoirement à la formation de triplet (fig. 1.3). C'est ainsi que Pauli postule en 1925¹⁰ l'existence d'un quatrième nombre quantique pour l'électron, où le triplet de nombre quantiques de la vieille théorie des quantas devenait $n, \ell, m \rightarrow n, \ell, j, m_j$ avec deux valeurs possibles pour le moment cinétique total $j = \ell \pm \frac{1}{2}$. Pour ce nombre quantique supplémentaire de l'électron, Pauli n'avait avancé aucune explication physique sachant qu'il se devait de renoncer à tout analogue classique. C'est néanmoins cette percée qui fut déterminante ultérieurement pour le concept de spin.

Pauli réalisa de plus que ce nouveau nombre quantique pouvait être à la base d'un principe général de 'prohibition' opérant au sein de l'atome pour expliquer la distribution observée des électrons pour les éléments du tableau périodique. Cette prohibition était en fait un principe d'exclusion qui interdit à plus d'un électron d'avoir les mêmes nombres quantiques ou de partager la même orbitale. Le principe d'exclusion de Pauli s'avéra par la suite d'une portée considérable en physique, allant de la compréhension du tableau périodique jusqu'à celle de la stabilité de la matière dans l'univers. C'est par cette découverte que W. Pauli reçut le prix Nobel en 1945.

Au début de 1925, **R. Kronig** avait pris connaissance des travaux de Pauli avant même leur publication. Il proposa immédiatement que la différence $j - \ell$ pouvait être vue comme un moment cinétique intrinsèque de l'électron, résultat d'un mouvement de révolution de l'électron sur lui-même (*spinning*). L'électron étant chargé, un tel mouvement de rotation pouvait donner lieu à un moment magnétique d'amplitude μ_B . Kronig testa son hypothèse en calculant l'impact de ce moment magnétique intrinsèque sur la raie D du sodium. Son calcul montra que le couplage entre le champ magnétique créé par la rotation de l'électron dans son orbite et ce moment magnétique intrinsèque¹¹ avait pour effet de scinder la raie en un doublet, en accord avec la structure fine du spectre du sodium (lequel est analogue à celui de la fig. 1.2 de l'hydrogène en remplaçant $1S_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3S_{\frac{1}{2}}$ et $2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} \rightarrow 3P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$). L'accord pour le sodium et d'autres cas demeura seulement qualitatif, il manquait un facteur 2 pour s'accorder parfaitement avec l'expérience. De plus, l'image classique d'un électron tournant sur lui-même violait la 'sacro-sainte' relativité restreinte : la vitesse de la charge en périphérie de l'électron devait atteindre plusieurs fois la vitesse de la lumière pour que l'amplitude du moment magnétique soit celui d'un magnéton de Bohr μ_B . Fier défenseur de la théorie de la relativité, Pauli ne pouvait accepter cette image classique et rejeta l'interprétation originale de Kronig.

Indépendamment de Kronig, **G. E. Uhlenbeck** et **S. Goudsmit** (1925) avaient également lu les travaux de Pauli sur le postulat d'un quatrième nombre quantique. Ils étaient très familiers avec l'idée qu'à chaque nombre quantique correspondait un degré de liberté dans la théorie des quantas de Bohr-Sommerfeld. Un quatrième nombre quantique de l'électron ne pouvait venir que d'un mouvement de rotation de l'électron sur lui-même, en ajout à ses trois degrés de liberté de translation. Ils étaient également conscients de la difficulté qu'une telle idée impliquait pour la relativité restreinte, mais allaient de l'avant en proposant que ce quatrième degré de liberté était associé au *spin* de l'électron, de moment magnétique

$$\mu_s = g\gamma s, \quad (1.10)$$

avec $s = \frac{1}{2}\hbar$ comme amplitude du moment cinétique du spin. Ils introduisirent un facteur $g = 2$ afin que $\mu_s = \mu_B$ comme le montrait l'expérience. Bien que le concept de spin ne fut pas accepté de façon unanime au tout début, principalement par Pauli,¹² il finit par faire l'unanimité au cours des années en donnant une explication satisfaisante de la structure fine en spectroscopie atomique et de l'effet Zeeman anomal.

10. W. Pauli, Zeitschrift für Physik 31, 373 (1925).

11. Interaction spin-orbite.

12. W. Pauli rejeta l'idée au début en raison de son analogie classique et de la violation des principes de la relativité restreinte. Il finit par accepter peu de temps après le concept de spin en tant que moment cinétique intrinsèque, lorsqu'il dérivait un hamiltonien à l'aide d'arguments non relativistes basés sur les matrices de Pauli. L'hamiltonien de Pauli résultant [c.f. éq. (1.27)] reproduisit l'effet Zeeman anomal, avec la bonne limite du facteur $g = 2$ pour (1.10). Voir problème sur l'hamiltonien de Pauli. Comme nous le verrons à la § 1.2, l'hamiltonien de Pauli coïncide avec la limite non relativiste de l'équation de Dirac qui, par construction, est invariante de Lorentz.

1.2 Spin de l'électron : équation de Dirac

Dans l'expérience de Stern-Gerlach (1922), la mesure du moment magnétique de l'électron diffère de celle attendue dans une image classique, laquelle le prévoit appartenant à un continuum de valeurs. Sa projection selon un axe donné est en fait quantifiée, comportant deux projections possibles égales $\pm \frac{1}{2} g \mu_B \hbar$, où $g \simeq 2$. Cependant, nous avons vu qu'un nombre pair de projections est incompatible avec un moment magnétique de la forme, $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{L}$, proportionnel à l'opérateur moment cinétique orbital \mathbf{L} . Selon la mécanique quantique, une projection donnée d'un opérateur tel que L_z par exemple, n'admet invariablement qu'un nombre impair, $2\ell + 1$, de projections (valeurs propres), avec $\ell = 1, 2, \dots$ comme nombre quantique **entier** associé à L^2 . Il s'ensuit que si on admet que le moment magnétique de l'électron correspond lui aussi à un moment cinétique, sa quantification doit être demi-entière. Un tel moment cinétique est appelé **intrinsèque**, par opposition à un moment cinétique extrinsèque (orbital) résultant des seuls degrés de liberté orbitaux.

Un moment cinétique demi-entier apparaît naturellement dans le cadre d'une théorie quantique relativiste de l'électron dans laquelle l'invariance de Lorentz et de rotation sont respectées. Cette théorie repose sur l'**équation de Dirac**. Nous nous proposons dans cette section d'introduire cette équation dans un cadre heuristique.

Considérons dans un premier temps le cas d'une particule libre. Selon la relativité restreinte en mécanique classique, l'énergie E de la particule de masse m est reliée à sa quantité de mouvement \mathbf{p} et son énergie de masse au repos mc^2 par la relation familière,

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (1.11)$$

Par le principe de correspondance, qui associe à chaque variable dynamique classique un opérateur en mécanique quantique, on pourrait naïvement associer E^2 au carré, H^2 , de l'hamiltonien $H \equiv i\hbar \partial_t$. Ainsi, une généralisation relativiste de l'équation de Schrödinger $i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$ pourrait prendre la forme

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \partial_t^2 |\psi(t)\rangle &= H^2 |\psi(t)\rangle \\ &= (P^2 c^2 + m^2 c^4) |\psi(t)\rangle. \end{aligned} \quad (1.12)$$

En représentation position, cette équation prend la forme

$$\hbar^2 \partial_t^2 \psi(\mathbf{r}, t) - \hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) - m^2 c^4 \psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (1.13)$$

Bien qu'invariante de Lorentz (le temps et l'espace sont traités sur le même pied), cette équation n'est pas satisfaisante pour l'électron. Elle est néanmoins adéquate pour d'autres particules (pions, ...) de spin zéro correspondant à un champ scalaire ψ . Elle est connue sous le nom d'**équation de Klein-Gordon**.

Revenons à l'équation de Schrödinger $i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$. Si on approche plutôt sa généralisation relativiste avec une forme de H qui soit *linéaire* en \mathbf{P} ($\equiv -i\hbar \nabla$), mais satisfaisant la contrainte relativiste pour $H^2 = P^2 c^2 + m^2 c^4$, on peut utiliser l'ansatz suivant pour l'opérateur hamiltonien d'énergie positive¹³,

$$H = c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \beta mc^2, \quad (1.14)$$

Selon cette hypothèse cependant, l'égalité

$$\begin{aligned} H^2 &= (c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \beta mc^2)^2 \\ &= P^2 c^2 + m^2 c^4, \end{aligned} \quad (1.15)$$

qui doit être satisfaite, implique que les quantités sans dimension $\vec{\alpha}$ et β ne peuvent être de simples constantes, mais doivent anticommutter entre elles, à savoir

$$\begin{aligned} \{\alpha_i, \alpha_j\} &= \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = \delta_{ij}, \\ \{\alpha_i, \beta\} &= \alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0. \end{aligned} \quad (1.16)$$

13. On ne considère pas ici les énergies négatives correspondant à la *mer de Dirac* complètement occupée.

Les relations liant les α_i rappellent celles des matrices de Pauli σ_i . Toutefois, l'anticommutation avec β ne peut réduire cette dernière matrice à l'identité qui doit commuter et non anticommutter avec les matrices de Pauli. On sort de cet impasse en élargissant l'espace des matrices aux dimensions 4×4 plutôt que 2×2 . Un choix convenable conduit aux **matrices de Dirac** :

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix}, \quad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.17)$$

où $\mathbb{1}$ est l'identité des matrices 2×2 .

L'équation de Dirac pour une particule libre en représentation position prend alors la forme

$$i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{r}, t) = (c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)\psi(\mathbf{r}, t). \quad (1.18)$$

Les solutions stationnaires, suite à la séparation de variables, s'écrivent, $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(\mathbf{r})$, où E est l'énergie de l'état stationnaire¹⁴. L'équation de Dirac indépendante du temps pour la particule libre devient donc

$$\boxed{(c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})}. \quad (1.19)$$

qui est linéaire et invariante sous les transformations de Lorentz et de rotation. Compte tenu de la présence de formes matricielles $\vec{\alpha}$ et β en (1.17), il est clair que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ n'est plus un scalaire comme dans le cas non relativiste, mais revêt plutôt une forme matricielle. La fonction d'onde prendra la forme d'un double spineur :

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

où $\chi(\mathbf{r})$ et $\Phi(\mathbf{r})$ sont des spineurs (vecteurs colonnes à deux entrées).

1.2.1 Particule dans un champ magnétique et limite faiblement relativiste

Si nous appliquons un champ magnétique à la particule libre supposée chargée, le remplacement $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (q/c)\mathbf{A} \equiv \vec{\pi}$ permet d'écrire l'équation de Dirac (1.19) sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} \\ -c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = 0. \quad (1.21)$$

En explicitant le produit matriciel, la relation entre les deux spineurs est donnée par

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{E_s + 2mc^2}\chi(\mathbf{r}), \quad (1.22)$$

où nous avons défini

$$E_s \equiv E - mc^2, \quad (1.23)$$

pour laquelle l'énergie de masse de la particule a été soustraite. Dans le cas classique par exemple, $E_s \simeq \frac{1}{2}mv^2 + O(v^2/c^2)$ débute par l'énergie cinétique non relativiste dans la limite $v^2/c^2 \ll 1$. Dans cette limite faiblement relativiste, nous aurons pour (1.22),

$$\Phi(\mathbf{r}) \simeq \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc^2}\chi(\mathbf{r}), \quad (v^2/c^2 \ll 1). \quad (1.24)$$

14. Dans ce qui suit, on considère que les solutions d'énergie E positives. Les solutions possibles négatives commençant à $E \leq -2mc^2$ sont considérés comme 'gelées' dans la mer de Dirac remplie d'électrons.

À l'aide de (1.21), nous pouvons écrire dans cette limite une équation 'à la Schrödinger' pour χ :

$$E_s \chi = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m} \chi. \quad (1.25)$$

En absence de champ, $\mathbf{A} = 0$, $\vec{\pi} = \mathbf{p}$, et à partir de l'identité suivante pour deux opérateurs \mathbf{O}_1 et \mathbf{O}_2

$$(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{O}_1)(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{O}_2) = \mathbf{O}_1 \cdot \mathbf{O}_2 + i(\mathbf{O}_1 \times \mathbf{O}_2) \cdot \vec{\sigma}, \quad (1.26)$$

nous aurons, $(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 = \mathbf{p}^2$, puisque $\mathbf{p} \times \mathbf{p} = 0$; ce qui redonne l'équation de Schrödinger, $E_s \chi = (p^2/2m)\chi$ pour la particule libre. On peut cependant montrer qu'en présence de champ, l'équation (1.25) peut être ramenée à

$$E_s \chi = \frac{[\mathbf{P} - (e/c)\mathbf{A}]^2}{2m} \chi - g\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \chi, \quad (1.27)$$

appelée équation de Schrödinger pour l'**hamiltonien de Pauli** (1925), où $g = 2$ et $\mathbf{S} \equiv \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ et $\gamma = e/(2mc)$. On peut décomposer le premier terme de (1.27) dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), terme correspondant à la partie purement orbitale, et obtenir

$$E_s \chi = \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} - g \frac{e}{2mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} \right] \chi. \quad (1.28)$$

On constate que la limite non relativiste de l'équation de Dirac conduit en plus du terme de Zeeman normal (orbital) $\sim \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$, à l'ajout d'un terme supplémentaire en $\sim \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$. C'est le terme **Zeeman anomal**, faisant intervenir un moment magnétique $\gamma \mathbf{S}$, où $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ est l'opérateur de **spin** de l'électron. Compte tenu du doublet de valeurs propres pour les matrices de Pauli, le nombre quantique du moment cinétique de spin est bien demi-entier. Il est assez remarquable que la valeur $g = 2$ découlant de l'équation de Dirac, corresponde dans une excellente approximation à la valeur requise pour expliquer quantitativement la quantification observée pour le moment magnétique de l'électron dans les expériences de Stern-Gerlach et D'Einstein-De Haas.

Dans le cadre d'une théorie relativiste plus élaborée qu'est l'**électrodynamique quantique**, la valeur du facteur g pour l'électron est prédite avec une précision spectaculaire¹⁵ :

$$g = 2(1 + a), \quad a = 0.001159652201 \quad (1.29)$$

et son accord avec l'expérience est non moins impressionnant ($a_{\text{exp}} = 0.001159652188$).

1.2.2 Atome d'hydrogène et hamiltonien de structure fine

L'ajout à l'équation de Dirac (1.19) d'un potentiel coulombien attractif de la forme $V(r) = -e^2/r$ agissant sur l'électron ne pose pas de difficulté. L'équation de Dirac correspondante est dans ce cas celle de l'atome d'hydrogène :

$$\left(c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(r) \right) \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (1.30)$$

15. L'expression théorique (1.29) pour a est le résultat du couplage de l'électron avec les fluctuations du champ électromagnétique dont les corrections (renormalisation) s'obtiennent par l'intermédiaire d'un développement perturbatif, dit diagrammatique :

$$a = 0.5 \frac{\alpha}{\pi} - 0.328478965 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + 1.181241456 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^3 - 1.4 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^4 + \dots$$

où le paramètre de développement est la constante de structure fine $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$. À noter que le calcul du terme en α^3 a nécessité plus de vingt ans de travail, alors que le terme quartique en α^4 a monopolisé des années de temps de superordinateurs ...

d'où l'on tire

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{E_s - V + 2mc^2} \chi(\mathbf{r}), \quad (1.31)$$

Cette équation permet de ramener l'équation de Dirac à une équation pour χ de la forme :

$$\begin{aligned} E_s \chi &= \left(c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{1}{E_s - V + 2mc^2} c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right) \chi, \\ &= \left(c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{1}{2mc^2[1 + (E_s - V)/2mc^2]} c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right) \chi. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Par le théorème du viriel, $\langle V \rangle \sim E_s$, ce qui suggère pour la seconde ligne un développement aux faibles vitesses ($v^2/c^2 \ll 1$). Au premier ordre de correction relativiste, nous aurons

$$E_s \chi = \underbrace{\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V \right)}_{H_0} \chi + \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{(V - E_s)}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \chi + \dots \quad (1.33)$$

où H_0 correspond à l'hamiltonien de Schrödinger non relativiste de l'atome d'hydrogène.

Avec l'ajout des premières corrections, on recherche maintenant une équation 'à la Schrödinger' du type $E_s \chi = H_{\text{eff}} \chi$, où H_{eff} est un hamiltonien effectif à déterminer. Pour ce faire, analysons les premières corrections relativistes. À l'ordre dominant nous pouvons écrire

$$\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{(V - E_s)}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \simeq -\frac{\mathbf{p}^2}{4m^2c^2} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot [\mathbf{p}, V]. \quad (1.34)$$

À l'aide de l'identité (1.26), l'hamiltonien effectif peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot [\mathbf{p}, V] \\ &= H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - i \frac{\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times [\mathbf{p}, V]}{4m^2c^2} - \frac{\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, V]}{4m^2c^2} \\ &\equiv H_0 + W_{\text{mv}} + W_{\text{so}} + W_{\text{D}} \end{aligned} \quad (1.35)$$

où, dans l'ordre successif, $W_{\text{mv}} \sim \mathbf{p}^4$, est une correction purement cinétique, W_{so} , une correction de type spin-orbite, alors que W_{D} est appelé le terme de Darwin. Quelques transformations peuvent être appliquées à H_{eff} afin de parvenir à une forme définitive plus transparente.

Considérons en premier lieu le terme spin orbite W_{so} . En utilisant $[\mathbf{p}, V] = -i\hbar \nabla_r V$ et la définition de \mathbf{S} , nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} W_{\text{SO}} &= \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \\ &= \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \end{aligned} \quad (1.36)$$

traduisant un couplage scalaire entre le spin et le moment cinétique orbital de l'électron.

Pour le terme de Darwin, on vérifie de prime abord que sous sa forme actuelle,

$$\begin{aligned} W_{\text{D}} &= -\frac{1}{4m^2c^2} \mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, V] \\ &\neq W_{\text{D}}^\dagger = -\frac{1}{4m^2c^2} [V, \mathbf{p}] \cdot \mathbf{p}, \end{aligned} \quad (1.37)$$

W_{D} n'est donc pas hermitique et pose problème pour la conservation de la probabilité au cours du temps. Il manque un terme du type $\sim [\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}, V]$ afin d'assurer l'hermiticité. Il s'avère en fait que dans notre recherche

d'une équation du type $E_s \chi = H_{\text{eff}} \chi$, la fonction d'onde χ est liée à la condition de normalisation qui de façon générale s'écrit

$$\int \psi^* \psi d^3r = \int (|\Phi|^2 + |\chi|^2) d^3r = 1, \quad (1.38)$$

et ce, à tous les ordres en v^2/c^2 . Or à l'ordre dominant, il y a une contribution de la composante rapide Φ qui est reliée à χ via (1.24), ce qui donne une relation de normalisation de la forme

$$1 = \int \left(\chi^* \chi + \chi^* \frac{\mathbf{p}^2}{4m^2 c^2} \chi \right) d^3r, \quad (1.39)$$

mais qui au même ordre peut être réécrite sous la forme :

$$1 \simeq \int \left[\left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi \right]^\dagger \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi d^3r. \quad (1.40)$$

Cette expression permet de définir une fonction d'onde 'à la Schrödinger',

$$\chi_s = \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi$$

satisfaisant (1.38) et qui conserve la probabilité. Cette modification, une fois insérée dans $E_s \chi = H_{\text{eff}} \chi$, conduit à nouvelle équation pour χ_s . Ainsi à l'ordre dominant, nous avons

$$\begin{aligned} E_s \chi_s &\simeq \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) H_{\text{eff}} \left(1 - \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi_s \\ &\simeq H_{\text{eff}} \chi_s + [\mathbf{p}^2 / 8m^2 c^2, H_{\text{eff}}] \chi_s \\ &= H_{\text{eff}} \chi_s + [\mathbf{p}^2 / 8m^2 c^2, V] \chi_s \end{aligned} \quad (1.41)$$

Cette dernière équation met en évidence un terme supplémentaire qui s'ajoute à H_{eff} et donc à W_D ,

$$\begin{aligned} W_D &= [\mathbf{p}^2 / 8m^2 c^2, V] - \mathbf{p} \cdot [\mathbf{p} / 4m^2 c^2, V] \\ &= -\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p} / 8m^2 c^2, V] + [\mathbf{p} / 8m^2 c^2, V] \cdot \mathbf{p} \\ &= -\frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V \\ &= \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) = W_D^\dagger \end{aligned} \quad (1.42)$$

qui devient alors hermitique.

En définitive, l'équation pour χ_s devient

$$H_{\text{sf}} \chi_s = E_s \chi_s, \quad (1.43)$$

où

$$H_{\text{sf}} = H_0 + H_{\text{mv}} + H_{\text{SO}} + H_D, \quad (1.44)$$

soit explicitement,

$$H_{\text{sf}} = H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} + \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (1.45)$$

H_{sf} est appelé *hamiltonien de structure fine* de l'atome d'hydrogène. Le terme de Darwin proportionnel à une fonction delta ne sera donc effectif que pour les états du spectre ayant une densité de probabilité non nulle au noyau centré à l'origine. Seulement les états stationnaires (orbitales) de type s ont cette propriété. Quant au terme spin-orbite faisant intervenir explicitement le spin, c'est lui qui est responsable de la structure fine (dédoublément de raies spectrales) du spectre et est une conséquence directe de l'existence du spin de l'électron.

En présence d'un champ magnétique, l'hamiltonien total devient à partir de (1.28) et (1.45) :

$$H = H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \gamma(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \lambda(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{B} \times \mathbf{R})^2 \quad (1.46)$$

où $\lambda(r) = e^2/(2m^2c^2r^3)$ et en utilisant la jauge symétrique $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{R}$.

En absence de champ, le terme spin-orbite est responsable du dédoublement de raies spectrales donnant lieu à la structure fine. Le terme Zeeman anormal est aussi responsable du dédoublement des niveaux d'énergie en présence de \mathbf{B} . De plus, il permet de donner une explication quantitative des expériences de Einstein-de Haas qui démontrent que le magnétisme du fer par exemple est une conséquence directe du magnétisme intrinsèque des électrons et donc du spin, et que ce dernier est assimilable à un moment cinétique dont le nombre quantique s'ajoute à ceux de nature orbitale.

Au chapitre 3, les termes correctifs de structure fine seront traités dans le cadre de la théorie des perturbations.

1.3 Spineurs

Dans la limite non relativiste, l'hamiltonien de Dirac se réduit à celui de Pauli, (1.27), introduit en 1925, lequel fait apparaître le spin comme quatrième nombre quantique. Dans ce qui suit, nous nous placerons dans ce cadre non relativiste afin d'y décrire la structure de l'espace de Hilbert élargi.

1.3.1 Vecteurs d'état et opérateurs

Nous venons de voir que l'introduction du spin en tant que quatrième nombre quantique ajoute un degré de liberté à l'électron pour lequel le moment cinétique total devient :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (1.47)$$

Nous avons également souligné à maintes reprises que le spin en tant que moment cinétique intrinsèque demi-entier n'admettait aucun équivalent classique et ne pouvait dépendre des variables spatiales, au contraire du moment cinétique orbital. Il en découle automatiquement les propriétés de commutation suivantes :

$$[\mathbf{r}, \mathbf{S}] = 0, \quad [\mathbf{p}, \mathbf{S}] = 0, \quad [\mathbf{L}, \mathbf{S}] = 0, \dots \quad (1.48)$$

Aux ensembles complets d'observables qui commutent (E.C.O.C) agissant dans l'espace de Hilbert \mathcal{E}_r , s'ajoute une autre observable liée aux spins agissant dans un espace de Hilbert séparé que l'on notera \mathcal{E}_s . L'espace total sera celui du produit tensoriel

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s. \quad (1.49)$$

Afin de spécifier le nouvel E.C.O.C de \mathcal{E} , on rappelle de prime abord que le spin, $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ est un moment cinétique obéissant aux propriétés de commutation

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k \quad (1.50)$$

$$[\mathbf{S}^2, S_i] = 0, \quad i = x, y, z, \quad (1.51)$$

et ce, en accord avec les propriétés des matrices de Pauli. Dans la théorie générale du moment cinétique en mécanique quantique, ces propriétés de commutation montrent que \mathbf{S}^2 et une des composantes de \mathbf{S} forment

E.C.O.C.	Nombres quantiques	Base
$\{X, Y, Z, S_z\}$	(x, y, z, ϵ)	$\{ \mathbf{r}, \epsilon\rangle = x, y, z\rangle \otimes \epsilon\rangle\}$
$\{P_x, P_y, P_z, S_z\}$	$(p_x, p_y, p_z, \epsilon)$	$\{ \mathbf{p}, \epsilon\rangle = p_x, p_y, p_z\rangle \otimes \epsilon\rangle\}$
$\{H, \mathbf{L}^2, L_z, S_z\}$	(n, ℓ, m, ϵ)	$\{ n, \ell, m, \epsilon\rangle = n, \ell, m\rangle \otimes \epsilon\rangle\}$

TABLE 1.1

Quelques exemples d'E.C.O.C avec leurs nombres quantiques et bases respectives de type produit tensoriel dans \mathcal{E} .

un E.C.O.C. dans \mathcal{E}_s . On choisira $\{S^2, S_z\}$ comme E.C.O.C dans \mathcal{E}_s . Selon la théorie du moment cinétique, cet ensemble est compatible avec les équations aux valeurs propres

$$S^2|s, \epsilon\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, \epsilon\rangle \quad (1.52)$$

$$S_z|s, \epsilon\rangle = \frac{\hbar}{2}\epsilon|s, \epsilon\rangle \quad (1.53)$$

où $s = \frac{1}{2}$ et $\epsilon = \pm$. L'espace $\mathcal{E}_s = \{|s, \epsilon\rangle \rightarrow |\epsilon\rangle\} = \{|+\rangle, |-\rangle\}$ est de dimension 2 (on peut ici contracter la notation et omettre le nombre quantique $s = \frac{1}{2}$, qui est commun à tous les vecteurs).

Pour former le nouvel E.C.O.C agissant dans \mathcal{E} , on combine l'E.C.O.C de \mathcal{E}_r à celui de \mathcal{E}_s pour le spin¹⁶ Quelques exemples de bases produit tensoriel sont donnés au tableau 1.1.

La propriétés de commutation entre les observables permet l'utilisation d'une base commune de vecteurs propres dans \mathcal{E} . Ainsi, par exemple en représentation position, à la base $\{|\mathbf{r}, \epsilon\rangle\}$ correspond les relations d'orthogonalité

$$\langle \mathbf{r}', \epsilon' | \mathbf{r}, \epsilon \rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta_{\epsilon' \epsilon} \quad (1.54)$$

et la relation de fermeture dans \mathcal{E} :

$$\begin{aligned} \mathbb{1} &= \mathbb{1}_r \otimes \mathbb{1}_s \\ &= \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \otimes \sum_{\epsilon} |\epsilon\rangle \langle \epsilon| \\ &= \sum_{\epsilon} \int d^3r |\mathbf{r}, \epsilon\rangle \langle \mathbf{r}, \epsilon| \end{aligned} \quad (1.55)$$

Un vecteur d'état admettra la décomposition suivante¹⁷

$$|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \sum_{\epsilon} \int d^3r \psi_{\epsilon}(\mathbf{r}) |\mathbf{r}, \epsilon\rangle \quad (1.56)$$

Le bra correspondant est donné par

$$\langle \psi| = \sum_{\epsilon} \int d^3r \psi_{\epsilon}^*(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r}, \epsilon| \quad (1.57)$$

Ainsi, selon (1.56) la composante de $|\psi\rangle$ le long de $|\mathbf{r}, \epsilon\rangle$ correspond à l'amplitude de probabilité,

$$\psi_{\epsilon}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \epsilon | \psi \rangle$$

16. Comme mentionné plus haut, la valeur propre $s = \frac{1}{2}$ de S^2 étant commune à tous les vecteurs, on peut laisser tomber S^2 des éléments de l'E.C.O.C pour \mathcal{E}_s et donc de \mathcal{E} comme précisé au tableau 1.1.

17. On soulignera ici que le ket $|\psi\rangle$ est quelconque et qu'en général les composantes $\psi_{\epsilon}(\mathbf{r})$ ne sont pas séparables en un produit du type $\varphi(\mathbf{r})C_{\epsilon}$, d'une fonction des degrés de liberté orbitaux seuls ($\varphi(\mathbf{r})$) avec celle reliée au spin uniquement (le nombre complexe C_{ϵ}). On a alors affaire à des *corrélations* entre le spin et les degrés de liberté orbitaux. Dans le cas particulier où il n'y a pas de corrélations, $|\psi\rangle$ se réduit à un simple produit tensoriel $|\psi\rangle = |\varphi\rangle \otimes |\chi\rangle$.

Chapitre 1. Spin de l'électron

d'avoir la particule en $\mathbf{r} + d^3r$ avec la projection de son spin, $\hbar\epsilon/2$, selon z . Le nombre quantique ϵ pour la projection étant un indice discret, les amplitudes ψ_+ et ψ_- peuvent être représentées comme composantes d'un vecteur (matrice) colonne à deux composantes, soit le spineur vu précédemment dans le cadre de l'équation de Dirac et l'hamiltonien de Pauli. Il est défini comme suit :

$$[\psi] = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.58)$$

L'adjoint d'une matrice colonne étant une matrice ligne, le spineur adjoint sera donné par

$$[\psi]^* = (\psi_+^*(\mathbf{r}), \psi_-^*(\mathbf{r})), \quad (1.59)$$

en accord avec (1.57). La notation en spineurs peut servir à une représentation compacte du produit scalaire. Ainsi

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \psi \rangle &= \langle \Phi | \mathbb{1} | \psi \rangle \\ &= \sum_{\epsilon} \int d^3r \langle \Phi | \mathbf{r}, \epsilon \rangle \langle \mathbf{r}, \epsilon | \psi \rangle \\ &= \sum_{\epsilon} \int d^3r \Phi_{\epsilon}^*(\mathbf{r}) \psi_{\epsilon}(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r [\Phi]^* [\psi]. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Lorsque $|\Phi\rangle = |\psi\rangle$, l'expression devient celle de la normalisation

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int d^3r [\psi]^* [\psi] \\ &= \int d^3r \sum_{\epsilon=\pm} |\psi_{\epsilon}(\mathbf{r})|^2 = 1. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Au lieu de la représentation position, on aurait pu utiliser la base $\{|\mathbf{p}, \epsilon\rangle\}$ de la représentation d'impulsion dans \mathcal{E}_r et pour laquelle nous avons

$$\langle \mathbf{p}', \epsilon' | \mathbf{p}, \epsilon \rangle = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \delta_{\epsilon' \epsilon} \quad (1.62)$$

et la relation de fermeture

$$\mathbb{1} = \sum_{\epsilon} \int d^3r |\mathbf{p}, \epsilon\rangle \langle \mathbf{p}, \epsilon|. \quad (1.63)$$

La décomposition de $|\psi\rangle$ dans cette base donne

$$|\psi\rangle = \sum_{\epsilon} \int d^3p \bar{\psi}_{\epsilon}(\mathbf{p}) |\mathbf{p}, \epsilon\rangle, \quad (1.64)$$

où maintenant $\bar{\psi}_{\epsilon}(\mathbf{p})$ est la composante de $|\psi\rangle$ le long de $|\mathbf{p}, \epsilon\rangle$, soit l'amplitude de probabilité que la particule ait l'impulsion entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d^3p$ et sa projection de spin $\epsilon\hbar/2$ selon z . On notera au passage que $\bar{\psi}_{\epsilon}(\mathbf{p})$ est la transformée de Fourier inverse de $\psi_{\epsilon}(\mathbf{r})$. La même notation de spineur s'applique évidemment pour les amplitudes dans cette représentation, ce qui donne pour le produit scalaire

$$\langle \Phi | \psi \rangle = \int d^3p [\bar{\Phi}]^* [\bar{\psi}]. \quad (1.65)$$

Dans le cas où $|\Phi\rangle = |\psi\rangle$, le produit scalaire correspondra à la normalisation

$$\begin{aligned}\langle\psi|\psi\rangle &= \int d^3p [\bar{\psi}]^*[\psi] \\ &= \int d^3p \sum_{\epsilon=\pm} |\bar{\psi}_\epsilon(\mathbf{p})|^2 = 1.\end{aligned}\quad (1.66)$$

En comparant (1.61) et (1.66), on vérifie la propriété d'isométrie entre les deux représentations (théorème de Parseval).

Suite à l'utilisation de (1.55) en représentation position, les éléments de matrice d'un opérateur A dans \mathcal{E} prennent la forme :

$$\begin{aligned}\langle\Phi|A|\psi\rangle &= \langle\Phi|\mathbb{1}A\mathbb{1}|\psi\rangle \\ &= \sum_{\epsilon,\epsilon'} \iint d^3r d^3r' \langle\Phi|\mathbf{r}', \epsilon'\rangle \langle\mathbf{r}', \epsilon'|A|\mathbf{r}, \epsilon\rangle \langle\mathbf{r}, \epsilon|\psi\rangle \\ &= \sum_{\epsilon,\epsilon'} \iint d^3r d^3r' \Phi_{\epsilon'}^*(\mathbf{r}') \langle\mathbf{r}', \epsilon'|A|\mathbf{r}, \epsilon\rangle \psi_\epsilon(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (1.67)$$

$$\begin{aligned}&= \sum_{\epsilon,\epsilon'} \iint d^3r d^3r' \Phi_{\epsilon'}^*(\mathbf{r}') A_{\epsilon'\epsilon}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi_\epsilon(\mathbf{r}) \\ &= \iint d^3r d^3r' [\Phi]^* [A] [\psi],\end{aligned}\quad (1.68)$$

où $[A]$ est une matrice 2×2 avec des entrées pouvant dépendre de façon générale des coordonnées \mathbf{r}' et \mathbf{r} .

À titre d'exemple, un opérateur $A = \mathcal{A}(\mathbf{R})$ n'agissant que sur la partie orbitale en \mathbf{r} , et donc indépendant du spin donnera pour l'élément de matrice en (1.67) :

$$\langle\mathbf{r}', \epsilon'|A|\mathbf{r}, \epsilon\rangle = \mathcal{A}(\mathbf{r}) \langle\mathbf{r}', \epsilon'|\mathbf{r}, \epsilon\rangle = \mathcal{A}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\epsilon'\epsilon}$$

qui conduira, une fois insérée dans (1.68), à la matrice diagonale

$$[A] = \begin{pmatrix} \mathcal{A}(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & \mathcal{A}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}\quad (1.69)$$

qui peut être vue comme le prolongement de A (agissant dans \mathcal{E}_r) dans $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$, soit $A \otimes \mathbb{1}_s$, expression qui coïncide avec l'expression de $[A]$ ci-dessus. Comme autre exemple, considérons une interaction de la forme $A = aL_z S_z$, qui est en fait une partie de l'interaction spin-orbite introduite dans le cadre de l'hamiltonien de structure fine. La construction de $[A]$ se fait aisément dans $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$. En effet, L_z en représentation position dans \mathcal{E}_r , est $-i\hbar\partial/\partial\varphi$. Son prolongement dans $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$ est simplement

$$L_z \otimes \mathbb{1}_s = \begin{pmatrix} -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} & 0 \\ 0 & -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{pmatrix}.$$

Son produit avec $S_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$ donnera

$$\begin{aligned}[A] &= [aL_z S_z] = \begin{pmatrix} -ia\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} & 0 \\ 0 & -ia\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \\ [A] &= -i\frac{a\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} & 0 \\ 0 & -\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (1.70)$$

1.3.2 Mesure

À partir d'un vecteur d'état $|\psi\rangle$ d'une particule avec spin $\frac{1}{2}$, les prévisions de la mesure faite sur une observable découle des postulats de la mécanique quantique. Ainsi, si lors d'une mesure de la position et du spin de la particule, on cherche la probabilité que la particule soit située en \mathbf{r} et $\mathbf{r} + d^3r$ et que la projection de son spin selon z soit $\epsilon \frac{\hbar}{2}$, alors, selon le quatrième postulat de la mécanique quantique, on doit dans un premier temps spécifier le vecteur propre associé à ces deux mesures simultanées, soit celui de l'observable position \mathbf{R} et de S_z , correspondant alors au ket produit tensoriel $|\mathbf{r}\rangle \otimes |\epsilon\rangle = |\mathbf{r}, \epsilon\rangle$. À ce ket de base, il ne correspond pas de dégénérescence puisqu'il couvre la totalité de L'E.C.O.C. (tableau 1.1). Il alors projeté sur $|\psi\rangle$ pour donner une amplitude qui mise au carré donnera la probabilité différentielle recherchée :

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}, \epsilon) = |\langle \mathbf{r}, \epsilon | \psi \rangle|^2 d^3r = |\psi_\epsilon(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (1.71)$$

Si la mesure ne s'applique que sur la position \mathbf{r} sans égard au spin, l'expression est sommée sur les nombres quantiques du spin pour trouver la probabilité de trouver la particule en \mathbf{r} et $\mathbf{r} + d^3r$

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \sum_{\epsilon} |\psi_\epsilon(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (1.72)$$

Si à l'inverse on ne mesure que la composante du spin sans égard à la position, l'intégration de l'expression (1.71) dans tout l'espace donne la probabilité de mesure sur S_z :

$$\mathcal{P}(\epsilon) = \int |\psi_\epsilon(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (1.73)$$

De manière analogue, lors d'une mesure simultanée de \mathbf{P} et de S_z , le vecteur propre associé à la mesure pour ces 3+1 observables est $|\mathbf{p}, \epsilon\rangle$, ce qui donne comme probabilité différentielle d'avoir la particule en \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d^3p$ avec une orientation de spin $\frac{\hbar}{2}\epsilon$:

$$d\mathcal{P}(\mathbf{p}, \epsilon) = |\langle \mathbf{p}, \epsilon | \psi \rangle|^2 d^3p = |\bar{\psi}_\epsilon(\mathbf{p})|^2 d^3p. \quad (1.74)$$

Avec une mesure d'impulsion seule, on trouve

$$d\mathcal{P}(\mathbf{p}) = \sum_{\epsilon} |\bar{\psi}_\epsilon(\mathbf{p})|^2 d^3p. \quad (1.75)$$

alors qu'une mesure de S_z uniquement, on trouve

$$\mathcal{P}(\epsilon) = \int |\bar{\psi}_\epsilon(\mathbf{p})|^2 d^3p, \quad (1.76)$$

qui est bien identique à (1.73) par isométrie.

Pour finir, si notre vecteur d'état en représentation position est donné par le spineur

$$[\psi] = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (1.77)$$

alors, dans le cas où chaque composante est décomposable sur la base standard $\{|k, \ell, m\rangle\}$ pour l'E.C.O.C. $\{A, L^2, L_z\}$ dans \mathcal{E}_r (tableau 1.1), à chaque vecteur de base correspond la fonction propre normalisée en représentation position

$$\langle \mathbf{r} | k, \ell, m \rangle = R_{k,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) = \varphi_{k,\ell,m}(r, \theta, \phi). \quad (1.78)$$

Sa partie radiale obéit aux relations d'orthonormalisation,

$$\int_0^\infty R_{k',\ell}^*(r) R_{k,\ell}(r) r^2 dr = \delta_{k'k}, \quad (1.79)$$

pour les fonctions propres $R_{k,\ell}(r)$. De même pour la partie angulaire

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{\ell'}^{m'*}(\theta, \phi) Y_\ell^m(\theta, \phi) = \delta_{m'm} \delta_{\ell'\ell}, \quad (1.80)$$

pour les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta, \phi)$.

La décomposition de chaque composante du spineur sur ces fonctions propres de la base standard permet d'écrire :

$$[\psi] = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) = \sum_{k,\ell,m} c_{k,\ell,m,+} R_{k,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \\ \psi_-(\mathbf{r}) = \sum_{k,\ell,m} c_{k,\ell,m,-} R_{k,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (1.81)$$

où les coefficients du développement $c_{k,\ell,m,\epsilon}$ sont les composantes de ψ_ϵ le long de la fonction propre $\varphi_{k,\ell,m}(r, \theta, \phi)$ pour la projection du spin ϵ . Il est dès lors aisé d'extraire différents types de probabilité de mesure.

Voici quelques exemples. À une mesure simultanée de A , L^2 et L_z et S_z , correspond les nombres quantiques (k, ℓ, m, ϵ) et le ket propre $|k, \ell, m, \epsilon\rangle$. Selon le quatrième postulat, on aura la probabilité de mesure

$$\mathcal{P}(k, \ell, m, \epsilon) = |\langle k, \ell, m, \epsilon | \psi \rangle|^2 = |c_{k,\ell,m,\epsilon}|^2. \quad (1.82)$$

Si on ne mesure pas A associée à k , la probabilité devient

$$\mathcal{P}(\ell, m, \epsilon) = \sum_k |c_{k,\ell,m,\epsilon}|^2. \quad (1.83)$$

Maintenant comme k est associé à la fonction propre radiale $R_{k,\ell}(r)$, cette expression peut également s'écrire dans l'espace des coordonnées :

$$\mathcal{P}(\ell, m, \epsilon) = \int_0^\infty |a_{\ell,m,\epsilon}(r)|^2 r^2 dr. \quad (1.84)$$

où

$$a_{\ell,m,\epsilon}(r) = \sum_k c_{k,\ell,m,\epsilon} R_{k,\ell}(r). \quad (1.85)$$

Si on considère la mesure de L^2 et de S_z uniquement, la probabilité de mesure deviendra

$$\mathcal{P}(\ell, \epsilon) = \sum_k \sum_{|m| \leq \ell} |c_{k,\ell,m,\epsilon}|^2 \quad (1.86)$$

ou encore

$$\mathcal{P}(\ell, \epsilon) = \sum_{|m| \leq \ell} \int_0^\infty |a_{\ell,m,\epsilon}(r)|^2 r^2 dr. \quad (1.87)$$

Ici les valeurs de m possibles sont contraintes par la valeur de ℓ recherchée ($-\ell \leq m \leq \ell$). Les autres possibilités de mesure se déduisent aisément à partir de (1.81) et des relations d'orthonormalisation.

2

Composition du moment cinétique

Lorsque l'hamiltonien H d'un système est invariant sous rotation, son moment cinétique total J agit comme générateur de rotation¹ et donc commute avec H . J pourra partager des vecteurs propres communs avec H . Il s'ensuit que la recherche de vecteurs propres pour le moment cinétique total revêt un grand intérêt en mécanique quantique. La composition de $J = \sum_i J_i$ comme somme des moments cinétiques individuels se rencontre dans de nombreuses situations. On a déjà rencontré une telle situation au chapitre précédent dans le cadre de l'atome d'hydrogène. L'électron possédant un spin, $J = L + S$ est composé des moments cinétiques orbital et intrinsèque. Pour un atome plus complexe, une molécule ou un noyau atomique, $L = \sum_i L_i$ et $S = \sum_i S_i$, sont des sommes de moments cinétiques individuels. Comme les particules de ces complexes interagissent entre elles en général, il est clair que les composantes des moments cinétiques individuels ne seront plus conservées au cours du temps. On dit qu'ils ne donnent *pas* les *bons nombres quantiques*. Ces derniers seront plutôt associés au moment cinétique total, d'où l'importance de procéder à la composition des moments cinétiques.

2.1 Addition de deux spins $\frac{1}{2}$

Afin d'illustrer l'addition de moments cinétiques en mécanique quantique, nous allons considérer le cas de deux spins $\frac{1}{2}$ qui est certainement l'exemple le plus simple. Considérons deux spins $\frac{1}{2}$ ayant comme observables S_1 et S_2 . Il pourrait s'agir des spins de deux électrons, ou encore celui d'un proton et d'un neutron pour le deutéron, etc. S_1 et S_2 agissent dans leur espace de Hilbert respectif que l'on notera \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 . En tant que moment cinétique intrinsèque, S_i , pour chaque spin $i = 1, 2$, obéit aux relations de commutation :

$$[S_{1,i}, S_{1,j}] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_{1,k}, \quad [S_{2,i}, S_{2,j}] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_{2,k}, \quad (2.1)$$

$$[S_1^2, S_{1,z}] = 0, \quad [S_2^2, S_{2,z}] = 0. \quad (2.2)$$

En tant que moments cinétiques, on rappelle que S_i^2 et $S_{i,z}$ obéissent aux équations aux valeurs propres

$$S_i^2|\epsilon\rangle = \hbar^2 \underbrace{s_i(s_i + 1)}_{=\frac{3}{4}}|\epsilon\rangle, \quad (2.3)$$

$$S_{i,z}|\epsilon\rangle = \frac{\hbar}{2}\epsilon|\epsilon\rangle, \quad (2.4)$$

1. La transformation unitaire, $U_n(\alpha) = e^{-iJ \cdot n\alpha/\hbar}$, entraînant une rotation d'un angle α autour d'un axe \mathbf{n} , est obtenue à partir du générateur de rotation J , le moment cinétique total.

Chapitre 2. Composition du moment cinétique

dans la base de vecteurs propres $\mathcal{E}_i : \{|\epsilon\rangle\} = \{|+\rangle, |-\rangle\}$, communs à ces deux observables. Ces vecteurs vérifient la relation d'orthogonalité

$$\langle \epsilon' | \epsilon \rangle = \delta_{\epsilon' \epsilon}. \quad (2.5)$$

Comme \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 se réfèrent à deux particules agissant dans des espaces séparés \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , on a la propriété de commutation entre les deux observables,

$$[\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2] = 0 \quad (2.6)$$

Dans l'espace produit tensoriel pour les deux spins $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$, qui est de dimension quatre, nous aurons quatre états de base produit tensoriel du type $\{|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = |\epsilon_1\rangle \otimes |\epsilon_2\rangle\}$, soit explicitement

$$|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle. \quad (2.7)$$

Évidemment, \mathcal{S}_i^2 et $\mathcal{S}_{i,z}$ obéissent aux mêmes équations (2.3) dans \mathcal{E} :

$$\mathcal{S}_i^2 |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle, \quad (2.8)$$

$$\mathcal{S}_{i,z} |\epsilon\rangle = \frac{\hbar}{2} \epsilon_i |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle, \quad (2.9)$$

Maintenant si on s'intéresse au spin total

$$\mathbf{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2, \quad (2.10)$$

nous aurons, compte tenu des relations de commutation individuelles pour \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 en (2.1-2.2), et du fait que (2.6) est vérifiée,

$$[\mathcal{S}_i, \mathcal{S}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \mathcal{S}_k, \quad (2.11)$$

à savoir que \mathbf{S} est aussi un moment cinétique. Selon la théorie générale du moment cinétique, on a alors que $\{\mathcal{S}_1^2, \mathcal{S}_2^2, \mathbf{S}^2, S_z\}$ constitue un ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C.). Il est donc possible de trouver une base commune de vecteurs propres pour cet E.C.O.C.. Cette base sera notée $\{|S, M\rangle\}$ et obéira aux équations aux valeurs propres²

$$\mathbf{S}^2 |S, M\rangle = S(S+1)\hbar^2 |S, M\rangle \quad (2.12)$$

$$S_z |S, M\rangle = M\hbar |S, M\rangle. \quad (2.13)$$

Les nouveaux kets de base sont soumis à la relation d'orthonormalisation :

$$\langle S', M' | S, M \rangle = \delta_{S'S} \delta_{M'M}. \quad (2.14)$$

Il s'agit maintenant de trouver les nouvelles valeurs propres S et M pour respectivement, \mathbf{S}^2 et $S_z = S_{1,z} + S_{2,z}$, ainsi que les nouveaux vecteurs correspondants exprimés en termes de ceux de la base produit tensoriel (2.7). En d'autres mots, nous effectuons un *changement de base* de l'E.C.O.C. $\{\mathcal{S}_1^2, \mathcal{S}_{1,z}; \mathcal{S}_2^2, \mathcal{S}_{2,z}\}$ vers celle du nouvel E.C.O.C., $\{\mathcal{S}_1^2, \mathcal{S}_2^2, \mathbf{S}^2, S_z\}$. On peut vérifier aisément à l'aide des commutateurs de base (2.1-2.2) et (2.11) que tous ces opérateurs commutent entre eux, une condition nécessaire à l'existence d'un E.C.O.C.

Le changement de base est équivalent à la décomposition,

$$|S, M\rangle = \mathbb{I}_1 \otimes \mathbb{I}_2 |S, M\rangle = \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \langle \epsilon_1, \epsilon_2 | S, M \rangle. \quad (2.15)$$

avec la recherche des valeurs de S et de M , et les coefficients de la matrice unitaire du changement de base $\langle \epsilon_1, \epsilon_2 | S, M \rangle$, appelés *coefficients Clebsch-Gordan*.

2. Pour simplifier la notation des vecteurs de la nouvelle base $\{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, S, M\rangle \rightarrow |S, M\rangle\}$ pour l'E.C.O.C. $\{\mathcal{S}_1^2, \mathcal{S}_2^2, \mathbf{S}^2, S_z\}$ les valeurs propres $\frac{1}{2}$ de \mathcal{S}_1^2 et \mathcal{S}_2^2 ne sont pas indiquées, ces dernières étant les mêmes pour tous les vecteurs.

Pour les nouveaux vecteurs propres, on note en premier lieu que tout ket produit tensoriel de la base initiale est automatiquement vecteur propre de S_z . En effet,

$$S_z|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = (S_{1,z} + S_{2,z})|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = \hbar \underbrace{\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2)}_{\equiv M} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \quad (2.16)$$

Selon (2.13), ceci donne comme contrainte

$$M = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2). \quad (2.17)$$

Si on commence par le vecteur $|S, M = 1\rangle$, selon la contrainte ci-dessus, il correspond une seule combinaison possible qui conduit à $M = 1$, soit $\epsilon_1 = +$ et $\epsilon_2 = +$. On doit donc avoir :

$$|S, 1\rangle = |+, +\rangle. \quad (2.18)$$

Comme $M = 1$ est la valeur maximum que M peut prendre et que selon la théorie du moment cinétique, on doit avoir

$$-S \leq M \leq S, \quad (2.19)$$

on en conclut que si $M = 1$, alors $S = 1$. On peut le vérifier directement à partir d'une réécriture de S^2 :

$$S^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \underbrace{S_1^2 + S_2^2}_{=2 \times \frac{3}{4}\hbar^2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2S_{1,z}S_{2,z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} \quad (2.20)$$

où S_1^2 et S_2^2 ont été remplacés par la valeur propre $\frac{3}{4}\hbar^2$, puisque $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ apparaît pour tous les vecteurs. Ici les $S_{i,\pm}$ sont les opérateurs d'échelle avec les propriétés habituelles :

$$\begin{aligned} S_{1\pm}|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle &= \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} \pm 1) - \frac{1}{2}\epsilon_1(\frac{1}{2}\epsilon_1 \pm 1)} |\epsilon_1 \pm 1, \epsilon_2\rangle, \\ S_{2\pm}|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle &= \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} \pm 1) - \frac{1}{2}\epsilon_2(\frac{1}{2}\epsilon_2 \pm 1)} |\epsilon_1, \epsilon_2 \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

On vérifie en effet que

$$S^2|+, +\rangle = \hbar^2 \underbrace{(2 \times 3/4 + 2 \times 1/4)}_2 |+, +\rangle = \hbar^2 \underbrace{1(1+1)}_{S(S+1)} |+, +\rangle.$$

En accord avec (2.12), on peut donc écrire

$$|1, 1\rangle = |+, +\rangle. \quad (2.22)$$

Maintenant, selon (2.19), $S = 1$ devrait admettre deux autres projections, soit $M = 0$ et $M = -1$. Le cas $M = -1$ ne pose aucune difficulté puisqu'il est l'opposé de $M = 1$. Ainsi, seule la combinaison, $\epsilon_1 = -$ et $\epsilon_2 = -$, peut donner cette projection, ce qui donne

$$|1, -1\rangle = |-, -\rangle, \quad (2.23)$$

avec, à partir de (2.20), la vérification

$$S^2|-, -\rangle = \hbar^2 1(1+1)|-, -\rangle,$$

pour laquelle $S = 1$. À partir des valeurs possibles de M pour $S = 1$ en (2.19), il reste $M = 0$ comme dernière projection. Pour l'obtention du vecteur $|1, 0\rangle$ qui lui est associé, on peut appliquer l'opérateur d'échelle total $S_- = S_{1-} + S_{2-}$ à $|1, 1\rangle$:

$$\begin{aligned} S_-|1, 1\rangle &= \hbar \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}|1, 0\rangle \\ &= \hbar \sqrt{2}|1, 0\rangle. \end{aligned} \quad (2.24)$$

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

TABLE 2.1
Composition de deux spins $\frac{1}{2}$.

Compte tenu de (2.22), cette équation peut aussi s'écrire

$$\begin{aligned}
 (S_{1-} + S_{2-})|+, +\rangle &= S_{1-}|+, +\rangle + S_{2-}|+, +\rangle \\
 &= \hbar\sqrt{\frac{3}{4} - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} - 1)}|-, +\rangle + \hbar\sqrt{\frac{3}{4} - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} - 1)}|+, -\rangle \\
 &= \hbar(|-, +\rangle + |+, -\rangle).
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

En comparant les deux expressions, on peut en extraire le vecteur normé,

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle + |-, +\rangle). \tag{2.26}$$

On voit que la valeur $M = 0$ fait intervenir deux vecteurs de base produit tensoriel et cette valeur de M devrait correspondre à un espace de dimension 2. Il y a donc un autre vecteur possible avec la même valeur de M , mais ayant une valeur de S différente. La seule possibilité est le vecteur $|0, 0\rangle$ avec $S = 0$ et $M = 0$ que l'on peut écrire sous la forme

$$|0, 0\rangle = \alpha|+, -\rangle + \beta|-, +\rangle, \tag{2.27}$$

où les constantes α et β peuvent être choisies réelles. En vertu de (2.14), ce vecteur est d'abord normé, ce qui implique

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1.$$

Il doit aussi être orthogonal à $|1, 0\rangle$, ce qui conduit

$$\begin{aligned}
 \langle 1, 0|0, 0\rangle = 0 &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \underbrace{\langle +, -|+, -\rangle}_{=1} + \frac{\beta}{\sqrt{2}} \underbrace{\langle -, +|-, +\rangle}_{=1} \\
 \alpha &= -\beta.
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

La solution immédiate des deux équations pour α et β conduit au résultat

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle - |-, +\rangle). \tag{2.29}$$

Ici on a utilisé la *convention de phase* qui fixe le signe global en imposant le signe + devant le ket $|+, -\rangle$, soit celui ayant la plus grande valeur de ϵ_1 ($= +$). Le tableau (2.1) résume la composition de deux spins $\frac{1}{2}$.

Ainsi, pour $S = 1$, les trois valeurs de M donnent un *triplet* d'états, alors que $S = 0$ donne un seul vecteur, appelé le *singulet* de spin. On vérifie que dans la nouvelle base, le nombre d'états est conservé, à savoir

$$\dim\{\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2\} = \dim\{\mathcal{E}_{S=1} \oplus \mathcal{E}_{S=0}\} = 3 \oplus 1. \tag{2.30}$$

L'espace produit tensoriel devient une somme directe des sous-espaces $S = 1$ et $S = 0$ du spin total.

2.2 Addition de deux moments cinétiques

La procédure de composition de deux moments cinétiques quelconques $\mathbf{J}_1 (= \mathbf{L}_1, \mathbf{S}_1 \dots)$ et $\mathbf{J}_2 (= \mathbf{L}_2, \mathbf{S}_2 \dots)$ suit essentiellement les mêmes étapes que pour l'exemple simple ci-dessus. On part de l'ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C), $\{\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z}\}$, associé à l'ensemble de vecteurs propres communs produit tensoriel,

$$\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\}$$

pour j_1 et j_2 fixés. Ces kets de base sont produit tensoriel dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$; ils obéissent aux équations aux valeurs propres,

$$\mathbf{J}_{1,2}^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = j_{1,2}(j_{1,2} + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad j_{1,2} : \text{entiers ou demi-entiers} \quad (2.31)$$

$$J_{1,2,z} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = m_{1,2}\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad -j_{1,2} \leq m_{1,2} \leq j_{1,2}, \quad (2.32)$$

et satisfont les relations d'orthogonalité

$$\langle j_1, j_2; m'_1, m'_2 | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle = \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2}, \quad (2.33)$$

On remplace cet E.C.O.C. par un autre ensemble, $\{\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2\} \rightarrow \{\mathbf{J}^2, J_z\}$ ³, construit cette fois à l'aide de \mathbf{J}^2 et J_z , où

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (2.34)$$

est le *moment cinétique total*. Les nouvelles équations aux valeurs propres sont données par

$$\mathbf{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, M\rangle, \quad (2.35)$$

$$J_z |J, M\rangle = M\hbar |J, M\rangle, \quad (2.36)$$

$$\langle J, M | J', M' \rangle = \delta_{J' J} \delta_{M' M}. \quad (2.37)$$

Ainsi, dans ce *changement de base*, on cherche à déterminer les valeurs possibles de J et M , ainsi que la forme des vecteurs propres $|J, M\rangle$, fonction des anciens vecteurs produits tensoriels de l'ensemble $\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\}$, soit

$$\begin{aligned} |J, M\rangle &= \mathbb{I}_1 \otimes \mathbb{I}_2 |J, M\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \end{aligned} \quad (2.38)$$

où à l'instar de (2.15), les coefficients $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle$ pour le changement de base (transformation unitaire) sont appelés les *coefficients Clebsch-Gordan*.

Maintenant \mathbf{J} est un moment cinétique vérifiant les commutateurs habituels, soit

$$[\mathbf{J}^2, J_z] = 0,$$

ainsi que

$$[J_z, J_\pm] = \pm \hbar J_\pm$$

pour les opérateurs d'échelle, $J_\pm \equiv J_x \pm iJ_y$. Ces derniers obéissent aux équations

$$J_\pm |J, M\rangle = \hbar \sqrt{J(j+1) - M(M \pm 1)} |J, M \pm 1\rangle. \quad (2.39)$$

Ainsi, $J_\pm |J, \pm J\rangle = 0$ et la valeur de M est comprise dans l'intervalle

$$-J \leq M \leq J \quad (2.40)$$

M	$J = j_1 + j_2$	$j_1 + j_2 - 1$...	$j_1 - j_2$
$j_1 + j_2$	$ j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$	\emptyset	...	\emptyset
$j_1 + j_2 - 1$	$ j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$	\emptyset	\emptyset
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$j_1 - j_2$	$ j_1 + j_2, j_1 - j_2\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, j_1 - j_2\rangle$...	$ j_1 - j_2, j_1 - j_2\rangle$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$-j_1 + j_2$	$ j_1 + j_2, -j_1 + j_2\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, -j_1 + j_2\rangle$...	$ j_1 - j_2, -j_1 + j_2\rangle$
$-j_1 + j_2 - 1$	$ j_1 + j_2, -j_1 + j_2 - 1\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, -j_1 + j_2 - 1\rangle$...	\emptyset
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$-j_1 - j_2$	$ j_1 + j_2, -j_1 - j_2\rangle$	\emptyset	...	\emptyset

TABLE 2.2
Table de composition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

avec le résultat attendu de $2J + 1$ valeurs possibles de M .

Pour la détermination des vecteurs $|J, M\rangle$ en termes des vecteurs produits tensoriel $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$, il est utile de se référer au tableau (2.2) ci-dessous qui classe en fonction de J et M tous les kets possibles.

Dans un premier temps, il est utile de souligner que les vecteurs propres produit tensoriel sont automatiquement vecteurs propres de $J_z = J_{1z} + J_{2z}$:

$$J_z |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = \hbar \underbrace{(m_1 + m_2)}_M |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle. \quad (2.41)$$

Selon (2.36), tout $|J, M\rangle$ doit ainsi satisfaire la contrainte

$$M = m_1 + m_2. \quad (2.42)$$

Cette contrainte en fonction de m_1 et m_2 est illustrée à la figure 2.1 pour un cas particulier de j_1 et j_2 .

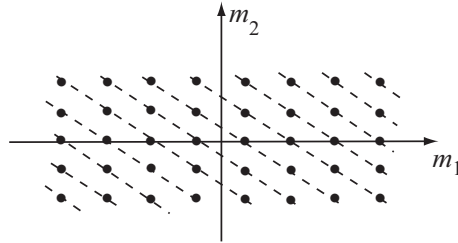


FIGURE 2.1

Exemple des valeurs possibles de M en fonction des projections m_1 et m_2 admises pour $j_1 = \frac{7}{2}$ ($-\frac{7}{2} \leq m_1 \leq \frac{7}{2}$) et $j_2 = 2$ ($-2 \leq m_2 \leq 2$). Les lignes pointillés représentent l'équation (2.42) pour les différentes valeurs de M possibles. Le nombre de points total correspond au nombre total d'états de \mathcal{E} , soit $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 8 \times 5 = 40$, tandis que la longueur des arêtes verticales du rectangle d'états, soit $j_2 - (-j_2) = 2j_2$, est égale à la longueur de l'intervalle des valeurs prises par J , i.e., $J_{\max} - J_{\min}$ (voir texte).

3. Comme tous les vecteurs ont les mêmes valeurs de j_1 et j_2 , on peut omettre leur présence explicite dans l'E.C.O.C..

Si on débute avec le premier vecteur de la première colonne $|J, j_1 + j_2\rangle$, les seules valeurs de m_1 et m_2 qui donnent le M maximum, soit $M = j_1 + j_2$ sont obligatoirement les valeurs maximales respectives de m_1 et m_2 , soit $m_1 = j_1$ et $m_2 = j_2$. Dans l'exemple de la figure 2.1, cette valeur correspond à l'unique point du coin supérieur droit. Selon (2.40), la valeur de J pour la première colonne est alors $J = j_1 + j_2$.

On vérifie en effet que

$$\begin{aligned} J^2 |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle &= (J_1^2 + J_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + \underbrace{J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+}}_{=0}) |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle \\ &= \hbar^2(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

On aura donc comme premier vecteur :

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle. \quad (2.44)$$

Le deuxième vecteur de la première colonne avec la valeur $M = j_1 + j_2 - 1$ s'obtient aisément par simple application de $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ sur (2.44). Ainsi selon (2.39),

$$J_- |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = \hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} &= (J_{1-} + J_{2-}) |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle \\ &= \hbar \sqrt{2j_1} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \hbar \sqrt{2j_2} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle. \end{aligned} \quad (2.46)$$

En comparant cette dernière équation avec la première ligne, on trouve l'expression

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle. \quad (2.47)$$

Les deux couples de valeurs (m_1, m_2) satisfaisant (2.42) sont reliés par la deuxième droite pointillée de la figure 2.1 sous le coin supérieur droit.

Par application $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ à ce vecteur, on obtient de manière similaire $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle$, et ainsi de suite pour tous autres les vecteurs de la première colonne jusqu'au dernier, lequel prend obligatoirement la forme

$$|j_1 + j_2, -j_1 - j_2\rangle = |j_1, j_2; -j_1, -j_2\rangle, \quad (2.48)$$

puisque'une seule combinaison, soit $m_1 = -j_1$ et $m_2 = -j_2$, peut donner la projection minimale $M = -j_1 - j_2$ (coin inférieur gauche dans l'exemple de la fig. 2.1).

Si on revient au vecteur (2.47) de la deuxième ligne, on constate qu'il appartient à un espace de dimension 2 de vecteurs produit tensoriel ayant la même valeur de M . Si on se reporte à l'exemple de la figure 2.1, cette dimension 2 correspond au nombre de points qui passe par la deuxième ligne sous le coin supérieur droit. Il y a donc un autre vecteur avec le même $M = j_1 + j_2 - 1$, mais qui doit appartenir à une autre valeur de J , soit obligatoirement $J = j_1 + j_2 - 1$ puisque celle-ci admet cette valeur de M comme projection maximum [c.f. (2.40)]. C'est ce qui fixe la valeur de J de la deuxième colonne qui diminue donc d'une unité. Ainsi, en accord avec (2.47), le premier vecteur $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ donnera la combinaison suivante :

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \beta |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \quad (2.49)$$

où α et β peuvent être choisies réelles⁴. Ces constantes sont assujetties aux contraintes de normalisation

$$\langle j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle = 1$$

et selon (2.37), d'orthogonalité avec le vecteur de la première colonne (2.47),

$$\langle j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle = 0,$$

4. Les coefficients de Clebsch-Gordan sont abordés à la section § 2.3.

Chapitre 2. Composition du moment cinétique

ce qui donne respectivement,

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1, \quad (2.50)$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1}}. \quad (2.51)$$

$$(2.52)$$

La solution de ces deux équations est immédiate et conduit à l'expression

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \quad (2.53)$$

où la convention de signe (phase) impose un signe positif au coefficient du ket avec m_1 le plus grand (ici β).

Pour les autres vecteurs de la deuxième colonne, on procède de la même manière que pour la première colonne, soit par application successive de $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ à (2.53). Ainsi le troisième vecteur de la deuxième colonne $J = j_1 + j_2 - 1$ combinera les trois vecteurs de même M , $|j_1, j_2; j_1 - 1, j_2 - 1\rangle$, $|j_1, j_2; j_1 - 2, j_2\rangle$, et $|j_1, j_2; j_1, j_2 - 2\rangle$ appartenant à un sous-espace de dimension 3. Dans l'exemple de la figure 2.1, cela correspond à la troisième droite à partir du coin supérieur droit qui contient 3 points. Il y a donc trois vecteurs possibles pour ce même M : celui de la première colonne, de la deuxième, alors que le troisième vecteur se doit d'appartenir à la troisième colonne, fixant ainsi une nouvelle valeur de J à $J = j_1 + j_2 - 2$, en accord avec (2.40). Le premier vecteur de cette colonne est une combinaison linéaire des trois vecteurs ci-dessus,

$$|j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle = \alpha |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2 - 1\rangle + \beta |j_1, j_2; j_1 - 2, j_2\rangle + \gamma |j_1, j_2; j_1, j_2 - 2\rangle. \quad (2.54)$$

De la même manière que pour la deuxième colonne, nous aurons une contrainte de normalisation et deux autres d'orthogonalité avec les kets des deux colonnes précédentes avec le même M :

$$\langle j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 | j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 \rangle - 1 = f_1(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \quad (2.55)$$

$$\langle j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2 | j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 \rangle = f_2(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \quad (2.56)$$

$$\langle j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2 | j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 \rangle = f_3(\alpha, \beta, \gamma) = 0. \quad (2.57)$$

Nous aurons donc trois équations et trois inconnues, donnant une solution unique pour α , β , et γ avec la convention de signe indiquée plus haut. De proche en proche, on détermine ainsi tous les vecteurs du tableau de façon unique avec toutes les valeurs de J et M .

Les valeurs possibles de J , associées comme on l'a vu à la dimension de l'espace des kets pour un M donné, ne diminuent pas indéfiniment. La valeur minimale est atteinte lorsque $J = j_1 - j_2$ si $j_1 \geq j_2$ au départ (ou $j_2 - j_1$ si on avait pris $j_2 \geq j_1$). Le nombre de valeurs de J est $2j_2 + 1$. Dans l'exemple de la figure 2.1, on le vérifie lorsque la droite décrite par M en (2.42) comprend le coin inférieur droit, le nombre de droites de M est alors bien égal à $2j_2 + 1$. On doit donc avoir $J_{\max} - J_{\min} = 2j_2$, valeur qui correspond à la grandeur des arêtes verticales du rectangle de la figure 2.1. Ainsi, comme $J_{\max} = j_1 + j_2$, nous aurons $J_{\min} = j_1 - j_2$ (ou $j_2 - j_1$ si au départ, $j_2 \geq j_1$) comme valeur minimale de J .

En résumé, les valeurs de J sont données par

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2 + 1, j_1 - j_2, \quad (j_1 \geq j_2) \quad (2.58)$$

ces valeurs satisfont la *règle du triangle*. On vérifie que cette répartition donne lieu à une somme directe d'espaces de Hilbert de J différents dont la dimension totale est bien identique à celle du produit tensoriel $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ de l'E.C.O.C initial :

$$\begin{aligned} \dim \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \\ &= \dim \{ \mathcal{E}_{j_1+j_2} \oplus \mathcal{E}_{j_1+j_2-1} \oplus \dots \oplus \mathcal{E}_{j_1-j_2} \} \end{aligned} \quad (2.59)$$

L'unicité des solutions de (2.55-2.57) (et leurs analogues pour les autres entrées des autres colonnes) démontre qu'à chaque couple de nombres quantiques J, M correspond un seul et unique vecteur $|J, M\rangle$. On en conclut que l'ensemble d'observables $\{J^2, J_z, J_1^2, J_2^2\}$ est bien un E.C.O.C.

On peut résumer le contenu de cette section par l'énoncé du théorème d'addition des moments cinétiques :

Théorème. Dans l'espace $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ de dimension $(2j_2 + 1)(2j_1 + 1)$ et généré par l'ensemble de vecteurs $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$ avec j_1 et j_2 fixés,

i) Les valeurs possibles de J sont

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (2.60)$$

ii) À chaque valeur de J correspond un multiplet de $(2J + 1)$ vecteurs $|J, M\rangle$ possibles pour le moment cinétique total.

Composition du moment cinétique orbital et du spin $\frac{1}{2}$

Une application importante de la procédure ci-dessus est celle de l'addition d'un moment cinétique orbital L et d'un spin $\frac{1}{2}$, S . Le moment cinétique total est dans ce cas,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (2.61)$$

C'est le cas de toute particule de spin $\frac{1}{2}$ avec degrés de liberté orbitaux comme pour l'électron vu au chapitre 1. On s'intéresse donc au changement d'E.C.O.C. $\{L^2, L_z, S^2, S_z\} \rightarrow \{L^2, S^2, J^2, J_z\}$. Pour l'ensemble de départ $\{L^2, L_z, S^2, S_z\}$, on a les équations aux valeurs propres [c.f. (2.31-2.32)] :

$$L^2|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle \quad (2.62)$$

$$S^2|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle \quad (2.63)$$

$$L_z|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle = m\hbar|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle \quad (2.64)$$

$$S_z|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle = m_s\hbar|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle \quad (2.65)$$

dans l'espace produit tensoriel de vecteurs propres communs :

$$\{|\ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle = |\ell, m\rangle \otimes |\frac{1}{2}, m_s\rangle\} \in \mathcal{E} = \mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s \quad (2.66)$$

Pour l'ensemble d'arrivée, $\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$, on cherche les nouveaux vecteurs propres $|J, M\rangle$ obéissant aux équations [c.f. (2.35-2.36)] :

$$J^2|J, M\rangle = J(J + 1)\hbar^2|J, M\rangle, \quad (2.67)$$

$$J_z|J, M\rangle = M\hbar|J, M\rangle, \quad (2.68)$$

M/J	$\ell + \frac{1}{2}$	$\ell - \frac{1}{2}$
$\ell + \frac{1}{2}$	$ \ell + \frac{1}{2}, \ell + \frac{1}{2}\rangle$	\emptyset
$\ell - \frac{1}{2}$	$ \ell + \frac{1}{2}, \ell - \frac{1}{2}\rangle$	$ \ell - \frac{1}{2}, \ell - \frac{1}{2}\rangle$
\vdots	\vdots	\vdots
$-\ell + \frac{1}{2}$	$ \ell + \frac{1}{2}, -\ell + \frac{1}{2}\rangle$	$ \ell - \frac{1}{2}, -\ell - \frac{1}{2}\rangle$
$-\ell - \frac{1}{2}$	$ \ell + \frac{1}{2}, -\ell - \frac{1}{2}\rangle$	\emptyset

TABLE 2.3
Vecteurs propres de la composition de L et S .

Chapitre 2. Composition du moment cinétique

Selon le théorème d'addition du moment cinétique, nous aurons deux valeurs possibles de J , soit $J = \ell + \frac{1}{2}$ et $J = \ell - \frac{1}{2}$ ($\ell > 0$) représentées par les deux colonnes de J dans le tableau 2.3. Le premier vecteur de la première colonne a la valeur M maximale, soit $\ell + \frac{1}{2}$. En accord avec la contrainte (2.42) pour M , la seule combinaison possible pour les projections est $m = \ell$ et $m_s = \frac{1}{2}$, ce qui permet d'établir

$$|\ell + \frac{1}{2}, \ell + \frac{1}{2}\rangle = |\ell, \frac{1}{2}; \ell, \frac{1}{2}\rangle. \quad (2.69)$$

Le vecteur de la deuxième colonne peut être obtenu immédiatement en posant $j_1 = \ell$ et $j_2 = \frac{1}{2}$ dans l'expression (2.47), :

$$|\ell + \frac{1}{2}, \underbrace{\ell - \frac{1}{2}}_{=M}\rangle = \sqrt{\frac{\ell}{\ell + \frac{1}{2}}} |\ell, \frac{1}{2}; \underbrace{\ell - 1, \frac{1}{2}}_{M - \frac{1}{2}}\rangle + \sqrt{\frac{1}{2\ell + 1}} |\ell, \frac{1}{2}; \underbrace{\ell}_{M + \frac{1}{2}}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (2.70)$$

dont les deux vecteurs à la droite de cette expression correspondent aux deux possibilités $(\ell - 1, \frac{1}{2})$ et $(\ell, -\frac{1}{2})$ pour le couple de projections (m, m_s) . Les autres vecteurs de la colonne s'obtiennent en appliquant l'opérateur d'échelle $J_- = L_- + S_-$ de part et d'autre de (2.70). Cependant, afin de trouver une forme générique d'un vecteur quelconque de la colonne en fonction de M , on constate dans un premier temps que suite à l'application de J_- , tout vecteur de la première colonne s'écrit avec une dépendance sur M analogue à (2.70), à savoir

$$|\ell + \frac{1}{2}, M\rangle = \alpha |\ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta |\ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, \quad (2.71)$$

où les coefficients α et β qui seront évidemment dépendants de la valeur de M prise.

Comme l'espace pour chaque ligne est de dimension 2 ($=2j_2 + 1$, c.f. figure 2.1), les vecteurs de la deuxième colonne sont issus des mêmes vecteurs produit-tensoriel et sont nécessairement de la forme

$$|\ell - \frac{1}{2}, M\rangle = \alpha' |\ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta' |\ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (2.72)$$

Ces vecteurs sont normés et orthogonaux entre eux [c.f. (2.37) et (2.33)], ce qui dans l'ordre donne les trois contraintes :

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1, \quad (2.73)$$

$$\alpha'^2 + \beta'^2 = 1, \quad (2.74)$$

$$\alpha\alpha' + \beta\beta' = 0. \quad (2.75)$$

Une quatrième équation est nécessaire afin d'obtenir les expressions des coefficients de façon unique. Celle-ci peut être obtenue à l'aide de l'action de J^2 sur les vecteurs de l'une ou l'autre des deux colonnes. En utilisant l'identité,

$$J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+, \quad (2.76)$$

de part et d'autre de (2.71),

$$J^2 |\ell + \frac{1}{2}, M\rangle = \hbar^2 (\ell + \frac{1}{2})(\ell + \frac{3}{2}) |\ell + \frac{1}{2}, M\rangle \quad (2.77)$$

$$= \hbar^2 (\ell + \frac{1}{2})(\ell + \frac{3}{2}) [\alpha |\ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta |\ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle] \quad (2.78)$$

$$= (\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+) |\ell + \frac{1}{2}, M\rangle \quad (2.79)$$

$$= \{ \alpha \hbar^2 [\ell(\ell + 1) + \frac{3}{4} + (M - \frac{1}{2})] + \beta \hbar^2 \sqrt{\ell(\ell + 1) - (M + \frac{1}{2})(M - \frac{1}{2})} \} |\ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ + \{ \beta \hbar^2 [\ell(\ell + 1) + \frac{3}{4} - (M + \frac{1}{2})] + \alpha \hbar^2 \sqrt{\ell(\ell + 1) - (M + \frac{1}{2})(M - \frac{1}{2})} \} |\ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (2.80)$$

À partir de l'égalité entre (2.78) et (2.80), on trouve la quatrième relation :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \sqrt{\frac{\ell + M + \frac{1}{2}}{\ell - M + \frac{1}{2}}}. \quad (2.81)$$

De cette expression et de (2.73) pour la norme, on a

$$\beta = \pm \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - M}{2\ell + 1}} \rightarrow + \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - M}{2\ell + 1}}, \quad (2.82)$$

où la convention de phase pour (2.71) fixe le signe de β . De (2.81), on trouve l'expression de α

$$\alpha = \sqrt{\frac{\ell + M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}}. \quad (2.83)$$

Maintenant pour α' et β' , on utilise les expressions de α et β dans (2.75), pour obtenir

$$\frac{\alpha'}{\beta'} = - \sqrt{\frac{\ell - M + \frac{1}{2}}{\ell + M + \frac{1}{2}}}. \quad (2.84)$$

À partir de (2.74), on a

$$\beta' = + \sqrt{\frac{\ell + M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}}, \quad (2.85)$$

où le signe de β' est fixé par la convention de phase pour (2.72). En dernier lieu, la substitution dans (2.84) donnera

$$\alpha' = - \sqrt{\frac{\ell - M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}}. \quad (2.86)$$

En définitive, à partir de (2.82-2.83) et (2.85-2.86), on trouve respectivement

$$|\ell + \frac{1}{2}, M\rangle = \sqrt{\frac{\ell + M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |\ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{\ell - M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |\ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (2.87)$$

et

$$|\ell - \frac{1}{2}, M\rangle = - \sqrt{\frac{\ell - M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |\ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{\ell + M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |\ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, \quad (2.88)$$

correspondant aux kets de chacune des colonnes du tableau (2.3) en fonction de M . Ces deux expressions peuvent être mises en représentation de spineurs. À partir des représentations position (angulaire) et matricielle (spin) des kets produit tensoriel,

$$\langle \theta, \varphi | \ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \rightarrow \langle \theta, \varphi | \ell, M - \frac{1}{2} \rangle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_\ell^{M-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

et

$$\langle \theta, \varphi | \ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \rightarrow \langle \theta, \varphi | \ell, M + \frac{1}{2} \rangle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ Y_\ell^{M+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix},$$

on peut écrire (2.87) et (2.88) en forme de spineurs :

$$[\psi_{\ell \pm \frac{1}{2}, M}] = \frac{1}{\sqrt{2\ell + 1}} \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\ell + \frac{1}{2} \pm M} Y_\ell^{M-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\ell + \frac{1}{2} \mp M} Y_\ell^{M+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (2.89)$$

lesquels sont fonction des harmoniques sphériques $Y_\ell^{M \pm \frac{1}{2}}(\theta, \varphi)$.

Chapitre 2. Composition du moment cinétique

On peut clore cet exemple important de composition en donnant la forme des spineurs pour l'E.C.O.C. $\{A, L^2, J^2, J_z\}$ élargi par l'ajout de l'observable A lié à la variable radiale r (comme par exemple, l'hamiltonien, pour un potentiel central). Dans ce cas, les kets de la base standard $\{|k, \ell, \frac{1}{2}; m, m_s\rangle = |k, \ell, m\rangle \otimes |\frac{1}{2}, m_s\rangle\}$ pour l'E.C.O.C. de départ $\{A, L^2, L_z, S^2, S_z\}$ (c.f. Tableau 1.1), et les expressions (2.87) et (2.88) deviennent :

$$|k, \ell + \frac{1}{2}, M\rangle = \sqrt{\frac{\ell + M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |k, \ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{\ell - M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |k, \ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (2.90)$$

et

$$|k, \ell - \frac{1}{2}, M\rangle = -\sqrt{\frac{\ell - M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |k, \ell, \frac{1}{2}; M - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{\ell + M + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} |k, \ell, \frac{1}{2}; M + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (2.91)$$

En représentation position $\{|\mathbf{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle\}$ et matricielle pour la partie spin, ces deux vecteurs mis en forme de spineurs deviennent

$$[\psi_{k, \ell \pm \frac{1}{2}, M}] = \frac{1}{\sqrt{2\ell + 1}} R_{k, \ell}(r) \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\ell + \frac{1}{2} \pm M} Y_{\ell}^{M - \frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\ell + \frac{1}{2} \mp M} Y_{\ell}^{M + \frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (2.92)$$

où nous avons utilisé $\langle \mathbf{r} | k, \ell, m \rangle = R_{k, \ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$.

2.3 Coefficients de Clebsch-Gordan

Nous avons dans la section précédente que la détermination des états propres de l'E.C.O.C. $\{J^2, J_z\}$ du moine cinétique total correspondait à un changement de base que l'on a déjà illustré par l'expression

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle. \quad (2.93)$$

Les coefficients *Clebsch-Gordan* (C-G), $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle$, représentent donc les éléments de matrice de la transformation unitaire S permettant le passage $\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\} \rightarrow |J, M\rangle\}$ entre les deux bases. Ces coefficients ne dépendent que des moments cinétiques impliqués et nul autre observable extérieure aux E.C.O.C. concernés. Par construction, ils obéissent à la relation

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle \neq 0, \text{ si } \begin{cases} M = m_1 + m_2 \\ J = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|. \end{cases} \quad (2.94)$$

La propriété d'unitarité, $SS^\dagger = \mathbb{I}$, pour l'opérateur de transformation se vérifie aisément, à savoir

$$\sum_{m_1 = -j_1}^{+j_1} \sum_{m_2 = -j_2}^{+j_2} \langle J, M | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J', M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (2.95)$$

ou de manière équivalente,

$$\sum_{J = |j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} \sum_{M = -J}^{+J} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle \langle J, M | j_1, j_2; m'_1, m'_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (2.96)$$

Ces relations sont aussi appelées, relations d'orthogonalité des coefficients C-G.

Relations de récurrence et convention de phase des coefficients Clebsch-Gordan On a vu à la section précédente comment les vecteurs $|J, M\rangle$ à un J donné (colonne du tableau 2.2) étaient reliés entre eux pour différentes valeurs de M via l'application des opérateurs d'échelle J_{\pm} . Ces opérateurs donnent lieu à deux relations de récurrence entre les coefficients C-G. Pour les obtenir, appliquons dans un premier temps, $J_- = J_{1-} + J_{2-}$, de part et d'autre de la décomposition (2.93) et multiplions l'expression résultante par le bra $\langle j_1, j_2; m_1, m_2|$, ce qui donne après application de la relation d'orthogonalité (2.33) :

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M-1 \rangle &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)} \langle j_1, j_2; m_1+1, m_2 | J, M \rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2+1 | J, M \rangle, \end{aligned} \quad (2.97)$$

qui est une première relation récurrence. Si on applique maintenant $J_+ = J_{1+} + J_{2+}$ de part et d'autre de (2.93) et qu'on multiplie l'expression résultante par le bra $\langle j_1, j_2; m_1, m_2|$, on a, suivant (2.33),

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J+1) - M(M+1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M+1 \rangle &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} \langle j_1, j_2; m_1-1, m_2 | J, M \rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2-1 | J, M \rangle, \end{aligned} \quad (2.98)$$

qui est la deuxième relation de recurrence des coefficients C-G.

Nous avons souligné lors de la démonstration du théorème d'addition des moments cinétiques la convention de phase appliquée à la décomposition (2.93). Cette convention de phase stipule que pour le vecteur $|J, J\rangle$ au sommet de chaque colonne, le coefficient C-G, $\langle j_1, j_2; j_1, J-j_1 | J, J \rangle$, avec le $m_1 (= j_1)$ maximal est pris réel et positif. La relation de récurrence (2.98) pour $M = J$ à droite implique de plus que tous les autres coefficients avec $M = J-1, J-2, \dots$ sont aussi réels – bien que leur signe puisse différer. On en conclut que tous les coefficients C-G sont réels, ce qui est compatible avec le choix utilisé à la section précédente.

2.4 Théorème de Wigner-Eckart

2.4.1 Opérateurs scalaires

Un opérateur B est dit *scalaire* s'il commute avec le moment cinétique total :

$$[B, \mathbf{J}] = 0. \quad (2.99)$$

Cette propriété de commutation avec le moment cinétique a des conséquences particulières pour les éléments de matrice de B dans la base de vecteurs propres communs à $\{\mathbf{J}^2, J_z\}$, comme par exemple la base standard $\{|k, j, m\rangle\}$. On constate en effet que si $[B, J_z] = 0$, B 'conserve' la valeur propre m de J_z . En fait, les deux observables partagent cette même valeur propre comme le montre l'élément de matrice du commutateur ci-dessus :

$$\langle k, j, m | [B, J_z] | k', j', m' \rangle = \underbrace{\hbar(m' - m)}_{=0} \underbrace{\langle k, j, m | B | k', j', m' \rangle}_{\neq 0} = 0. \quad (2.100)$$

Donc, si l'élément de matrice de B est non nul, on doit avoir $m = m'$, ce qui montre que B ne modifie pas la valeur de m . De plus, le commutateur (2.99) montre que

$$[B, \mathbf{J}^2] = \mathbf{J} \cdot [B, \mathbf{J}] + [B, \mathbf{J}] \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (2.101)$$

L'opérateur scalaire B conserve donc aussi la valeur propre de \mathbf{J}^2 , soit j . On peut alors écrire

$$\langle k, j, m | B | k', j', m' \rangle = b_j(k, k') \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \quad (2.102)$$

où en général B ne peut modifier que la valeur du nombre quantique k , extérieure au couple d'observables $\{J^2, J_z\}$. Il s'ensuit que si on considère le sous-espace $\mathcal{E}(k, j)$ de dimension $2j + 1$ (nombre de projections de m), la matrice de B dans $\mathcal{E}(k, j)$ sera, selon (2.102), diagonale. Pour deux opérateurs scalaires B et D , leurs matrices dans $\mathcal{E}(k, j)$ seront toutes deux diagonales, et par conséquent, proportionnelles entre elles. Cette relation de proportionnalité dans $\mathcal{E}(k, j)$ peut s'écrire :

$$P_{\mathcal{E}(k,j)} B P_{\mathcal{E}(k,j)} = \lambda_j(k) P_{\mathcal{E}(k,j)} D P_{\mathcal{E}(k,j)} \quad (2.103)$$

où $\lambda_j(k)$ est une constante pouvant dépendre de k et j . Ici

$$P_{\mathcal{E}(k,j)} = \sum_{m=-j}^{+j} |k, j, m\rangle \langle k, j, m| \quad (2.104)$$

est le projecteur dans $\mathcal{E}(k, j)$. L'égalité (2.103) exprime que les restrictions de B et D à $\mathcal{E}(k, j)$ sont proportionnelles entre elles.

2.4.2 Opérateurs vectoriels

Un opérateur V est dit *vectoriel* s'il entretient les relations de commutation suivantes avec le moment cinétique J du système :

$$[J_i, V_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} V_k \quad (2.105)$$

À titre d'exemples, mentionnons que J lui-même est vectoriel. Pour une particule avec spin, où $J = L + S$, L et S sont vectoriels, etc. Les conséquences de ces propriétés de commutation sont importantes. En effet, si à partir de (2.105), $[J_z, V_z] = 0$, alors

$$\langle k, j, m | [J_z, V_z] | k', j', m' \rangle = \hbar \underbrace{(m' - m)}_{=0} \underbrace{\langle k, j, m | V_z | k', j', m' \rangle}_{\neq 0} = 0 \quad (2.106)$$

et V_z conserve la valeur de m . Dans le sous-espace $\mathcal{E}(k, j)$, V_z sera diagonale comme J_z . Les deux seront proportionnels

$$P_{\mathcal{E}(k,j)} V_z P_{\mathcal{E}(k,j)} = \alpha(k, j) P_{\mathcal{E}(k,j)} J_z P_{\mathcal{E}(k,j)} \quad (2.107)$$

où $\alpha(k, j)$ est la constante de proportionnalité. À l'instar du moment cinétique, on peut définir des opérateurs d'échelle pour V :

$$V_{\pm} = V_x \pm iV_y, \quad (2.108)$$

lesquels, en vertu de (2.105), satisfont $[J_z, V_{\pm}] = \pm\hbar V_{\pm}$. Ces relations de commutation sont analogues à celles des opérateurs d'échelle du moment cinétique⁵. Il s'ensuit que la règle de sélection des éléments de matrice de V_{\pm} sur m sera la même que pour J_{\pm} :

$$\langle k, j, m | V_{\pm} | k', j', m' \rangle \neq 0, \text{ si } m = m' \pm 1. \quad (2.109)$$

Ainsi les restrictions $P_{\mathcal{E}(k,j)} V_{\pm} P_{\mathcal{E}(k,j)}$ de V_{\pm} à $\mathcal{E}(k, j)$ auront la même forme matricielle que $P_{\mathcal{E}(k,j)} J_{\pm} P_{\mathcal{E}(k,j)}$ et seront donc proportionnelles entre elles. On en conclut

$$P_{\mathcal{E}(k,j)} V_{\pm} P_{\mathcal{E}(k,j)} = \alpha_{\pm}(k, j) P_{\mathcal{E}(k,j)} J_{\pm} P_{\mathcal{E}(k,j)}. \quad (2.110)$$

Les constantes α_+ , α_- et α sont en fait égales. On le vérifie à l'aide des commutateurs issus de (2.108) et (2.105) :

$$\frac{1}{2\hbar} [J_+, V_-] = \frac{1}{2\hbar} [V_+, J_-] = V_z$$

5. $[J_z, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm}$.

À l'intérieur de $P_{\mathcal{E}(k,j)}$, on peut écrire

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar} P_{\mathcal{E}(k,j)} [J_+, V_-] P_{\mathcal{E}(k,j)} &= \frac{1}{2\hbar} P_{\mathcal{E}(k,j)} [V_+, J_-] P_{\mathcal{E}(k,j)} = P_{\mathcal{E}(k,j)} V_z P_{\mathcal{E}(k,j)} \\ \frac{\alpha_-}{2\hbar} P_{\mathcal{E}(k,j)} \underbrace{(J_+ J_- - J_- J_+)}_{2\hbar J_z} P_{\mathcal{E}(k,j)} &= \frac{\alpha_+}{2\hbar} P_{\mathcal{E}(k,j)} (J_+ J_- - J_- J_+) P_{\mathcal{E}(k,j)} = \alpha P_{\mathcal{E}(k,j)} J_z P_{\mathcal{E}(k,j)} \end{aligned} \quad (2.111)$$

et donc que $\alpha_{\pm} = \alpha$. On en conclut que si \mathbf{V} est vectoriel, alors

$$P_{\mathcal{E}(k,j)} \mathbf{V} P_{\mathcal{E}(k,j)} = \alpha(k, j) P_{\mathcal{E}(k,j)} \mathbf{J} P_{\mathcal{E}(k,j)}. \quad (2.112)$$

Il découle de cette importante relation que si deux opérateurs \mathbf{V} et \mathbf{V}' sont vectoriels, leurs restrictions à $\mathcal{E}(k, j)$ sont donc proportionnelles :

$$P_{\mathcal{E}(k,j)} \mathbf{V} P_{\mathcal{E}(k,j)} = \mu(k, j) P_{\mathcal{E}(k,j)} \mathbf{V}' P_{\mathcal{E}(k,j)}. \quad (2.113)$$

Les relations (2.103) et (2.113) constituent le *théorème de Wigner-Eckart* pour les opérateurs scalaires et vectoriels. Ce théorème se généralise à des opérateurs tensoriels.

2.4.3 Théorème de projection

Pour le calcul de α , on vérifie aisément dans un premier temps que $[\mathbf{J}, P_{\mathcal{E}}] = 0$, et donc l'égalité suivante est vérifiée

$$P_{\mathcal{E}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} P_{\mathcal{E}} = \mathbf{J} \cdot P_{\mathcal{E}} \mathbf{V} P_{\mathcal{E}} \quad (2.114)$$

$$= \alpha P_{\mathcal{E}} \mathbf{J}^2 P_{\mathcal{E}} \quad (2.115)$$

on trouve alors

$$\alpha = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{\mathcal{E}}}{\hbar^2 J(J+1)}. \quad (2.116)$$

Il s'ensuit que pour tout opérateur vectoriel dans $\mathcal{E}(k, j)$, nous avons

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{\mathcal{E}}}{\hbar^2 J(J+1)} \mathbf{J}. \quad (2.117)$$

Cette relation importante qui découle du théorème de Wigner-Eckart est aussi appelée *théorème de projection*.

Exemple 2.1 : Atome dans un champ magnétique : facteur de Landé

L'application d'un champ magnétique à un ion dans son état fondamental noté $^{2S+1}L_J$, est décrit par un hamiltonien paramagnétique de la forme

$$H = H_0 - \gamma(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \quad (2.118)$$

où nous avons omis le terme diamagnétique supposé négligeable.

Chapitre 2. Composition du moment cinétique

Dans le sous-espace $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ associé au fondamental, où ici E_0 est le nombre quantique (énergie) associé à H_0 , le théorème de projection permet de relier les opérateurs vectoriels \mathbf{L} et \mathbf{S} à \mathbf{J} :

$$\mathbf{L} = \frac{\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)}}{J(J+1)\hbar^2} \mathbf{J}, \quad (2.119)$$

$$\mathbf{S} = \frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)}}{J(J+1)\hbar^2} \mathbf{J}. \quad (2.120)$$

Les éléments de matrice s'effectuent aisément pour tout ket appartenant à $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$, soit

$$\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} = \langle \mathbf{L}^2 + \frac{1}{2}\mathbf{J}^2 - \frac{1}{2}\mathbf{L}^2 - \frac{1}{2}\mathbf{S}^2 \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} \quad (2.121)$$

$$= \hbar^2 \left(L(L+1) + \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \right) \quad (2.122)$$

et

$$\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} = \langle \mathbf{S}^2 + \frac{1}{2}\mathbf{J}^2 - \frac{1}{2}\mathbf{L}^2 - \frac{1}{2}\mathbf{S}^2 \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} \quad (2.123)$$

$$= \hbar^2 \left(S(S+1) + \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \right) \quad (2.124)$$

En substituant dans (2.119) et (2.120), puis dans (2.118), le terme paramagnétique à l'intérieur de $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ pourra s'écrire comme un couplage Zeeman au moment cinétique total :

$$H = H_0 - \gamma g_L \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.125)$$

où

$$g_L = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left[\frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \right] \quad (2.126)$$

est le *facteur de Landé*. Ainsi un champ $\mathbf{B} = Bz$ appliqué selon l'axe z lèvera la dégénérescence dans $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ en un multiplet de $2J + 1$ états égal au nombre de projections de J_z .

3

Méthodes d'approximation en mécanique quantique

3.1 Théorie des perturbations stationnaires

On s'intéresse à la solution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3.1)$$

pour un problème où l'hamiltonien

$$H = H_0 + W, \quad (3.2)$$

diffère d'une partie séparable exactement soluble, H_0 , par la *perturbation* W dont l'énergie caractéristique est supposée petite vis-à-vis les énergies propres de H_0 . En tant qu'*hamiltonien non perturbé*, H_0 obéit à l'équation

$$H_0|\varphi_n\rangle = E_n^0|\varphi_n\rangle, \quad (3.3)$$

pour laquelle les énergies propres E_n^0 et les fonctions propres associées $|\varphi_n\rangle$ sont supposées connues. Ici l'ensemble complet de fonctions propres non perturbées obéit à la relation d'orthogonalité

$$\langle\varphi_n|\varphi_{n'}\rangle = \delta_{nn'}. \quad (3.4)$$

Il est commode pour la suite d'écrire la perturbation sous la forme

$$W = \lambda\overline{W}, \quad (3.5)$$

faisant ressortir le paramètre $\lambda \ll 1$, considéré comme petit.

On supposera l'existence des développements, perturbatifs, en puissance de λ pour l'énergie et la fonction d'onde :

$$E = E_n^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (3.6)$$

$$|\psi\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda|\varphi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi^{(2)}\rangle + \dots, \quad (3.7)$$

On recherchera ainsi ordre par ordre les corrections $E^{(1)}, \dots$, et $|\varphi^{(1)}\rangle, \dots$, pour respectivement l'énergie et la fonction d'onde. Pour ce faire, on choisira dans un premier temps la normalisation de $|\psi\rangle$ en (3.7) ; elle sera telle que sa projection sur l'état non perturbé sera égale à l'unité :

$$\langle\varphi_n|\psi\rangle = 1 = \underbrace{\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle}_{=1} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle\varphi_n|\varphi^{(k)}\rangle. \quad (3.8)$$

Chapitre 3. Méthodes d'approximation en mécanique quantique

Par ce choix, on en conclut qu'ordre par ordre, les corrections à la fonction d'onde sont orthogonales à l'état non perturbé :

$$\langle \varphi_n | \varphi^{(k)} \rangle = 0, \quad (k \geq 1). \quad (3.9)$$

Afin de trouver les différents coefficients des développements perturbatifs, on insère les expressions pour (3.6) et (3.7) dans l'équation de Schrödinger (3.1), ce qui permet d'écrire

$$(H_0 + \lambda \overline{W})(|\varphi_n\rangle + \lambda |\varphi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi^{(2)}\rangle + \dots) = (E_n^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(|\varphi_n\rangle + \lambda |\varphi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi^{(2)}\rangle + \dots), \quad (3.10)$$

qui est l'équation centrale de la théorie de perturbation stationnaire.

Ainsi, en comparant les deux membres de cette équation à l'ordre zéro en λ , nous aurons

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi_n\rangle, \quad (3.11)$$

soit l'équation en l'absence de perturbation. Au premier ordre en λ , on trouve à partir de (3.10),

$$H_0 |\varphi^{(1)}\rangle + \overline{W} |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\varphi_n\rangle. \quad (3.12)$$

Si on veut isoler la première correction en énergie, $E^{(1)}$, il suffit de projeter cette équation sur le vecteur non perturbé $|\varphi_n\rangle$. En utilisant (3.4) et (3.9), on trouve

$$\begin{aligned} E_n^0 \underbrace{\langle \varphi_n | \varphi^{(1)} \rangle}_{=0} + \langle \varphi_n | \overline{W} | \varphi_n \rangle &= E_n^0 \underbrace{\langle \varphi_n | \varphi^{(1)} \rangle}_{=0} + E^{(1)} \\ E_n^{(1)} &= \langle \varphi_n | \overline{W} | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Au premier ordre de perturbation, l'énergie est donc de la forme

$$\boxed{E = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle}, \quad (3.14)$$

où suivant (3.5), nous avons réincorporer le petit paramètre λ dans la perturbation. La correction se résume donc à évaluer l'élément de matrice diagonal de la perturbation dans l'état non perturbé $|\varphi_n\rangle$.

Si on cherche à évaluer la première correction à la fonction d'onde, il s'agit d'isoler de (3.12) l'expression pour $|\varphi^{(1)}\rangle$. En projetant sur $|\varphi_{n'}^i\rangle$, où $i = 1, \dots, g_{n'}$ est l'indice de dégénérescence de l'état n' , nous avons dans un premier temps en utilisant (3.9) :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{n'}^i | \varphi^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \varphi_{n'}^i | \overline{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0} \\ \underbrace{\sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{g_{n'}} |\varphi_{n'}^i\rangle \langle \varphi_{n'}^i |}_{\mathbb{I} - |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|} \varphi^{(1)} &= \sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{g_{n'}} |\varphi_{n'}^i\rangle \frac{\langle \varphi_{n'}^i | \overline{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

où le premier terme de la deuxième ligne peut être relié à la relation de fermeture. En utilisant (3.9) pour le terme résiduel, on trouve la correction à l'ordre λ :

$$|\varphi^{(1)}\rangle = \sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{g_{n'}} |\varphi_{n'}^i\rangle \frac{\langle \varphi_{n'}^i | \overline{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0}, \quad (3.16)$$

d'où l'on tire, suivant (3.7), la fonction d'onde au premier ordre

$$\boxed{|\psi\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{g_{n'}} |\varphi_{n'}^i\rangle \frac{\langle \varphi_{n'}^i | W | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0}}. \quad (3.17)$$

Si on regarde maintenant les corrections au second ordre, on a à partir de (3.10) :

$$H_0|\varphi^{(2)}\rangle + \overline{W}|\varphi^{(1)}\rangle = E_n^0|\varphi^{(2)}\rangle + E^{(1)}|\varphi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|\varphi_n\rangle. \quad (3.18)$$

Pour la correction en énergie à cet ordre, il suffit d'isoler $E^{(2)}$. On procède de la même manière que précédemment en projetant l'équation sur $|\varphi_n\rangle$, ce qui donne compte tenu de (3.9),

$$E^{(2)} = \langle \varphi_n | \overline{W} | \varphi^{(1)} \rangle. \quad (3.19)$$

Ainsi, on constate que les corrections au deuxième ordre en énergie s'obtiennent à partir des corrections (3.16) obtenues à l'ordre inférieur pour la fonction d'onde.¹ En substituant l'expression obtenue en (3.16), nous obtenons

$$E^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{g_{n'}} \frac{|\langle \varphi_{n'}^i | \overline{W} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}. \quad (3.22)$$

L'énergie (3.6) au deuxième ordre s'obtient en combinant (3.14) et (3.22),

$$E = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{g_{n'}} \frac{|\langle \varphi_{n'}^i | W | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}. \quad (3.23)$$

Exemple 3.1 : Rotateur rigide dans un champ électrique

Dans cet exemple, on cherche à connaître la correction à l'énergie du fondamental d'un rotateur rigide chargé par son couplage à un champ électrique uniforme $\mathbf{E} = \mathcal{E}\mathbf{z}$, orienté selon l'axe z . L'hamiltonien du système est donné par

$$H = H_0 + W_S, \quad (3.24)$$

où H_0 est partie non perturbée du rotateur rigide qui est de la forme

$$H_0 = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}, \quad (3.25)$$

où L est l'opérateur moment cinétique et I le moment d'inertie du rotateur. Le terme de type Stark, W_S , contient le couplage avec le champ électrique qui est de type dipolaire :

$$W_S = -q\mathcal{E}r_0 \cos \theta, \quad (3.26)$$

où q est la charge, r_0 le rayon (fixe) de la sphère. Le champ est supposé faible et W_S peut être considérée comme une faible perturbation.

Si on regarde dans un premier temps le spectre de H_0 , on constate que puisque L^2 a comme vecteurs propres les harmoniques sphériques

$$\langle \theta, \phi | \ell, m \rangle = Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (3.27)$$

H_0 obéit à l'équation aux valeurs propres :

$$H_0|\ell, m\rangle = E_\ell^0|\ell, m\rangle, \quad (3.28)$$

1. En fait, il en va de même à tous les ordres. En effet, les corrections $E^{(k)}$ à l'ordre k pour l'énergie découlent de (3.10) :

$$H_0|\varphi^{(k)}\rangle + \overline{W}|\varphi^{(k-1)}\rangle = E_n^0|\varphi^{(k)}\rangle + E^{(1)}|\varphi^{(k-1)}\rangle + \dots + E^{(k)}|\varphi_n\rangle, \quad (3.20)$$

ce qui, après contraction sur $|\varphi_n\rangle$ et l'utilisation de (3.9) permet d'isoler $E^{(k)}$:

$$E^{(k)} = \langle \varphi_n | \overline{W} | \varphi^{(k-1)} \rangle, \quad (3.21)$$

Ainsi, les corrections d'ordre k en énergie sont obtenues à partir de celles d'ordre $k-1$ pour la fonction d'onde.

où le spectre d'énergie non perturbée est donné par

$$E_\ell^0 = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1), \quad (\ell = 0, 1, \dots). \quad (3.29)$$

On en déduit que le fondamental $E_0^0 = 0$ a une énergie nulle. Le vecteur d'état correspondant est $|0, 0\rangle$ qui est non dégénéré et correspond à l'harmonique sphérique $Y_0^0(\theta, \phi)$ ($= 1/\sqrt{4\pi}$) en représentation position. Selon l'expression (3.23), nous aurons à l'ordre $\mathcal{O}(\mathcal{E}^2)$ pour l'énergie du fondamental,

$$E_0 = E_0^0 + \langle 0, 0 | W_S | 0, 0 \rangle + \sum_{\ell \neq 0} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{|\langle \ell, m | W_S | 0, 0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_\ell^0}. \quad (3.30)$$

La correction du première ordre est en fait nulle. En effet, en utilisant l'harmonique sphérique $Y_1^0 = \sqrt{3/(4\pi)} \cos \theta$, on a

$$\begin{aligned} \langle 0, 0 | W_S | 0, 0 \rangle &= -q\mathcal{E}r_0 \int Y_0^0(\theta, \phi) \cos \theta Y_0^0(\theta, \phi) d\Omega \\ &= -\frac{q\mathcal{E}r_0}{\sqrt{3}} \int Y_0^0(\theta, \phi) Y_1^0(\theta, \phi) d\Omega \\ &= 0, \end{aligned} \quad (3.31)$$

où la dernière ligne découle de l'orthogonalité des harmoniques sphériques. La première correction non nulle peut seulement apparaître à l'ordre supérieur et son évaluation passe par celui de l'élément de matrice du terme quadratique en champ électrique,

$$\begin{aligned} \langle \ell, m | W_S | 0, 0 \rangle &= -q\mathcal{E}r_0 \int Y_\ell^{m*}(\theta, \phi) \cos \theta Y_0^0(\theta, \phi) d\Omega \\ &= -\frac{q\mathcal{E}r_0}{\sqrt{3}} \int Y_\ell^{m*}(\theta, \phi) Y_1^0(\theta, \phi) d\Omega \\ &= -\frac{q\mathcal{E}r_0}{\sqrt{3}} \delta_{\ell,1} \delta_{m,0}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

qui établit les règles de sélection pour la transition du fondamental vers les niveaux virtuels. En substituant dans (3.30), le fondamental corrigé devient

$$E_0 = E_0^0 - \frac{I}{3\hbar^2} q^2 \mathcal{E}^2 r_0^2. \quad (3.33)$$

La correction correspondante à la fonction d'onde est de premier ordre. À partir de (3.17), on a pour le fondamental corrigé

$$|\psi_0\rangle = |0, 0\rangle + \sum_{\ell \neq 0} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{\langle \ell, m | W_S | 0, 0 \rangle}{E_0^0 - E_\ell^0} |\ell, m\rangle. \quad (3.34)$$

En utilisant (3.32) et l'expression pour E_ℓ^0 , on trouve

$$|\psi_0\rangle = |0, 0\rangle + \frac{I}{\sqrt{3}\hbar^2} q\mathcal{E}r_0 |1, 0\rangle. \quad (3.35)$$

En représentation position, cette expression pour le fondamental devient

$$\psi_0(\theta, \phi) = Y_0^0(\theta, \phi) + \frac{I}{\sqrt{3}\hbar^2} q\mathcal{E}r_0 Y_1^0(\theta, \phi). \quad (3.36)$$

3.1.1 Cas dégénéré

Si l'énergie E_n^0 de l'état non perturbé appartient à un sous-espace \mathcal{E}_n d'états $|\varphi_n^i\rangle$, avec $i = 1, \dots, g_n > 1$, le niveau a une dégénérescence d'ordre g_n et l'approche précédente rencontre des difficultés. On le voit immédiatement

lorsqu'on examine le rapport

$$\frac{\langle \varphi_n^i | \overline{W} | \varphi_n^{i'} \rangle}{\underbrace{E_n^0 - E_n^0}_{=0}}, \quad (3.37)$$

apparaissant par exemple dans les corrections à la fonction d'onde (3.16) dans \mathcal{E}_n . Le dénominateur s'annule, alors que l'élément de matrice au numérateur n'est pas nul en général. Ces divisions par zéro font en sorte que les séries de perturbation (3.6,3.7) ne convergent plus.

Pour remédier à ce problème, on peut exploiter le fait qu'à n'importe quelle combinaison linéaire des $|\varphi_n^i\rangle$, notée $|\varphi_{n,\alpha}\rangle$, il correspond la même énergie non perturbée E_n^0 :

$$H_0 |\varphi_{n,\alpha}\rangle = H_0 \sum_{i=1}^{g_n} c_{\alpha,i} |\varphi_n^i\rangle = E_n^0 |\varphi_{n,\alpha}\rangle. \quad (3.38)$$

On peut donc choisir un ensemble de kets $|\varphi_{n,\alpha}\rangle$ tel que $\langle \varphi_{n,\alpha} | W | \varphi_{n,\alpha'} \rangle$ soit nul pour qu'ainsi la division par zéro et développement en puissance de la perturbation soit régularisés. Pour y parvenir, on peut choisir les coefficients $c_{\alpha,i}$ de façon à ce que les $|\varphi_{n,\alpha}\rangle$ diagonalisent la restriction de W dans \mathcal{E}_n . Spécifiquement, à partir de l'équation au premier ordre (3.12), on fait la substitution $|\varphi_n\rangle \rightarrow |\varphi_{n,\alpha}\rangle$ et $E^{(1)} \rightarrow E_\alpha^{(1)}$ pour obtenir

$$H_0 |\varphi^{(1)}\rangle + \overline{W} |\varphi_{n,\alpha}\rangle = E_n^0 |\varphi^{(1)}\rangle + E_\alpha^{(1)} |\varphi_{n,\alpha}\rangle, \quad (\alpha = 1, \dots, g_n). \quad (3.39)$$

En projetant sur $|\varphi_n^i\rangle$ et en utilisant (3.9), on trouve

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n^i | \overline{W} \mathbb{I}_{\mathcal{E}_n} | \varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_\alpha^{(1)} \langle \varphi_n^i | \varphi_{n,\alpha}\rangle, \\ \sum_{j=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | \overline{W} | \varphi_n^j \rangle \underbrace{\langle \varphi_n^j | \varphi_{n,\alpha}\rangle}_{c_{\alpha,j}} &= E_\alpha^{(1)} \underbrace{\langle \varphi_n^i | \varphi_{n,\alpha}\rangle}_{c_{\alpha,i}}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

où $\mathbb{I}_{\mathcal{E}_n}$ est l'identité dans le sous-espace \mathcal{E}_n . L'équation (3.40) peut être écrite sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \langle \varphi_n^1 | \overline{W} | \varphi_n^1 \rangle & \dots & \langle \varphi_n^1 | \overline{W} | \varphi_n^{g_n} \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \varphi_n^{g_n} | \overline{W} | \varphi_n^1 \rangle & \dots & \langle \varphi_n^{g_n} | \overline{W} | \varphi_n^{g_n} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\alpha,1} \\ \vdots \\ c_{\alpha,g_n} \end{pmatrix} = E_\alpha^{(1)} \begin{pmatrix} c_{\alpha,1} \\ \vdots \\ c_{\alpha,g_n} \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

qui est en fait une équation aux valeurs propres dans \mathcal{E}_n . Le spectre $\{E_\alpha^{(1)}\}$ de corrections au premier ordre de perturbation à l'énergie est donné par la solution de l'équation caractéristique

$$|(\overline{W}_{\mathcal{E}_n}) - E_\alpha^{(1)}(\mathbb{I}_{\mathcal{E}_n})| = 0, \quad (3.42)$$

où

$$\overline{W}_{\mathcal{E}_n} = P_{\mathcal{E}_n} \overline{W} P_{\mathcal{E}_n}, \quad (3.43)$$

est la restriction de la perturbation à \mathcal{E}_n . Ici $P_{\mathcal{E}_n}$ est le projecteur dans \mathcal{E}_n , lequel coïncide avec $\mathbb{I}_{\mathcal{E}_n}$. L'obtention des coefficients $c_{\alpha,i}$ conduisant à partir de (3.37) aux vecteurs propres $|\varphi_{n,\alpha}\rangle$, ici à l'ordre zéro, se fait de manière habituelle, soit en solutionnant (3.41) pour chaque valeur propre $E_\alpha^{(1)}$. Comme $\overline{W}_{\mathcal{E}_n}$ est hermitique, les vecteurs obtenus satisfont la relation d'orthogonalité :

$$\langle \varphi_{n,\alpha} | \varphi_{n,\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'},$$

ce qui implique

$$\langle \varphi_{n,\alpha} | \overline{W}_{\mathcal{E}_n} | \varphi_{n,\alpha'} \rangle \propto \delta_{\alpha\alpha'},$$

qui est le résultat recherché initialement.

L'énergie du niveau n devient au premier ordre

$$E_{n,\alpha} = E_n^0 + \lambda E_\alpha^{(1)}. \quad (3.44)$$

Dans certains cas la perturbation lèvera complètement la dégénérescence avec g_n valeurs distinctes pour $E_\alpha^{(1)}$, alors que dans d'autres cas cette levée ne sera que partielle, ce qui pourra nécessiter de pousser le calcul à l'ordre supérieur pour les niveaux où la dégénérescence persiste.

3.1.2 Cas quasi-dégénéré

Lorsque qu'un certain nombre de niveaux, bien que non dégénérés, sont faiblement espacés, nous nous retrouvons dans une situation où la convergence de la théorie est plutôt lente. Cela découle de la petitesse du dénominateur de l'expression $\langle \varphi_n | W | \varphi_m \rangle / (E_n^0 - E_m^0)$ dans (3.16) et (3.22). On peut remédier à ce problème en procédant de manière analogue au cas dégénéré, à savoir en analysant séparément et exactement l'influence de la perturbation dans le sous-espace concerné par ces niveaux et par suite utiliser la théorie en version non dégénérée pour les corrections d'ordre supérieur.

On supposera dans ce qui suit que nous avons affaire à un sous-espace \mathcal{E}_1 de dimension 2², avec les états propres de H_0 non perturbés $|\varphi_n\rangle$ et $|\varphi_m\rangle$:

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi_n\rangle, \quad (3.45)$$

$$H_0 |\varphi_m\rangle = E_m^0 |\varphi_m\rangle. \quad (3.46)$$

À l'aide de la relation de fermeture,

$$\begin{aligned} \mathbb{I} &= \sum_{j=n,m} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| + \sum_{j \neq n,m} \sum_{i=1}^{g_p} |\varphi_j^i\rangle \langle \varphi_j^i|, \\ &= P_{\mathcal{E}_1} + P_{\mathcal{E}_2}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

séparée en termes du projecteur dans \mathcal{E}_1 ($P_{\mathcal{E}_1}$) et le reste de l'espace de Hilbert ($P_{\mathcal{E}_2}$), avec $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \cup \mathcal{E}_2$. La perturbation W peut être décrite comme une somme de deux termes

$$\begin{aligned} W &= \mathbb{I} W \mathbb{I} = P_{\mathcal{E}_1} W P_{\mathcal{E}_1} + P_{\mathcal{E}_2} W P_{\mathcal{E}_1} + P_{\mathcal{E}_1} W P_{\mathcal{E}_2} + P_{\mathcal{E}_2} W P_{\mathcal{E}_2} \\ &= \underbrace{\sum_{j=n,m} \sum_{k=n,m} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| W |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|}_{W_1} + \sum_{j \neq n,m} \sum_{k=n,m} |\varphi_j^i\rangle \langle \varphi_j^i| W |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| + \dots \\ &= W_1 + W_2, \end{aligned} \quad (3.48)$$

laquelle comprend la restriction à \mathcal{E}_1 que l'on notera W_1 et le reste noté W_2 , comprenant le couplage de \mathcal{E}_1 à \mathcal{E}_2 et celui à l'intérieur de \mathcal{E}_2 . On peut ainsi définir la restriction de l'hamiltonien à \mathcal{E}_1

$$P_{\mathcal{E}_1} H P_{\mathcal{E}_1} = H_1 = H_0 + W_1. \quad (3.49)$$

L'approche de la théorie des perturbations au premier ordre à ce problème sera de diagonaliser H_1 à l'intérieur de \mathcal{E}_1 et de traiter les corrections d'ordre supérieur venant du couplage W_2 par l'approche au cas non dégénéré décrite en § 3.1.

L'espace \mathcal{E}_1 étant de dimension 2, l'équation aux valeurs propres de H_1 ,

$$H_1 |\varphi_\pm\rangle = E_\pm |\varphi_\pm\rangle, \quad (3.50)$$

2. L'approche se généralise évidemment à des sous-espaces de dimension plus grande.

mise sous forme matricielle s'écrit

$$\begin{pmatrix} \bar{E}_n^0 & \langle \varphi_n | W_1 | \varphi_m \rangle \\ \langle \varphi_m | W_1 | \varphi_n \rangle & \bar{E}_m^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} = E_{\pm} \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix}, \quad (3.51)$$

où nous avons défini pour les éléments de matrice diagonaux

$$\bar{E}_{n,m}^0 = E_{n,m}^0 + \langle \varphi_{n,m} | W_1 | \varphi_{n,m} \rangle. \quad (3.52)$$

L'équation caractéristique $|(H_1) - E_{\pm}(\mathbb{I})| = 0$ conduit sans difficultés aux énergies

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\bar{E}_n^0 + \bar{E}_m^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\bar{E}_n^0 - \bar{E}_m^0}{2}\right)^2 + |W_{n,m}|^2}. \quad (3.53)$$

On notera ici que nous avons omis l'indice '1' à l'élément de matrice de la perturbation puisqu'à partir la définition (3.48) et l'orthogonalité des $|\varphi_n\rangle$, on a $W_{1,n,m} = W_{n,m}$. La substitution des énergies dans (3.51) mène aux vecteurs propres du sous-espace. Pour y parvenir, il est utile pour un système à deux niveaux de définir au préalable,

$$\tan \theta = \frac{2|W_{n,m}|}{\bar{E}_n^0 - \bar{E}_m^0}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad (3.54)$$

et

$$W_{n,m} = |W_{n,m}| e^{-i\phi}. \quad (3.55)$$

Après substitution on trouve les vecteurs normalisés

$$\begin{aligned} |\varphi_+\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\varphi_n\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\varphi_m\rangle \\ |\varphi_-\rangle &= -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\varphi_n\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\varphi_m\rangle \end{aligned} \quad (3.56)$$

On remarque que par cette écriture le système à deux niveaux est équivalent à un système de spin $\frac{1}{2}$ fictif.

Formation de bande d'énergie : électron dans une structure périodique

En guise d'application de la théorie des perturbations quasi-dégénérée, nous allons considérer le cas d'un électron déplaçant dans une structure périodique que l'on prendra pour simplifier unidimensionnel (figure 3.1). Pour un réseau de taille $L = Nd$, où d est la maille élémentaire et N , le nombre de sites, il est commode de considérer des *conditions aux limites périodiques* pour les fonctions d'onde non perturbées (ondes planes) $|\varphi_{p=\hbar k}\rangle$ de l'électron libre d'impulsion $p = \hbar k$. En représentation position, $\langle x | \varphi_k \rangle = \varphi_k(x)$, et ces conditions imposent

$$\varphi_k(x) = \varphi_k(x + L). \quad (3.57)$$

Dans le volume L , les ondes planes normalisées sont de la forme

$$\varphi_k(x) = (\sqrt{L})^{-1} e^{ikx}. \quad (3.58)$$

Il s'ensuit que les conditions aux limites périodiques (3.57), les vecteurs d'onde d'impulsion appartiennent à un ensemble discret

$$k = \frac{2\pi n}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \dots \quad (3.59)$$

L'hamiltonien de l'électron libre est de nature purement cinétique et prend la forme habituelle, $H_0 = P^2/2m$, ce qui donne pour la partie non perturbée

$$H_0 |\varphi_k\rangle = E_k^0 |\varphi_k\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |\varphi_k\rangle. \quad (3.60)$$

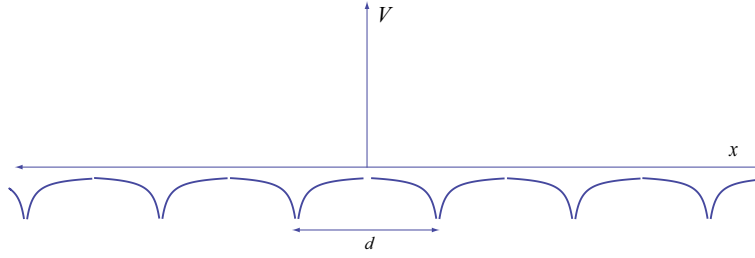


FIGURE 3.1
Potentiel de période d à une dimension.

La structure du réseau introduit un *potentiel périodique* $W(x)$ avec la propriété :

$$W(x) = W(x + d). \quad (3.61)$$

Pour la décomposition de Fourier du potentiel,

$$W(x) = \sum_G W_G e^{iGx}, \quad (3.62)$$

cette propriété impose la condition $e^{iGd} = 1$, ce qui se traduit par la condition suivante sur les valeurs de G :

$$\begin{aligned} G &= n \frac{2\pi}{d}, \quad (n = 0, \pm 1, \dots), \\ &\equiv n\mathfrak{K}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Les vecteurs d'onde G sont appelés *vecteurs du réseau réciproque*.

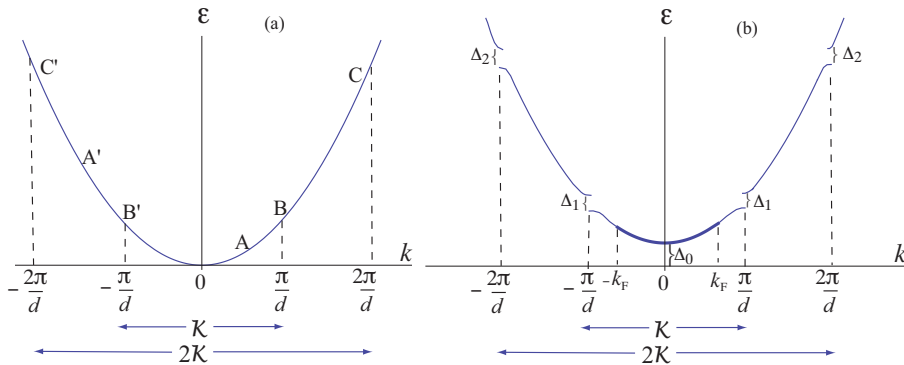


FIGURE 3.2

(a) Spectre d'énergie pour un électron libre.) Le couple d'états (A, A') est caractérisé par une grande séparation en énergie, alors que les couples (B, B') , (C, C') ... et leur voisinage sont quasi-dégénérés en énergie. Ici $\mathfrak{K} = 2\pi/d$ est l'amplitude du premier vecteur du réseau réciproque pour un réseau de maille élémentaire d à une dimension. (b) Spectre d'énergie de l'électron en présence d'un faible potentiel périodique avec apparition de zones interdites (*gaps*) Δ_n en bord de zone de Brillouin à $k = \pm \frac{1}{2}n\mathfrak{K}$. Pour un ensemble N_e électrons, la bande est remplie jusqu'au niveau de Fermi $\pm k_F$.

Le potentiel W peut coupler deux états d'onde plane *via* l'élément de matrice

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{k'} | W | \varphi_k \rangle &= \frac{1}{L} \sum_G W_G \int_0^L e^{-ik'x + iGx + ikx} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_G W_G L \delta_{k', k+G}, \\ &= W_{k'-k}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

L'élément de matrice sera donc non nul que si le transfert de quantité de mouvement $k' - k$ de l'électron coïncide avec un vecteur du réseau réciproque G . Si on regarde deux états k et k' séparés de \mathfrak{R} pour le spectre libre de la figure 3.2, on constate que pour les états (A, A') , la différence d'énergie et $E_k^0 - E_{k'}^0$ est grande et l'impact de la perturbation sur de tels états peut être traité par la version non dégénérée de la théorie de perturbation. Cependant lorsque les états considérés sont au voisinage de (B, B') , avec $k \simeq \pi/d$ et $k' \simeq -\pi/d$, $E_k^0 \simeq E_{k'}^0$ dont l'écart devient faible. Les états sont quasi-dégénérés, voire dégénérés à $k(k') = \pm\pi/d$. Il en sera de même à plus haute énergie en (C, C') , etc., où $k(k') \simeq \pm n\mathfrak{R}$ où $n > 1$. Pour chaque paire de points, on a un système à deux niveaux pour lequel l'approche développée en § 3.1.2 peut s'appliquer. Avec le dictionnaire de correspondances

$$\begin{aligned} |\varphi_n\rangle &\rightarrow |\varphi_k\rangle, \\ |\varphi_m\rangle &\rightarrow |\varphi_{k+n\mathfrak{R}}\rangle, \\ \bar{E}_n^0 &\rightarrow E_k^0 + W_0, \\ \bar{E}_n^0 &\rightarrow E_{k+n\mathfrak{R}}^0 + W_0, \end{aligned} \quad (3.65)$$

où $W_0 = \langle k + n\mathfrak{R} | W | k + n\mathfrak{R} \rangle$ pour $n = 0, \pm 1, \dots$, on procède dans chaque sous-espace de dimension deux à la solution de l'équation aux valeurs propres

$$\begin{pmatrix} \bar{E}_k^0 & \langle \varphi_k | W | \varphi_{k+n\mathfrak{R}} \rangle \\ \langle \varphi_{k+n\mathfrak{R}} | W | \varphi_k \rangle & \bar{E}_{k+n\mathfrak{R}}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} = E_{\pm}(k) \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix}, \quad (3.66)$$

ce qui donne en accord avec (3.53) et (3.65), le spectre corrigé :

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2}(\bar{E}_k^0 + \bar{E}_{k+n\mathfrak{R}}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\bar{E}_k^0 - \bar{E}_{k+n\mathfrak{R}}^0}{2}\right)^2 + |W_{k,k+n\mathfrak{R}}|^2}. \quad (3.67)$$

Le tracé qualitatif du spectre est donné à la figure 3.2-b. En bordure de zone où $k = \frac{1}{2}n\mathfrak{R}$, i.e., il y a levée de la dégénérescence avec ouverture d'une bande d'énergie interdite ou *gap*,

$$\Delta_n = 2|\langle \varphi_k | W | \varphi_{k+n\mathfrak{R}} \rangle|. \quad (3.68)$$

En ces points, les fonctions d'onde normalisées deviennent

$$|\varphi_k^{\pm}\rangle = |\varphi_k\rangle \pm e^{i\phi(k,n\mathfrak{R})} |\varphi_{k+n\mathfrak{R}}\rangle \quad (3.69)$$

avec le facteur de phase

$$e^{i\phi(k,n\mathfrak{R})} = \frac{\langle \varphi_{k+n\mathfrak{R}} | W | \varphi_k \rangle}{|\langle \varphi_{k+n\mathfrak{R}} | W | \varphi_k \rangle|}.$$

Dans ces conditions, il y a mélange optimal d'états qui diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque, c'est la *réflexion de Bragg*. En ces points de bord de zone, le spectre est plat et correspond donc à des états de vitesse nulle. Ainsi les fonctions d'onde (3.69) représentent des ondes stationnaires, lesquelles superposent les états d'ondes planes, $(k, k + n\mathfrak{R})$, se propageant en sens opposé. Pour un potentiel périodique (3.62) négatif (attractif) sur les sites (figure 3.1), l'onde stationnaire de plus basse énergie (bande inférieure) aura des maximums centrés sur les sites, alors que celle au-dessus du *gap* sera centrée entre les sites.

On peut utiliser les résultats ci-dessus pour un ensemble de N_e électrons dans une structure périodique³. En raison du principe de Pauli, deux électrons ne peuvent occuper le même état k d'une bande d'énergie. Ainsi, en incluant le degré de liberté intrinsèque du spin de l'électron, chaque état (k, σ) ne peut accepter que deux électrons avec les spins $\sigma = \uparrow$ et \downarrow . Pour un total de N_e électrons avec spin, on pourra remplir la bande de part et d'autre de $k = 0$, jusqu'à une valeur de k maximum, le *niveau de Fermi* k_F , pour lequel tous les états k de

3. Ici nous ferons abstraction du problème posé par l'interaction coulombienne entre électrons. Il s'avère qu'en pratique cette approximation est remarquablement vérifiée dans la plupart des matériaux dits conventionnels.

l'intervalle $[-k_F, k_F]$ sur l'axe k sont occupés (figure 3.2-b). Selon (3.59), les vecteurs d'onde sont distancés de $2\pi/L$, ce qui permet d'écrire pour le module du vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F = \frac{1}{4} N_e \frac{2\pi}{L} = \frac{N_e}{N} \frac{\pi}{2d}. \quad (3.70)$$

Par conséquent, si le nombre d'électrons par site N_e/N est égal à 2, alors la bande d'énergie est complètement remplie avec $k_F = \pi/d$. Comme nous l'avons vu, les états correspondants sont par réflexion de Bragg des ondes stationnaires et sont séparés des états d'énergie supérieurs par un gap (figure 3.2-b). Il faut franchir ce seuil en énergie pour que les états soient des ondes progressives et permettent aux électrons d'avoir un déplacement net, sous l'action par exemple d'un champ électrique. On a donc affaire à un *isolant*. Maintenant si N_e/N est inférieur à 2, $k_F < \pi/d$ et la première bande d'énergie n'est que partiellement remplie⁴. Il n'y a pas d'énergie seuil à fournir aux électrons pour leur accessibilité aux états d'ondes progressives. On a alors affaire à un *métal*.

3.1.3 Hamiltonien de structure fine

Dans ce qui suit, on se propose d'évaluer à l'aide de la théorie des perturbations l'influence des corrections de structure fine pour le spectre de l'atome d'hydrogène. On rappelle ici l'hamiltonien de structure fine obtenu au chapitre 1 (c.f. éq. 1.45) :

$$H_{sf} = H_0 + W_{sf} \\ = H_0 - \underbrace{\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2}}_{W_{mv}} + \underbrace{\frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{R})}_{W_D} + \underbrace{\frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}_{W_{SO}} \quad (3.71)$$

H_0 est l'hamiltonien non perturbé soit celui de l'atome d'hydrogène pour un électron sans la présence du spin :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(R) \quad (3.72)$$

où

$$V(R) = -\frac{e^2}{R}. \quad (3.73)$$

H_0 obéit à l'équation de Schrödinger

$$H_0 |\varphi_{n,\ell,m,m_s}\rangle = E_n^0 |\varphi_{n,\ell,m,m_s}\rangle, \quad (3.74)$$

où les énergies non perturbées sont données par

$$E_n^0 = -\frac{E_I}{n^2}, \quad (3.75)$$

où $n = 1, 2, \dots$ est le nombre quantique principal et E_I est l'énergie d'ionisation (13.6 eV) de la théorie de Bohr et de Schrödinger. Cette dernière peut s'exprimer sous la forme

$$E_I = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2, \quad (3.76)$$

où nous avons fait apparaître la constante de structure fine

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (3.77)$$

et l'énergie de masse mc^2 de l'électron. Les états stationnaires non perturbés correspondant à E_n sont les kets $|\varphi_{n,\ell,m,m_s}\rangle$ décrits par un ensemble de quatre nombres quantiques $\{n, \ell, m, m_s\}$.

4. Lorsque $N_e/N > 2$, la première bande d'énergie est complètement remplie et devient inerte d'un point de vue de conductibilité électrique, etc., alors que la bande supérieure est partiellement remplie et est responsable des propriétés métalliques.

Fondamental

On cherche à évaluer en premier lieu les corrections au niveau fondamental de H_0 , soit le niveau $1s$ correspondant aux nombres quantiques $(n, \ell, m, m_s) = (1, 0, 0, m_s)$ pour l'état $|\varphi_{1,0,0,m_s}\rangle$. Cet état a une dégénérescence d'ordre deux liée aux deux projections du spin, $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Pour les corrections au premier ordre à l'énergie, on doit évaluer les éléments de matrice de W_{sf} dans ce sous-espace de dimension deux,

$$\langle 1, 0, 0, m_s | W_{sf} | 1, 0, 0, m'_s \rangle = \langle 1, 0, 0, m_s | W_{mv} + W_D + W_{SO} | 1, 0, 0, m'_s \rangle. \quad (3.78)$$

Comme nous le verrons, tous les éléments de matrice conservent m_s , et seront égaux ; ils donneront directement les premières corrections à l'énergie du fondamental.

Si on regarde le premier terme de la perturbation W_{mv} , on constate qu'il est d'ordre purement cinétique et est indépendant du spin. Ainsi au premier ordre de perturbation en énergie [c.f. (3.41)], les éléments de matrice de W_{mv} sont bien indépendants du spin :

$$\langle \varphi_{1,0,0,m_s} | W_{mv} | \varphi_{1,0,0,m'_s} \rangle = \langle \varphi_{1,0,0} | W_{mv} | \varphi_{1,0,0} \rangle \delta_{m_s m'_s} \quad (3.79)$$

Pour son évaluation, il est commode d'utiliser l'expression,

$$\mathbf{P}^4 = (2m)^2 (H_0 - V)^2, \quad (3.80)$$

obtenue à partir de (3.72). Suivant l'expression de W_{mv} et (3.73)-(3.75), on obtient

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1,0,0} | W_{mv} | \varphi_{1,0,0} \rangle &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \varphi_{1,0,0} | (H_0^2 + V^2 - H_0 V - V H_0) | \varphi_{1,0,0} \rangle, \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left[(E_1^0)^2 + 2e^2 E_1^0 \langle \varphi_{1,0,0} | 1/R | \varphi_{1,0,0} \rangle + e^4 \langle \varphi_{1,0,0} | 1/R^2 | \varphi_{1,0,0} \rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.81)$$

L'évaluation de $\langle 1/R^{(2)} \rangle_{1s}$ ne pose pas de difficulté⁵ et on trouve

$$\langle 1, 0, 0 | 1/R | 1, 0, 0 \rangle = \frac{1}{a_0} = \frac{me^2}{\hbar^2} \quad (3.84)$$

$$\langle 1, 0, 0 | 1/R^2 | 1, 0, 0 \rangle = \frac{2}{a_0^2} = \frac{2m^2 e^4}{\hbar^4} \quad (3.85)$$

où nous avons utilisé l'expression

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (3.86)$$

pour le rayon de Bohr. En insérant les valeurs moyennes dans (3.81) et en utilisant (3.76), on trouve

$$\langle \varphi_{1,0,0} | W_{mv} | \varphi_{1,0,0} \rangle = -\frac{5}{8} mc^2 \alpha^4. \quad (3.87)$$

5. La partie orbitale de l'état $1s$ en représentation $|\mathbf{r}\rangle$ est connue et est donnée par :

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_{1,0,0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad (3.82)$$

où a_0 est le rayon de Bohr. Ainsi,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1,0,0} | 1/R^k | \varphi_{1,0,0} \rangle &= \int \varphi_{1,0,0}(r)^* \frac{1}{r^k} \varphi_{1,0,0}(r) d^3 r, \quad k = 1, 2 \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d\Omega \int_0^\infty r^{2-k} e^{-2r/a_0} dr \\ &= \begin{cases} \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{1!}{(2/a_0)^2} = \frac{1}{a_0} & : k = 1 \\ \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{0!}{(2/a_0)} = \frac{2}{a_0^2} & : k = 2 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.83)$$

On remarque que comparé à l'énergie non perturbée du niveau 1s, le déplacement en énergie est vers le bas et est d'ordre $\alpha^2 \sim 10^{-4}$, ce qui confirme la nature perturbative de cette correction.

Si on regarde maintenant la correction provenant du terme de Darwin en (3.78), on constate selon (3.71) que W_D est aussi indépendant du spin et la correction au premier ordre en énergie ne dépendra que de la partie orbitale de la fonction d'onde. La présence dans W_D d'une fonction delta centrée au noyau n'affectera que les fonctions d'onde ayant une amplitude de probabilité non nulle au noyau, ce qui est le cas de tous les états s de l'atome et en particulier l'état 1s. La correction en énergie relative à W_D est au premier ordre donnée par l'élément de matrice

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1,0,0} | W_D | \varphi_{1,0,0} \rangle &= \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \langle \varphi_{1,0,0} | \delta(\mathbf{R}) | \varphi_{1,0,0} \rangle & (3.88) \\ &= \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \int d^3 r \varphi_{1,0,0}^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) \varphi_{1,0,0}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} |\varphi_{1,0,0}(\mathbf{0})|^2 = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{\pi a_0^3} \\ &= \frac{1}{2} m c^2 \alpha^4. & (3.89) \end{aligned}$$

qui apporte aussi une correction d'ordre $\alpha^2 \sim 10^{-4}$ au fondamental.

La dernière correction vient de la contribution spin-orbite en (3.78). Cependant pour l'état 1s cette contribution est nulle. On le vérifie aisément à partir de l'élément de matrice

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1,0,0,m_s} | W_{SO} | \varphi_{1,0,0,m_s'} \rangle &= \frac{e^2}{2m^2 c^2} \langle \varphi_{1,0,0,m_s} | \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \varphi_{1,0,0,m_s'} \rangle \\ &= \frac{e^2}{2m^2 c^2} \langle \varphi_{1,0,0,m_s} | \frac{1}{R^3} (L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+) | \varphi_{1,0,0,m_s'} \rangle \\ &= 0 & (3.90) \end{aligned}$$

L'action de chaque terme entre parenthèses donne une contribution identiquement nulle pour un état s de nombres quantiques orbitaux $(\ell, m) = (0, 0)$.

L'énergie au premier ordre de perturbation en W_{sf} pour le fondamental de l'atome d'hydrogène est obtenue en combinant (3.87) et (3.88), ce qui donne

$$E_{1S_{\frac{1}{2}}} = E_1^0 - \frac{1}{8} m c^2 \alpha^4, \quad (3.91)$$

correspondant à un déplacement vers le bas de l'énergie pour les deux projections de spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (figure 3.3).

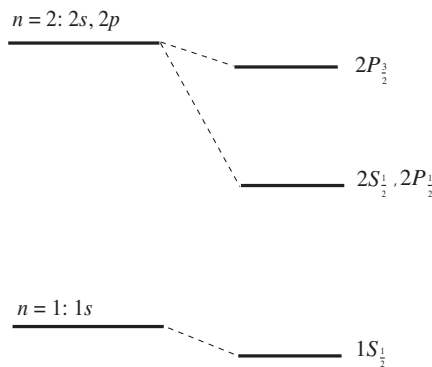
Premier niveau excité

Le niveau non perturbé n ($|\varphi_{n,\ell,m_s,m_s'}\rangle$) de l'atome d'hydrogène a une dégénérescence égale à $2n^2$. Ainsi, pour le premier niveau excité $n = 2$, nous aurons $2 \times 4 = 8$ niveaux dégénérés pour le sous-espace \mathcal{E}_2 correspondant aux orbitales $2s$ ($|\varphi_{2,0,0,m_s}\rangle$), $2p_z$ ($|\varphi_{2,1,0,m_s}\rangle$) et $2p_{\pm}$ ($|\varphi_{2,1,\pm 1,m_s}\rangle$). Le calcul de l'énergie au premier ordre en W_{sf} pour l'énergie passe par le calcul de la diagonalisation de la matrice $(P_{\mathcal{E}_2} W_{sf} P_{\mathcal{E}_2}) = (W_{sf})_{\mathcal{E}_2}$ de la restriction de W_{sf} à \mathcal{E}_2 . Avant de passer au calcul de ses éléments de matrice, il est instructif de vérifier la propriété de commutation suivante :

$$[W_{mv} + W_{SO}, L^2] = 0, \quad (3.92)$$

à savoir que ces deux termes de structure fine conserve le nombre quantique ℓ de L^2 . En effet si on prend la contribution de W_{mv} à ce commutateur, on constate qu'en représentation position l'opérateur du carré de l'impulsion est séparable en parties radiale et angulaire

$$\mathbf{P}^2 = -\hbar^2 \nabla_r^2 = P_r^2 + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2, \quad (3.93)$$


FIGURE 3.3

Structure fine de l'atome d'hydrogène pour les deux premiers niveaux $n = 1$ et $n = 2$.

où P_r^2 est le carré de l'impulsion radiale⁶. Comme L^2 ne dépend que des variables angulaires, on a que $[P^2, L^2] = 0$, ce qui implique

$$[P^4, L^2] = P^2[P^2, L^2] + [P^2, L^2]P^2 = 0, \rightarrow [W_{mv}, L^2] = 0. \quad (3.94)$$

Si $[L^2, L] = 0$, le commutateur (3.93) permet d'écrire

$$[P^4, L] = 0, \rightarrow [W_{mv}, L] = 0, \quad (3.95)$$

ce qui implique que W_{mv} conservera les nombres quantiques ℓ et m .

Pour le terme spin-orbite, nous avons également

$$[L^2, L \cdot S] = [L, L] \cdot S + L \cdot [L, S] = 0, \rightarrow [W_{SO}, L^2] = 0.$$

Quant au terme de Darwin, la présence d'une fonction delta centrée en $\mathbf{r} = 0$ introduit une règle de sélection qui permet de coupler que des états 's', puisque $\varphi_{2,\ell=1,m,m_s}(\mathbf{0}) = 0$. À partir des règles ci-dessus, il s'ensuit que la matrice de W_{sf} dans \mathcal{E}_2 se réduit à deux blocs, soit ceux des sous-espaces 2s et 2p de dimensions 2 et 6 respectivement :

$$(W_{sf})_{\mathcal{E}_2} = \begin{pmatrix} (W_{sf})_{\mathcal{E}_{2s}} & 0 \\ 0 & (W_{sf})_{\mathcal{E}_{2p}} \end{pmatrix}. \quad (3.96)$$

Dans le sous-espace 2s de dimension 2, les éléments de matrice de W_{mv} sont, à l'instar du fondamental, indépendants de m_s et identiques dans la diagonale. En utilisant (3.80), on trouve

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2,0,0} | W_{mv} | \varphi_{2,0,0} \rangle &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \varphi_{2,0,0} | (H_0^2 + V^2 - H_0V - VH_0) | \varphi_{2,0,0} \rangle, \\ &= -\frac{1}{2mc^2} [(E_2^0)^2 + 2e^2 E_2^0 \langle \varphi_{2,0,0} | 1/R | \varphi_{2,0,0} \rangle + e^4 \langle \varphi_{2,0,0} | 1/R^2 | \varphi_{2,0,0} \rangle] \end{aligned} \quad (3.97)$$

6. Son expression est donnée par

$$P_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \partial_r r^2 \partial_r.$$

L'évaluation des valeurs moyennes dans l'état $2s$ conduit à ⁷

$$\langle 2, 0, 0 | 1/R | 2, 0, 0 \rangle = \frac{1}{4a_0} = \frac{me^2}{4\hbar^2} \quad (3.100)$$

$$\langle 2, 0, 0 | 1/R^2 | 2, 0, 0 \rangle = \frac{1}{4a_0^2} = \frac{m^2e^4}{4\hbar^4} \quad (3.101)$$

En utilisant les expressions pour l'énergie (3.75), du rayon de Bohr (3.86) et de la constante de structure fine, on trouve

$$\langle \varphi_{2,0,0} | W_{mv} | \varphi_{2,0,0} \rangle = -\frac{13}{128} mc^2 \alpha^4. \quad (3.102)$$

La contribution du terme de Darwin pour le niveau $2s$ est aussi indépendant de m_s :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2,0,0} | W_D | \varphi_{2,0,0} \rangle &= \frac{1}{2} \frac{\pi \hbar^2 e^2}{m^2 c^2} |\varphi_{2,0,0}(\mathbf{0})|^2 \\ &= \frac{\hbar^2 e^2}{16 a_0^3 m^2 c^2} \\ &= \frac{1}{16} mc^2 \alpha^4. \end{aligned} \quad (3.103)$$

En combinant (3.102) et (3.103), le bloc matriciel $(W_{sf})_{\mathcal{E}_{2s}}$ devient

$$(W_{sf})_{\mathcal{E}_{2s}} = \begin{pmatrix} -\frac{5}{128} mc^2 \alpha^4 & 0 \\ 0 & -\frac{5}{128} mc^2 \alpha^4. \end{pmatrix} \quad (3.104)$$

Au premier ordre de perturbation, le niveau $2s$ est donc déplacé vers le bas d'une correction d'ordre $\alpha^4 \sim 10^{-4}$ (figure 3.3). Son énergie est donnée par

$$E_{2S\frac{1}{2}} = E_2^0 - \frac{5}{128} mc^2 \alpha^4. \quad (3.105)$$

Si on passe maintenant à l'évaluation du bloc $(W_{sf})_{\mathcal{E}_{2p}}$ associé au sous-espace $2p$, en vertu de (3.95), la contribution de W_{mv} dans ce sous espace sera diagonale. En utilisant (3.80), on trouve

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2,1,m} | W_{mv} | \varphi_{2,1,m} \rangle &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \varphi_{2,1,m} | (H_0^2 + V^2 - H_0 V - V H_0) | \varphi_{2,1,m} \rangle, \\ &= -\frac{1}{2mc^2} [(E_2^0)^2 + 2e^2 E_2^0 \langle \varphi_{2,1,m} | 1/R | \varphi_{2,1,m} \rangle + e^4 \langle \varphi_{2,1,m} | 1/R^2 | \varphi_{2,1,m} \rangle] \end{aligned} \quad (3.106)$$

7. La partie orbitale de l'état $2s$ en représentation $|\mathbf{r}\rangle$ est donnée par :

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_{2,0,0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}. \quad (3.98)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2,0,0} | 1/R^k | \varphi_{2,0,0} \rangle &= \int \varphi_{2,0,0}(r)^* \frac{1}{r^k} \varphi_{2,0,0}(r) d^3r, \quad k = 1, 2 \\ &= \frac{a_0^{3-k}}{8\pi a_0^3} \int d\Omega \int_0^\infty x^{2-k} \left(1 - \frac{1}{2}x\right)^2 e^{-x} dx \\ &= \begin{cases} \frac{a_0^{3-k}}{8\pi a_0^3} \cdot 4\pi \cdot (1 + 3!/4 - 2!) = \frac{1}{4a_0} & : k = 1 \\ \frac{a_0^{3-k}}{8\pi a_0^3} \cdot 4\pi \cdot (1 + 2!/4 - 1) = \frac{1}{4a_0^2} & : k = 2 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.99)$$

L'évaluation des valeurs moyennes dans l'état $2p$ conduit à⁸

$$\langle 2, 1, m | 1/R | 2, 1, m \rangle = \frac{1}{4a_0} = \frac{me^2}{4\hbar^2} \quad (3.108)$$

$$\langle 2, 1, m | 1/R^2 | 2, 1, m \rangle = \frac{1}{12a_0^2} = \frac{m^2e^4}{12\hbar^4} \quad (3.109)$$

En substituant et en utilisant (3.75-3.77), on trouve pour la correction diagonale à $(W_{mv})_{\mathcal{E}_{2p}}$:

$$\langle \varphi_{2,1,m} | W_{mv} | \varphi_{2,1,m} \rangle = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4. \quad (3.110)$$

Si on considère le terme de Darwin, sa contribution à $(W_{sf})_{\mathcal{E}_{2p}}$ sera nulle puisque l'état $2p$ n'a pas d'amplitude de probabilité finie au noyau, $\varphi_{2,1,m}(\mathbf{0}) = 0$. Finalement, pour la contribution spin-orbite $(W_{SO})_{\mathcal{E}_{2p}}$, on constate que sa partie angulaire et de spin fait intervenir le produit $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ qui clairement ne conserve pas la valeur de m et introduira des termes hors diagonaux dans $(W_{SO})_{\mathcal{E}_{2p}}$. La diagonalisation de la matrice passe par celle de $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, soit de \mathbf{J}^2 où $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ est le moment cinétique total. On exploite ainsi l'identité

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2), \quad (3.111)$$

ce qui avec l'utilisation de la base $|n, \ell = 1, J, M\rangle$ de vecteurs propres communs à $H_0, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2$ et J_z (c.f. § 2.2) pour la composition d'un moment orbital $\ell = 1$ et d'un spin $\frac{1}{2}$. Dans ce cas, le théorème d'addition des moments cinétiques stipule que les deux valeurs de J sont $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. Ainsi dans cette base, les éléments de matrice seront de la forme

$$\begin{aligned} \langle 2, 1, J, M | W_{SO} | 2, 1, J, M' \rangle &= \langle 2, 1, J, M | \left(\frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{R^3} \right) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | 2, 1, J, M' \rangle \\ &= \langle 2, 1, J, M | \left(\frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{R^3} \right) \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - 2\hbar^2 - \frac{3}{4}\hbar^2) | 2, 1, J, M \rangle \delta_{MM'} \\ &= \hbar^2 \left[\frac{1}{2} J(J+1) - \frac{11}{8} \right] \left(\frac{e^2}{2m^2c^2} \right) \frac{1}{24a_0^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{dr}{r} e^{-r/a_0}}_{=1} \\ &= \frac{1}{48} mc^2 \alpha^4 \left[\frac{1}{2} J(J+1) - \frac{11}{8} \right] \\ &= \begin{cases} \frac{1}{96} mc^2 \alpha^4 & : J = \frac{3}{2} \\ -\frac{1}{48} mc^2 \alpha^4 & : J = \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.112)$$

8. La partie orbitale de l'état $2p$ est donnée par

$$\langle \mathbf{r} | \varphi_{2,1,m} \rangle = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_1^m(\theta, \phi),$$

ce qui donne pour les valeurs moyennes

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2,1,1} | 1/R^k | \varphi_{2,1,1} \rangle &= \int \varphi_{2,1,1}^*(r) \frac{1}{r^k} \varphi_{2,1,1}(r) d^3r, \quad k = 1, 2 \\ &= \frac{a_0^{3-k}}{24a_0^3} \int Y_1^{m*}(\theta, \phi) Y_1^m(\theta, \phi) d\Omega \int_0^\infty x^{4-k} e^{-x} dx \\ &= \begin{cases} \frac{a_0^{3-k}}{24a_0^3} \cdot 1 \cdot 3! = \frac{1}{4a_0} & : k = 1 \\ \frac{a_0^{3-k}}{24a_0^3} \cdot 1 \cdot 2! = \frac{1}{12a_0^2} & : k = 2 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.107)$$

En combinant les expressions (3.110) et (3.112), on trouve la forme diagonalisée

$$(W_{sf})_{\mathcal{E}_{2p}} = mc^2\alpha^4 \begin{pmatrix} -\frac{5}{128} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{5}{128} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -\frac{1}{128} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{128} \end{pmatrix}$$

Les énergies au premier ordre de perturbation sont donc clivés en un doublet d'énergies :

$$E_{2P_{\frac{1}{2}}} = E_2^0 - \frac{5}{128} mc^2\alpha^4 \quad (3.113)$$

$$E_{2P_{\frac{3}{2}}} = E_2^0 - \frac{1}{128} mc^2\alpha^4 \quad (3.114)$$

On remarque que le l'énergie du niveau $2P_{\frac{1}{2}}$ est la même que $2S_{\frac{1}{2}}$ [c.f. (3.105)]. L'existence du doublet (3.113-3.114) est donc essentiellement le résultat du couplage spin-orbite. Ici tout comme en (3.91) et (3.105), nous avons utilisé la notation standard spectroscopique pour les niveaux,

$$n\ell_J, \quad (3.115)$$

où n est la numéro de la couche électronique, $\ell = 0, 1, 2, \dots \rightarrow s, p, d \dots$ et J sont les nombres quantiques associés à L^2 et à J^2 .

Le spectre de structure fine est illustré à la figure 3.3.

3.2 Méthode des variations

La méthode des variations en mécanique quantique est surtout connue comme procédure de calcul approchée de l'énergie de l'état fondamental lorsque la forme de l'hamiltonien n'est pas voisine d'une forme exactement soluble et pouvant se plier à l'approche perturbative décrite ci-dessus. Cette méthode est essentiellement non perturbative.

Considérons un hamiltonien H indépendant du temps pour lequel l'équation de Schrödinger est de la forme

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (3.116)$$

où $\{|\varphi_n\rangle\}$ est l'ensemble complet de kets propres (normalisés) associés aux énergies $\{E_n\}$. Soit un vecteur d'état arbitraire, $|\psi\rangle$, ce dernier admet la décomposition

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\varphi_n\rangle \quad (3.117)$$

et permet d'écrire pour la valeur moyenne de l'énergie, $\langle H \rangle$:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n |a_n|^2 E_n. \quad (3.118)$$

Si E_0 est la plus petite énergie du spectre, à savoir le fondamental, alors on a obligatoirement pour un $|\psi\rangle$ normé :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0, \quad (3.119)$$

Si le vecteur $|\psi\rangle$ n'est pas supposé normé, cette inégalité prend la forme :

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (3.120)$$

L'égalité étant possible que si $|\psi\rangle$ coïncide avec le vrai fondamental. La méthode des variations revient à proposer à un *ket d'essai* $|\psi_\alpha\rangle$ pouvant dépendre de un ou plusieurs paramètres $\{\alpha\}$. Pour un tel choix, l'énergie moyenne s'écrit

$$\frac{\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \langle H \rangle(\alpha) \quad (3.121)$$

et devient une fonction de $\{\alpha\}$. On cherche alors le *meilleur ket d'essai* en minimisant $\langle H \rangle(\alpha)$, soit à poser la condition :

$$\left. \frac{\delta \langle H \rangle(\alpha)}{\delta \alpha} \right|_{\alpha_0} = 0. \quad (3.122)$$

Ainsi le meilleur ket devient $|\psi_{\alpha_0}\rangle$ et l'énergie se rapprochant le plus du *vrai* fondamental est donnée par $\langle H \rangle(\alpha_0)$. Selon (3.120), cette énergie doit obéir à l'inégalité

$$\langle H \rangle(\alpha_0) \geq E_0. \quad (3.123)$$

C'est seulement dans le cas où le choix tombe sur le fondamental exact que l'égalité est vérifiée, sinon la fonction d'onde d'essai ne peut conduire qu'à une énergie supérieure.

Théorème de Ritz Ce théorème stipule que les kets d'essai pour lesquels $\langle H \rangle(\alpha)$ est extremum sont des vecteurs propres de H .

On le montre en considérant la correction à l'énergie $\langle H \rangle(\alpha)$ pour deux variations infinitésimales et indépendantes du ket d'essai, $|\psi_\alpha\rangle \rightarrow |\psi_\alpha\rangle + (i)|\delta\psi_\alpha\rangle$. En condition de stationnarité, on trouve dans chaque cas

$$\delta \langle H \rangle(\alpha) \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle \Big|_{\alpha_0} = 0 = \begin{cases} \langle \delta\psi_\alpha | (H - \langle H \rangle) | \psi_{\alpha_0} \rangle + \langle \psi_{\alpha_0} | (H - \langle H \rangle) | \delta\psi_\alpha \rangle \\ -i \langle \delta\psi_\alpha | (H - \langle H \rangle) | \psi_{\alpha_0} \rangle + i \langle \psi_{\alpha_0} | (H - \langle H \rangle) | \delta\psi_\alpha \rangle. \end{cases} \quad (3.124)$$

La comparaison des deux expressions impose l'égalité

$$\langle \delta\psi_\alpha | (H - \langle H \rangle) | \psi_{\alpha_0} \rangle = \langle \psi_{\alpha_0} | (H - \langle H \rangle) | \delta\psi_\alpha \rangle = 0, \quad (3.125)$$

soit

$$H | \psi_{\alpha_0} \rangle = \langle H \rangle(\alpha_0) | \psi_{\alpha_0} \rangle. \quad (3.126)$$

Il s'ensuit que là où $\langle H \rangle(\alpha)$ est stationnaire, cette valeur correspond à une valeur propre de H dans l'état d'essai $|\psi_{\alpha_0}\rangle$. C'est le théorème de Ritz. On note que dans le cas où le choix $|\psi_{\alpha_0}\rangle = |\varphi_0\rangle$ coïncide avec l'expression exacte de la fonction d'onde et pour laquelle $\langle H \rangle(\alpha_0) = E_0$, l'équation (3.126) n'est rien d'autre que l'équation de Schrödinger exacte pour le fondamental. On en conclut que l'équation de Schrödinger (3.116) peut en fait découler d'un principe variationnel.

3.2.1 État fondamental de l'atome d'Hélium

En guise d'application de la méthode des variations, nous allons chercher à calculer l'énergie du fondamental de l'atome d'hélium. L'atome d' ${}^4\text{He}$ est constitué de deux électrons et d'un noyau comprenant deux protons et deux neutrons. En négligeant les spins des électrons et des nucléons, l'hamiltonien en représentation position est donné par l'expression

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (3.127)$$

qui consiste en termes cinétiques pour l'électron '1' et '2', suivis des termes d'attraction de chaque électron avec le noyau de charge $z = 2$ et finalement le terme de répulsion entre électrons.

Il n'y a pas de solution exacte pour les états propres de cet hamiltonien en raison de la présence du terme de répulsion électron-électron. On se propose donc de chercher une solution approximative pour son fondamental. Les données expérimentales sur l'hélium donne comme énergie

$$E_f \simeq -78.975 \text{ eV}. \quad (3.128)$$

Le choix de notre fonction d'onde essai se base sur les arguments physiques suivants. Si le terme de répulsion coulombienne était absent, H serait séparable sous la forme de deux hamiltoniens hydrogénoïdes avec un noyau de charge $z = 2$. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du fondamental exact serait un simple produit tensoriel

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \Psi_z \rangle = \Psi_z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1,0,0}(\mathbf{r}_1) \psi_{1,0,0}(\mathbf{r}_2) \quad (3.129)$$

des fonctions d'onde normées de chaque électron dans l'état 1s

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}_i) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3(z)}} e^{-r_i/a_0(z)}, \quad (3.130)$$

où le rayon de Bohr pour chaque électron pour son atome hydrogénoïde est donné par

$$a_0(z) = \frac{\hbar^2}{zme^2} = a_0/z. \quad (3.131)$$

On supposera que le terme de répulsion coulombienne ne modifie pas significativement la fonction d'onde produit tensoriel (3.129) et que celle-ci peut en première approximation être assimilée à notre fonction d'essai. Cependant afin de prendre en compte de manière effective de l'influence réciproques entre les deux électrons, on peut supposer que chaque électron lors de sa révolution autour du noyau voit une charge nucléaire effective z qui diffère en moyenne de 2, en raison de l'effet d'écran provoqué par l'électron partenaire. Ainsi le nombre atomique z dans Ψ_z peut agir comme paramètre variationnel.

Avec cette fonction d'onde d'essai, on peut procéder au calcul de l'énergie. On peut simplifier les étapes avec au préalable une réécriture de (3.127) pour donner

$$\begin{aligned} \langle H \rangle(z) &= \langle \Psi_z | H | \Psi_z \rangle = \iint d^3r_1 d^3r_2 \Psi_z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left[\underbrace{\left(\frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} \right)}_{H_{1,z} + H_{2,z}} \right. \\ &\quad \left. + \left((z-2)\frac{e^2}{r_1} + (z-2)\frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \right] \Psi_z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= -2z^2 E_I + (z-2) \langle e^2/r_1 \rangle_{\Psi_z} + (z-2) \langle e^2/r_2 \rangle_{\Psi_z} + e^2 \langle 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle_{\Psi_z} \end{aligned} \quad (3.132)$$

où la première partie entre parenthèses correspond à la somme deux hamiltoniens hydrogénoïdes $H_{1,z} + H_{2,z}$ dans l'état 1s (3.130) et d'énergie $-z^2 E_I$, où E_I est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ($E_I \simeq 13.6 \text{ eV}$).

La fonction radiale $\langle e^2/r_i \rangle_{\Psi_z}$ pour chaque électron s'évalue à l'aide de (ref1sz) :

$$\begin{aligned} \langle e^2/r_i \rangle_{\Psi_z} &= e^2 \iint \Psi_z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{r_i} \Psi_z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= \frac{z^3 e^2}{\pi a_0^3} \int d\Omega_i \int_0^\infty r_i e^{-2zr_i/a_0} dr_i \\ &= \frac{z e^2}{a_0} = 2zE_I \end{aligned} \quad (3.133)$$

où nous avons utilisé l'expression suivante pour l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène :

$$E_I = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} = \frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Il reste à évaluer la moyenne inter-électronique :

$$\begin{aligned} \langle e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle_{\Psi_z} &= \iint \Psi_z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= e^2 \left(\frac{z^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int d^3 r_1 e^{-2zr_1/a_0} \underbrace{\int d^3 r_2 \frac{e^{-2zr_2/a_0}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{I(r_1)} \end{aligned} \quad (3.134)$$

En prenant $\mathbf{r}_1 \parallel \mathbf{z}$, l'intégrale $I(r_1)$ est donnée par

$$\begin{aligned} I(r_1) &= 2\pi \int_0^\infty e^{-2zr_2/a_0} r_2^2 dr_2 \int_{-1}^{+1} \frac{d(-\cos \theta_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_2}} \\ &= 2\pi \int_0^\infty e^{-2zr_2/a_0} r_2^2 dr_2 \begin{cases} \frac{2}{r_1}, & \text{si } r_1 > r_2, \\ \frac{2}{r_2}, & \text{si } r_1 < r_2, \end{cases} \\ &= \frac{4\pi}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2zr_2/a_0} r_2^2 dr_2 + 4\pi \int_{r_1}^\infty e^{-2zr_2/a_0} r_2 dr_2 \\ &= \pi a_0^3 z^{-3} [1 - (1 + zr_1/a_0)e^{-2zr_1/a_0}]. \end{aligned} \quad (3.135)$$

Si on insère cette expression dans (3.134), on trouve

$$\begin{aligned} \langle e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle_{\Psi_z} &= 4e^2 \frac{z^3}{a_0^3} \left(\underbrace{\int_0^\infty e^{-2zr_1/a_0} r_1 dr_1}_{a_0^2/(4z^2)} - \underbrace{\int_0^\infty e^{-4zr_1/a_0} r_1 dr_1}_{a_0^2/(16z^2)} - \underbrace{\frac{z}{a_0} \int_0^\infty e^{-4zr_1/a_0} r_1^2 dr_1}_{a_0^2/(32z^2)} \right) \\ &= \frac{5}{4} z E_I. \end{aligned} \quad (3.136)$$

En substituant les expressions (3.133) et (3.136) dans (3.132), on obtient pour l'énergie moyenne variationnelle :

$$\langle H \rangle_{\Psi_z} = \left(2z^2 - \frac{27}{4} z \right) E_I \quad (3.137)$$

La condition de minimisation (3.122) conduit à z_0 :

$$\left. \frac{\delta \langle H \rangle_{\Psi_z}}{\delta z} \right|_{z_0} = 0 \rightarrow z_0 = \frac{27}{16}. \quad (3.138)$$

Chapitre 3. Méthodes d'approximation en mécanique quantique

Cette valeur est légèrement inférieure à 2 et montre bien l'effet d'écran produit par l'électron partenaire. Si on insère z_0 dans (3.137), on obtient l'énergie associée au meilleur fondamental d'essai :

$$\langle H \rangle_{\Psi_{z_0}} = -2 \left(\frac{27}{16} \right)^2 E_I \simeq -77.5 \text{ eV}, \quad (3.139)$$

ce qui correspond à environ 2% d'écart de la valeur expérimentale (3.128).

On pourrait améliorer ce résultat en modifiant la fonction d'onde d'essai pour y ajouter d'autres paramètres pouvant simuler l'impact de la répulsion coulombienne. Bien que ces modifications aient le mérite de faire tendre l'énergie vers celle attendue par l'expérience, la multiplication des paramètres variationnels a le désavantage de rendre plus difficile une interprétation physique simple de la fonction d'onde.

4

Particules identiques

4.1 Indiscernabilité et dégénérescence d'échange

On considère un système de n particules identiques, définies comme ayant les mêmes propriétés intrinsèques (masse, charge, spin, ...). Un tel système est composé de particules dites indiscernables : rien ne distingue une particule plutôt qu'une autre. Dans le cadre de la mécanique classique, cependant, la notion de trajectoire des particules reste bien définie et on peut en principe avoir une connaissance précise de la position et de la vitesse de chaque particule à chaque instant t suivant les conditions initiales en t_0 . Dans de telles conditions, la possibilité de suivre de proche en proche chaque particule de manière distincte permet d'étiqueter chaque particule pour les rendre effectivement discernables. Toutefois en mécanique quantique, la notion de trajectoire disparaît et le recouvrement des paquets d'onde de chaque particule introduit la possibilité d'échange entre particules qui donne lieu à une certaine ambiguïté sur l'état de l'ensemble des particules, c'est la *dégénérescence d'échange*. C'est le *postulat de symétrisation* qui lève cette dégénérescence.

4.1.1 Cas de deux particules identiques

On peut illustrer la dégénérescence d'échange en prenant le cas simple de $n = 2$ particules identiques, la particule '1' dans l'état $|\varphi_r^{(1)}\rangle$ et la particule '2' dans l'état $|\varphi_{r'}^{(2)}\rangle$, où r et r' sont les nombres quantiques d'une observable à une particule [p. ex. : $A_j|\varphi_r^{(j)}\rangle = \alpha_r|\varphi_r^{(j)}\rangle$]. Un tel système appartenant à l'espace de Hilbert produit tensoriel, $\mathcal{E}^{\otimes 2} = \mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)}$, n'est pas descriptible à l'aide d'un vecteur d'état produit tensoriel $|\varphi_a^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_b^{(2)}\rangle \equiv |\varphi_a^{(1)}, \varphi_b^{(2)}\rangle$ unique. En effet, en raison du recouvrement des paquets d'ondes, les deux vecteurs d'état

$$|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle, |\varphi_{r'}^{(1)}, \varphi_r^{(2)}\rangle \quad (4.1)$$

représentent autant de possibilités valables pour des particules indiscernables. Ainsi, le vecteur d'état

$$|\psi\rangle = a_1|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle + a_2|\varphi_{r'}^{(1)}, \varphi_r^{(2)}\rangle \quad (4.2)$$

introduit un certain arbitraire quant aux valeurs de a_1 et a_2 choisies pour décrire l'état quantique du système.

Opérateurs de permutation à deux particules

La dégénérescence d'échange fait apparaître l'opération de permutation des particules, laquelle peut être vue comme l'action d'un opérateur de permutation, noté P_π , où π est un indice spécifiant le type de permutation. Ainsi dans notre exemple à $n = 2$ particules, on compte deux possibilités de permutation. La première est l'identité $P_{\pi_1} = \mathbb{1}$ qui laisse intact le vecteur d'état et la deuxième correspond à l'opérateur que l'on notera $P_{\pi_2} = P_{21}$, permutant les particules 1 et 2. Ainsi

$$P_{21}|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle = |\varphi_r^{(2)}, \varphi_{r'}^{(1)}\rangle = |\varphi_{r'}^{(1)}, \varphi_r^{(2)}\rangle, \quad (4.3)$$

où la dernière égalité traduit un simple réarrangement du produit tensoriel. Il est utile de donner quelques propriétés de cet opérateur. En premier lieu, $P_{21}^2 = \mathbb{1}$, ce qui se vérifie aisément :

$$\begin{aligned} P_{21}^2|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle &= P_{21}|\varphi_{r'}^{(1)}, \varphi_r^{(2)}\rangle \\ &= |\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

On en conclut que $P_{21} = P_{21}^{-1}$, soit son propre inverse. Maintenant, P_{21} est hermitique, ce qui se vérifie facilement pour deux kets arbitraires (orthonormés) de $\mathcal{E}^{\otimes 2}$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{i'}^{(1)}, \varphi_{j'}^{(2)} | P_{21}^\dagger | \varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(2)} \rangle &= \langle \varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(2)} | P_{21} | \varphi_{i'}^{(1)}, \varphi_{j'}^{(2)} \rangle^* \\ &= \langle \varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(2)} | \varphi_{j'}^{(1)}, \varphi_{i'}^{(2)} \rangle^* \\ &= (\delta_{ij'} \delta_{ji'})^* = \delta_{ij'} \delta_{ji'} \\ &= \langle \varphi_{i'}^{(1)}, \varphi_{j'}^{(2)} | P_{21} | \varphi_i^{(1)}, \varphi_j^{(2)} \rangle, \end{aligned} \quad (4.5)$$

ce qui implique $P_{21} = P_{21}^\dagger$. L'hermiticité de P_{21} assure que l'opérateur obéit à une équation aux valeurs propres λ réelles :

$$\begin{aligned} P_{21}|\psi\rangle &= \lambda|\psi\rangle, \\ P_{21}^2|\psi\rangle &= \lambda^2|\psi\rangle = |\psi\rangle, \end{aligned} \quad (4.6)$$

soit $\lambda \rightarrow \lambda_\pm = \pm$. Les kets propres $|\psi\rangle_+$ avec $\lambda_+ = 1$ sont dits complètement *symétriques* ($P_{21}|\psi\rangle_+ = |\psi\rangle_+$), par rapport à la permutation P_{21} , alors que les $|\psi\rangle_-$ avec $\lambda_- = -1$ sont quant à eux complètement *antisymétriques* ($P_{21}|\psi\rangle_- = -|\psi\rangle_-$).

Il est commode à ce stade de définir deux projecteurs, appelés respectivement *symétriseur* et *antisymétriseur* :

$$S_+ = \frac{1}{2}(\mathbb{1} + P_{21}), \quad (4.7)$$

$$S_- = \frac{1}{2}(\mathbb{1} - P_{21}). \quad (4.8)$$

Compte tenu du fait que $P_{21}^2 = \mathbb{1}$, on vérifie aisément la propriété $S_{\nu=\pm}^2 = S_\nu$, laquelle caractérise un projecteur. Ainsi à partir de (4.7) et (4.8), on peut écrire pour tout $|\psi\rangle$:

$$P_{21}S_+|\psi\rangle = S_+|\psi\rangle, \quad (4.9)$$

$$P_{21}S_-|\psi\rangle = -S_-|\psi\rangle. \quad (4.10)$$

On en conclut que suivant (4.6), l'action de S_- ou de S_+ sur $|\psi\rangle$ est bien de symétriser ou antisymétriser celui-ci sous la forme d'un $|\psi\rangle_+$ ou d'un $|\psi\rangle_-$.

La projection de $\mathcal{E}^{\otimes 2}$ dans les sous-espaces $\mathcal{E}_\nu^{\otimes 2}$ de vecteurs d'états soit complètement symétriques ($\nu = +$) ou antisymétriques ($\nu = -$) est donnée par

$$S_+ \mathcal{E}^{\otimes 2} = \mathcal{E}_+^{\otimes 2}, \quad (4.11)$$

$$S_- \mathcal{E}^{\otimes 2} = \mathcal{E}_-^{\otimes 2}. \quad (4.12)$$

Il est aisé de vérifier que $S_+S_- = 0$, ce qui implique

$$\mathcal{E}_+^{\otimes 2} \cap \mathcal{E}_-^{\otimes 2} = \emptyset,$$

soit qu'aucun état ne peut être à la fois symétrique et antisymétrique. Pour le cas présent à $n = 2$ particules, nous avons $S + A = \mathbb{1}$ et ¹

$$\mathcal{E}_+^{\otimes 2} \cup \mathcal{E}_-^{\otimes 2} = \mathcal{E}^{\otimes 2}.$$

Si on revient maintenant à nos kets initiaux (4.1), on peut les combiner pour former un ket symétrique

$$|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle_+ = S_+ |\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle + |\varphi_{r'}^{(1)}, \varphi_r^{(2)}\rangle], \quad (4.13)$$

où nous avons ajusté la constante multiplicative à $1/\sqrt{2}$ de manière à ce que $|\psi\rangle_+$ soit normalisé. De même, l'application de A permet d'obtenir le ket antisymétrique :

$$|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle_- = S_- |\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_r^{(1)}, \varphi_{r'}^{(2)}\rangle - |\varphi_{r'}^{(1)}, \varphi_r^{(2)}\rangle]. \quad (4.14)$$

La construction de kets $|\psi\rangle_{\pm}$ permet d'introduire le *postulat de symétrisation* pour un système à $n = 2$ particules identiques :

Postulat de symétrisation ($n = 2$) : Les vecteurs d'état physiques pour deux particules identiques sont soit complètement symétriques ($|\psi\rangle_+ \in \mathcal{E}_+^{\otimes 2}$) pour des bosons, soit complètement antisymétriques ($|\psi\rangle_- \in \mathcal{E}_-^{\otimes 2}$) pour des fermions.

Ce postulat solutionne le problème de la dégénérescence d'échange soulevée initialement. On verra plus bas comment généraliser le postulat à $n > 2$ particules identiques.

Observables à deux particules

Toute observable physique $O(1, 2)$ à deux particules identiques n'est pas modifiée par la permutation des particules '1' et '2', à savoir

$$P_{21}O(1, 2)P_{21}^\dagger = O(2, 1) = O(1, 2). \quad (4.15)$$

La multiplication par P_{21} à la droite de part et d'autre de cette expression permet d'écrire

$$P_{21}O(1, 2) = O(1, 2)P_{21} \rightarrow [O(1, 2), P_{21}] = 0, \quad (4.16)$$

montrant que P_{21} et $O(1, 2)$ commutent. À titre d'exemple, prenons le hamiltonien de l'atome d'hélium :

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} - 2\frac{e^2}{R_1} - 2\frac{e^2}{R_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad (4.17)$$

Si on permute les deux électrons '1' et '2', on trouve

$$P_{21}HP_{21}^\dagger = \frac{P_2^2}{2m} + \frac{P_1^2}{2m} - 2\frac{e^2}{R_2} - 2\frac{e^2}{R_1} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|} = H \quad (4.18)$$

qui est bien invariant sous permutation.

De manière générale, pour un hamiltonien à deux corps $H(t)$, son invariance par permutation des particules fait en sorte que le caractère symétrique ou antisymétrique du vecteur d'état se conserve au cours du temps.

1. Cette propriété n'est valable que pour le cas à deux particules. Pour $n > 2$, nous verrons plus bas que la dimension de l'espace de Hilbert initial est réduit par un facteur de $n!$ sous l'action de S_+ ou S_- .

Chapitre 4. Particules identiques

En effet, selon l'équation de Schrödinger, l'évolution du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle_\nu$ de t à $t + dt$, s'exprime par la transformation unitaire dans la limite $dt \rightarrow 0$:

$$|\psi(t + dt)\rangle = \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \right] |\psi(t)\rangle_\nu. \quad (4.19)$$

L'application de P_{21} de part et d'autre et la commutation $[P_{21}, H(t)] = 0$ mènent à l'expression

$$\begin{aligned} P_{21} |\psi(t + dt)\rangle &= \left[P_{21} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt P_{21} \right] |\psi(t)\rangle_\nu \\ &= \nu \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \right] |\psi(t)\rangle_\nu = \nu |\psi(t + dt)\rangle \\ &\rightarrow \nu |\psi(t + dt)\rangle_\nu \end{aligned} \quad (4.20)$$

On en conclut que si $|\psi(t)\rangle_\nu$ est symétrique ou antisymétrique au temps t , il en sera de même au temps $t + dt$. Ainsi, de proche en proche, il en sera de même pour tout t .

4.1.2 Cas à $n > 2$ particules

Dans le cas d'un système à $n > 2$ particules identiques, à la mesure de l'observable A_j pour chaque particule $j = 1, \dots, n$ et donnant l'ensemble des résultats, $\alpha_{r_1}, \dots, \alpha_{r_n}$, il correspondra un ket de base produit tensoriel :

$$|\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle = |\varphi_{r_1}^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_{r_2}^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{r_n}^{(n)}\rangle \in \mathcal{E}^{\otimes n}, \quad (4.21)$$

comme ket après la mesure. Cependant, le recouvrement des paquets d'ondes introduit une dégénérescence d'échange conduisant à un ensemble de $n!$ kets

$$|\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle, |\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_1}^{(2)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle, \dots, \quad (4.22)$$

qui en font des kets tout aussi acceptables pour la description de l'état du système après la mesure. Ici $n!$ correspond au nombre total de permutations possibles dans l'ensemble $\{P_\pi\}$ (groupe des permutations) pour les n particules. Ainsi dans la superposition linéaire pour le vecteur d'état

$$|\psi\rangle = a_1 \mathbb{1} |\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle + a_2 P_{21} \dots |\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle + \dots + a_{n!} P_{\pi_n} |\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle, \quad (4.23)$$

l'arbitraire dans le choix des constantes $a_1, \dots, a_{n!}$, donne lieu à la dégénérescence d'échange. Avant de palier ce problème, on se propose d'examiner les propriétés des opérateurs de permutation P_π lorsque $n > 2$. Le cas $n = 3$ suffit à illustrer celles-ci. L'action d'un opérateur de permutation P_{ijk} , avec $i \neq j \neq k$, est définie par la particule i prenant la place de 1 ($i \rightarrow 1$), la particule j celle de 2 ($j \rightarrow 2$) et k celle de 3 ($k \rightarrow 3$). Le résultat de la permutation peut être représentée par la superposition des deux lignes d'indices de particules suivantes :

$$P_{ijk} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ i & j & k \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

où les indices i, j et k se situent en dessous de la particule remplacée.

Regardons l'action de l'opérateur P_{312} qui est défini selon (4.24) par les remplacements $3 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ des indices des particules. Sur un ket produit tensoriel de $\mathcal{E}^{\otimes 3}$ et vecteur propre de A_1, A_2 et A_3 , on a

$$P_{312} |\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \varphi_{r_3}^{(3)}\rangle = |\varphi_{r_1}^{(3)}, \varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_3}^{(2)}\rangle = |\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_3}^{(2)}, \varphi_{r_1}^{(3)}\rangle \quad (4.25)$$

où la dernière égalité est un simple réarrangement du produit tensoriel. Les opérateurs P_π sont non commutatifs. En effet, le produit $P_{132}P_{321}$ diffère de $P_{321}P_{132}$:

$$\begin{aligned} P_{132}P_{312}|\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \varphi_{r_3}^{(3)}\rangle &= P_{132}|\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_3}^{(2)}, \varphi_{r_1}^{(3)}\rangle \\ &= |\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_3}^{(3)}, \varphi_{r_1}^{(2)}\rangle = |\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_1}^{(2)}, \varphi_{r_3}^{(3)}\rangle \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} &\neq P_{312}P_{132}|\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \varphi_{r_3}^{(3)}\rangle \\ &= P_{312}|\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_3}^{(2)}, \varphi_{r_2}^{(3)}\rangle = |\varphi_{r_1}^{(3)}, \varphi_{r_3}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}\rangle \\ &= |\varphi_{r_3}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \varphi_{r_1}^{(3)}\rangle \end{aligned} \quad (4.27)$$

Chaque P_π se décompose en un produit de permutations élémentaires impliquant seulement deux particules. Ces permutations élémentaires sont appelées *transpositions*. Prenons p. ex., le cas de P_{312} considéré ci-dessus, son action est en fait équivalente au produit de transpositions $P_{132}P_{213}$, où selon (4.24), P_{132} permute les particules 3 et 2 seulement, alors que P_{213} permute 2 et 1 uniquement. En conformité avec (4.25), on trouve

$$\begin{aligned} P_{312}|\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \varphi_{r_3}^{(3)}\rangle &= P_{132}P_{213}|\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_2}^{(2)}, \varphi_{r_3}^{(3)}\rangle \\ &= P_{132}|\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_1}^{(2)}, \varphi_{r_3}^{(3)}\rangle \\ &= |\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_1}^{(3)}, \varphi_{r_3}^{(2)}\rangle \\ &= |\varphi_{r_2}^{(1)}, \varphi_{r_3}^{(2)}, \varphi_{r_1}^{(3)}\rangle \end{aligned} \quad (4.28)$$

La parité d'une permutation est définie par le nombre pair ou impair de ses transpositions. Dans l'exemple ci-dessus,

$$P_{312} = P_{132}P_{213} = P_{132}P_{213}(P_{132})^2 = \dots \quad (4.29)$$

le nombre de transpositions est égal à 2 et il s'agit alors d'une permutation paire. On remarque qu'on peut adjoindre à la décomposition de tout carré de transposition sans changer sa parité. Dans le cas à deux particules, nous avons vu en effet en (4.4) que le carré d'une transposition est égal à $\mathbb{1}$ [$= (P_{132})^2$], ce qui laisse invariante la permutation.

Contrairement au cas $n = 2$, les permutations P_π pour $n > 2$ particules ne sont en général pas hermitiques. Si nous reprenons l'exemple de P_{321} , selon (4.29), son adjoint peut être écrit sous la forme

$$\begin{aligned} P_{321}^\dagger &= (P_{132}P_{213})^\dagger \\ &= P_{213}^\dagger P_{132}^\dagger = P_{213}P_{132} \\ &\neq P_{132}P_{213} \end{aligned} \quad (4.30)$$

où on a utilisé le fait que les transpositions sont hermitiques [cf. éq. (4.5)], alors que l'inégalité découle de la non commutativité des permutations (4.26). Il n'y a donc pas de motivation à chercher les vecteurs propres des opérateurs de permutations. Les opérateurs P_π sont unitaires comme on peut le voir p. ex. pour P_{321} :

$$\begin{aligned} P_{321}^\dagger P_{321} &= (P_{132}P_{213})^\dagger (P_{132}P_{213}) \\ &= P_{213} \underbrace{P_{132}P_{132}}_{=\mathbb{1}} P_{213} \\ &= P_{213}P_{213} = \mathbb{1} \end{aligned} \quad (4.31)$$

où nous avons utilisé le résultat (4.4), à savoir qu'une transposition est son propre inverse.

On s'intéressera aux kets complètement symétriques ou antisymétriques avec respectivement les propriétés :

$$P_\pi |\psi\rangle_+ = |\psi\rangle_+ \quad (4.32)$$

$$P_\pi |\psi\rangle_- = (-1)^\pi |\psi\rangle_- \quad (4.33)$$

Afin de générer de tels vecteurs, on introduit le symétriseur et l'antisymétriseur :

$$S_+ = \frac{1}{n!} \sum_{\pi} P_{\pi} \quad (4.34)$$

$$S_- = \frac{1}{n!} \sum_{\pi} (-1)^{\pi} P_{\pi} \quad (4.35)$$

où P_{π} est l'opérateur de permutation π de n particules et le facteur $(-1)^{\pi}$ dans le cas antisymétrique est le signe associé à la parité de la permutation π . On vérifie qu'il s'agit bien de projecteurs :

$$\begin{aligned} S_{\nu}^2 &= \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{n!} \sum_{\pi} \nu^{\pi} P_{\pi} \right) \left(\nu^{\pi_1} P_{\pi_1} + \nu^{\pi_2} P_{\pi_2} + \dots \right) \\ &= \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{n!} \sum_{\pi} \underbrace{\nu^{\pi} \nu^{\pi_1} P_{\pi} P_{\pi_1}}_{\nu^{\beta} P_{\beta}} + \nu^{\pi} \nu^{\pi_2} P_{\pi} P_{\pi_2} + \dots \right) \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{\beta} \nu^{\beta} P_{\beta} = S_{\nu} \end{aligned} \quad (4.36)$$

De plus,

$$\begin{aligned} S_+ S_- &= \frac{1}{n!} \sum_{\pi} S_+ P_{\pi} (-1)^{\pi} = \frac{1}{n!} S_+ \sum_{\pi} (-1)^{\pi} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.37)$$

et

$$\begin{aligned} S_{\nu}^{\dagger} &= \frac{1}{n!} \sum_{\pi} \nu^{\pi} P_{\pi}^{\dagger} = \frac{1}{n!} \sum_{\pi} \nu^{\pi} P_{\pi}^{-1} \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{\pi'} \nu^{\pi'} P_{\pi'} = S_{\nu}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

à savoir que les projecteurs S_{ν} sont hermitiques.

Maintenant les applications suivantes :

$$P_{\pi} S_{\nu} |\psi\rangle = \nu^{\pi} S_{\nu} |\psi\rangle \quad (4.39)$$

montrent bien que $S_{\nu} |\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle_{\nu}$ transforme $|\psi\rangle$ en un ket soit complètement symétrique ($\nu = +$), soit complètement antisymétrique ($\nu = -$). Les sous-espaces \mathcal{E}_{ν} , respectifs, sont

$$S_{\nu} \mathcal{E}^{\otimes n} = \mathcal{E}_{\nu}, \quad (4.40)$$

sont de dimension $n!$ plus petit que l'espace produit tensoriel initial $\mathcal{E}^{\otimes n}$. En vertu de (4.37), ces sous-espaces n'ont aucune intersection, ($\mathcal{E}_+ \cap \mathcal{E}_- = \emptyset$), et un ket ne peut donc être à la fois symétrique et antisymétrique.

La construction de kets $|\psi\rangle_{\pm}$ à partir des projecteurs S_{\pm} permet généraliser le *postulat de symétrisation* pour un système à $n \geq 2$ particules identiques :

Postulat de symétrisation : Les vecteurs d'état physiques pour deux particules identiques sont soit complètement symétriques ($|\psi\rangle_+ \in \mathcal{E}_+$) pour des bosons (photons, phonons, ..., gluons, Z, W, Higgs, ... ^4He , ...) soit complètement antisymétriques ($|\psi\rangle_- \in \mathcal{E}_-$) pour des fermions (électrons, muons, quarks, ..., protons, neutrons, ^3He , ^{13}C ...).

Exemple 4.1 : Trois particules

Dans cet exemple, nous considérons le cas de trois particules identiques, une dans l'état $|\varphi\rangle$, la deuxième dans l'état $|\chi\rangle$ et la troisième dans l'état $|\omega\rangle$. La dégénérescence d'échange dans un tel cas donne lieu à 3! kets équivalents à partir des 6 permutations P_π du ket produit tensoriel :

$$|\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle. \quad (4.41)$$

Si les particules sont des *bosons*, selon le postulat de symétrisation, le ket physique symétrisé sera donné par

$$\begin{aligned} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle_+ &= S_+ |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle \\ &= \frac{1}{3!} [\mathbb{1} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{312} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{231} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle \\ &\quad + P_{132} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{213} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{321} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle] \\ &= \frac{1}{3!} [|\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + |\chi^{(1)}, \omega^{(2)}, \varphi^{(3)}\rangle + |\omega^{(1)}, \varphi^{(2)}, \chi^{(3)}\rangle \\ &\quad + |\varphi^{(1)}, \omega^{(2)}, \chi^{(3)}\rangle + |\chi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + |\omega^{(1)}, \chi^{(2)}, \varphi^{(3)}\rangle] \end{aligned} \quad (4.42)$$

Si les particules sont des *fermions*, le postulat de symétrisation conduit au ket antisymétrisé

$$\begin{aligned} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle_- &= S_- |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle \\ &= \frac{1}{3!} [\mathbb{1} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{312} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{231} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle \\ &\quad + P_{132} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{213} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + P_{321} |\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle] \\ &= \frac{1}{3!} [|\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle + |\chi^{(1)}, \omega^{(2)}, \varphi^{(3)}\rangle + |\omega^{(1)}, \varphi^{(2)}, \chi^{(3)}\rangle \\ &\quad - |\varphi^{(1)}, \omega^{(2)}, \chi^{(3)}\rangle - |\chi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle - |\omega^{(1)}, \chi^{(2)}, \varphi^{(3)}\rangle] \end{aligned} \quad (4.43)$$

Il est intéressant de noter que dans le cas des fermions, l'expression du ket antisymétrisé est en fait identique à celle d'un déterminant :

$$|\varphi^{(1)}, \chi^{(2)}, \omega^{(3)}\rangle_- = \frac{1}{3!} \begin{vmatrix} |\varphi^{(1)}\rangle & |\chi^{(1)}\rangle & |\omega^{(1)}\rangle \\ |\varphi^{(2)}\rangle & |\chi^{(2)}\rangle & |\omega^{(2)}\rangle \\ |\varphi^{(3)}\rangle & |\chi^{(3)}\rangle & |\omega^{(3)}\rangle \end{vmatrix} \quad (4.44)$$

On appelle les kets antisymétrisés, des *déterminants de Slater*.

Une conséquence fondamentale du postulat de symétrisation pour les fermions est le *principe de Pauli* : deux fermions identiques ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques. Le principe peut être illustré facilement en utilisant la représentation de déterminant de Slater [cf. (4.44)]. Ainsi si pour un système à n particules, les particules 1 et 2 sont dans le même état mono particulaire $|\varphi_r\rangle$, alors que les autres sont dans des états

différents, le vecteur d'état antisymétrique prend la forme :

$$\begin{aligned}
 |\varphi_{r_1}^{(1)}, \varphi_{r_1}^{(2)}, \varphi_{r_2}^{(3)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle_- &= \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} |\varphi_{r_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{r_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{r_2}^{(1)}\rangle & \cdots & |\varphi_{r_n}^{(1)}\rangle \\ |\varphi_{r_1}^{(2)}\rangle & |\varphi_{r_1}^{(2)}\rangle & |\varphi_{r_2}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{r_n}^{(2)}\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ |\varphi_{r_1}^{(n)}\rangle & |\varphi_{r_1}^{(n)}\rangle & |\varphi_{r_2}^{(n)}\rangle & \cdots & |\varphi_{r_n}^{(n)}\rangle \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} 0 & |\varphi_{r_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{r_2}^{(1)}\rangle & \cdots & |\varphi_{r_n}^{(1)}\rangle \\ 0 & |\varphi_{r_1}^{(2)}\rangle & |\varphi_{r_2}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{r_n}^{(2)}\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & |\varphi_{r_1}^{(n)}\rangle & |\varphi_{r_2}^{(n)}\rangle & \cdots & |\varphi_{r_n}^{(n)}\rangle \end{vmatrix} = 0 \quad (4.45)
 \end{aligned}$$

qui s'annule suite à la soustraction des deux premières colonnes, opération qui ne change pas la valeur du déterminant initial. Les conséquences du principe de Pauli sont considérables pour les particules de matière à toutes les échelles de distance.

Observables à n particules identiques À l'instar de la situation rencontrée dans le cas à deux particules, les observables à n particules $O(1, 2, \dots, n)$ ne sont pas affectées sous l'action des permutations P_π :

$$\begin{aligned}
 P_\pi O(1, 2, \dots, n) P_\pi^\dagger &= O(1, 2, \dots, n) \\
 P_\pi O(1, 2, \dots, n) &= O(1, 2, \dots, n) P_\pi, \quad (4.46)
 \end{aligned}$$

ce qui implique la propriété de commutation :

$$[P_\pi, O(1, 2, \dots, n)] = 0 \quad (4.47)$$

Ainsi l'action de O sur un ket de \mathcal{E}_v , ne change pas la nature de la symétrisation.

Finalement, le type de symétrisation est préservé au cours du temps suivant l'équation de Schrödinger. La généralisation à n particules de (4.20) est immédiate et l'évolution (unitaire) temporelle du vecteur d'état physique $|\psi(t)\rangle_v$, n'affecte pas sa symétrisation.

Postulat de la mesure En présence de particules identiques décrites par un vecteur d'état $|\psi(t)\rangle_v \in \mathcal{E}_v$. La probabilité $\mathcal{P}_{\{\varphi\}}(t)$ de trouver le système dans l'état à n particules $|\varphi_{r_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)}\rangle$ s'obtient par l'application du postulat de symétrisation à ce vecteur lié à la mesure, suivie de sa projection sur $|\psi(t)\rangle_v$:

$$\mathcal{P}_{\{r\}}(t) = |{}_v\langle \varphi_{r_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{r_n}^{(n)} | \psi(t) \rangle_v|^2 \quad (4.48)$$

Si on a affaire à une observable de mesure continue de la variable α , comme p. ex. la position \mathbf{r} , la probabilité différentielle d'obtenir un résultat entre α_i et $\alpha_i + d\alpha_i$ pour les particules $i = 1, \dots, n$ est donnée par

$$d\mathcal{P}(\{\alpha\}, t) = |{}_v\langle \alpha_1, \dots, \alpha_n | \psi(t) \rangle_v|^2 d\alpha_1 \dots d\alpha_n. \quad (4.49)$$

Molécules

5.0.1 Molécules et liaison chimique

La recherche d'états stationnaires électroniques au sein d'une molécule n'est pas une tâche facile. Contrairement à l'atome, le potentiel coulombien qu'expérimente les électrons n'est pas à symétrie sphérique. Dans une structure moléculaire, nous avons affaire à un ensemble d'un ou plusieurs électrons gravitant autour de noyaux atomiques. Ces derniers sont constitués de nucléons (protons et neutrons) dont la masse M est plusieurs milliers de fois la masse m de l'électron. Il s'ensuit que lorsque $m/M \ll 1$, les fluctuations de point zéro des noyaux autour de leur position d'équilibre sont si faibles que pour les électrons ceux-ci peuvent être considérés comme statiques.

On peut s'en convaincre en regardant l'ordre de grandeur associé aux différentes énergies caractéristiques de la molécule. On distingue trois types d'énergie : l'énergie *électronique* (E_e), *vibrationnelle* (E_v) et *rotationnelle* (E_r). Pour une molécule de grandeur a , le mouvement de l'électron au sein de cette structure aura une incertitude $\Delta x \sim a$ pour chaque direction de l'espace, ce qui correspond selon le principe d'Heisenberg à une incertitude $\Delta p_x \sim \hbar/a$ pour son impulsion. L'énergie électronique sera donc de l'ordre

$$E_e \sim \frac{3(\Delta p_x)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}. \quad (5.1)$$

Au niveau des vibrations, les modes normaux d'oscillation de la molécule autour de sa position d'équilibre sont caractérisés par une énergie $\sim \hbar\omega_0 \sim \hbar\sqrt{K_0/M}$ où K_0 est la constante de ressort et M la masse nucléaire. Pour des oscillations d'amplitude $\sim a$, l'énergie du nuage électronique subira un changement d'ordre $\sim \hbar^2/(ma^2)$, égal à son tour à une énergie $\sim K_0a^2$ au niveau élastique. On en déduit $K_0 \sim \hbar^2/(ma^4)$ et donc une énergie de vibration

$$E_v \sim E_e \sqrt{\frac{m}{M}}, \quad (5.2)$$

qui est au moins cent fois plus faible que l'énergie électronique et correspondrait à un spectre d'énergie du proche infrarouge. Quant à l'énergie de rotation, si on se représente les degrés de rotation moléculaire sous la forme d'un rotateur rigide d'énergie $E_r \sim \langle L^2 \rangle / 2I \sim \hbar^2 / 2I$ où $I \sim Ma^2$ est le moment d'inertie moléculaire, on trouve

$$E_r \sim E_e \frac{m}{M}, \quad (5.3)$$

qui est cette fois $10^{-4} \dots 10^{-5}$ plus faible que l'énergie électronique et correspondrait dans le spectre électromagnétique à l'infrarouge lointain.

Cette hiérarchie d'énergies pour le complexe moléculaire est utile afin de dégager certaines approximations dans la recherche d'états liés pour le complexe moléculaire. Considérons dans un premier temps l'équation de

Schrödinger

$$H\Psi = [T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}]\Psi = E\Psi \quad (5.4)$$

pour l'hamiltonien total du système qui est mis sous la forme,

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2M} + \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}, \quad (5.5)$$

où dans l'ordre nous retrouvons les termes cinétiques des électrons (T_e) et des noyaux (T_N), les termes de répulsion électron-électron (V_{ee}), d'attraction électron-noyau (V_{eN}) et finalement de répulsion entre noyaux (V_{NN}). Sur les bases des ordres de grandeur pour les différentes énergies, les fréquences de Bohr électroniques sont grandes par rapport à celles liées au mouvement des noyaux. Si nous négligeons dans un premier temps le terme T_N pour la dynamique des noyaux, les positions nucléaires, notées $R \equiv (\mathbf{R}_1, \dots)$, sont dès lors fixes et figurent en tant que paramètres pour l'hamiltonien électronique. C'est l'*approximation de Born-Oppenheimer*, aussi appelée *approximation adiabatique* qui donne lieu à l'équation aux valeurs propres électronique

$$H_e(R)\psi_n(r, R) = [T_e + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R) + V_{NN}(R)]\psi_n(r, R) = \epsilon_n(R)\psi_n(r, R) \quad (5.6)$$

où nous avons utilisé la notation contractée $r \equiv (\mathbf{r}_1, \dots)$ pour les positions électroniques. Ici $\epsilon_n(R)$ est l'énergie des électrons pour l'état stationnaire de nombres quantiques 'n' et la position R fixe des noyaux. À noter que $\epsilon_n(R)$ contient l'énergie de répulsion noyau-noyau, qui est une constante. Les fonctions d'onde $\{\psi_n\}$ constituant un ensemble complet, on peut décomposer toute fonction des coordonnées électroniques en termes de ces fonctions, notamment la fonction d'onde Ψ solution de l'hamiltonien total (5.4) :

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R)\psi_n(r, R). \quad (5.7)$$

Les coefficients $\Phi_n(R)$ de ce développement sont fonction uniquement de la position R des noyaux. La substitution dans (5.4) avec l'aide de (5.6) et de l'intégration sur toutes les variables électroniques r conduit à une équation de Schrödinger effective pour les noyaux :

$$[T_N + \epsilon_n(R)]\Phi_{n\nu}(R) = E\Phi_{n\nu}(R) - \underbrace{\sum_m A_{mn}}_{\mathcal{O}(\epsilon_n \sqrt{m/M})} \Phi_{m\nu}(R) \approx E\Phi_{n\nu}(R) \quad (5.8)$$

où le mélange de nombres quantiques n provenant de la dynamique couplée entre noyaux et électrons apporte une correction d'ordre $\sqrt{m/M}$ et peut être négligée en première approximation. Dans cette équation, c'est l'énergie électronique $\epsilon_n(R)$ qui dépend de la position R des noyaux et qui joue le rôle de potentiel effectif pour les noyaux pouvant donner lieu à la stabilité de la molécule (liaison chimique). Ainsi ce sont les minimums de $\epsilon_n(R)$ qui donneront les positions d'équilibre des noyaux au sein de la molécule.

On cherchera donc à solutionner l'équation de Schrödinger électronique (5.6) dans la recherche de $\epsilon_n(R)$ et de ses minimums en fonction de R . Nous allons illustrer cette procédure pour la molécule diatomique simple H_2 dans le cadre de deux approches aux orbitales moléculaires, soit celle des *liaisons de valence* due à Heitler-London(1927) et celle basée sur la *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* (LCAO).

Molécule H_2 : méthode des liaisons de valence de Heitler et London

Dans l'approche de liaison de valence de Heitler-London (1927) à la molécule d'hydrogène, la recherche d'un ket d'essai, solution de l'équation de Schrödinger électronique (5.6), est basée sur le fait que pour deux atomes d'hydrogène isolés dans leur fondamental, il correspond la fonction d'onde produit tensoriel

$$\psi \sim \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2)|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \quad (5.9)$$

d'une partie orbitale et de spin pour chaque électron. Pour la partie orbitale, chaque électron est dans le fondamental '1s' normé de l'atome d'hydrogène :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|/a_0} \quad (5.10)$$

où \mathbf{R}_i est la position de chaque proton $i = 1, 2$ le long de l'axe z , telle qu'illustrée à la figure 5.1. Maintenant

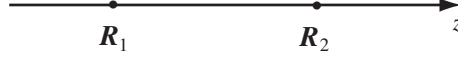


FIGURE 5.1

Deux atomes d'hydrogène de la molécule H_2 situés en \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 le long de l'axe de symétrie z .

comme les particules sont identiques, le recouvrement des fonctions d'onde $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)$ et $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2)$ au sein de la molécule fait en sorte que le produit $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)|\epsilon_2, \epsilon_1\rangle$ serait aussi valable. On lève cette ambiguïté (dégénérescence d'échange) à l'aide du postulat de symétrisation de la mécanique quantique qui stipule que le ket physique d'essai pour des électrons doit respecter le principe de Pauli et être antisymétrique sous permutation des indices électroniques orbitaux ($\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$) et de spin ($\epsilon_1 \leftrightarrow \epsilon_2$). En pratique, on obtient un tel ket par application de l'antisymétriseur d'état $A = (1/\sqrt{2!}) \sum_{\epsilon} \epsilon P_{\epsilon}$ au ket produit tensoriel (5.9)¹ :

$$A\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2)|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = \begin{cases} \psi_+(r, R) = \frac{[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2)]}{\sqrt{2 + 2S^2}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle - |-, +\rangle) & ({}^1\Sigma_g) \\ \psi_-(r, R) = \frac{[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2)]}{\sqrt{2 - 2S^2}} |+, +\rangle & ({}^3\Sigma_u) \\ \psi_-(r, R) = \frac{[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2)]}{\sqrt{2 - 2S^2}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle + |-, +\rangle) & ({}^3\Sigma_u) \\ \psi_-(r, R) = \frac{[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2)]}{\sqrt{2 - 2S^2}} |-, -\rangle & ({}^3\Sigma_u) \end{cases} \quad (5.11)$$

L'antisymétrisation conduit donc à un singulet de spin avec partie orbitale symétrique et un triplet de spin avec partie orbitale antisymétrique. La condition de normalisation de la partie orbitale de chacune de ces fonctions d'onde fait apparaître l'intégrale de recouvrement :

$$S = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)d^3r \quad (5.12)$$

entre les fonctions d'onde centrés sur chacun des noyaux. Il est donc important de noter ici que ces fonctions d'onde ne sont pas orthogonales entre elles². Il est intéressant de noter comment les parties orbitale et de spin sont liées l'une à l'autre par l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Si on utilise ces fonctions d'onde d'essai dans le calcul de l'énergie électronique de (5.6), on trouve

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | H_e(R) | \psi_{\pm} \rangle &= \epsilon_{\pm}(R) \\ &= 2E_{1s} + \frac{J(R)}{1 \pm S^2} \pm \frac{K(R)}{1 \pm S^2} \end{aligned} \quad (5.13)$$

1. On rappelle ici que pour deux particules identiques, l'antisymétriseur est donné par :

$$A = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_{\epsilon} \epsilon P_{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\mathbb{I} - P_{21})$$

où P_{21} est l'opérateur de permutation des nombres quantiques des particules 1 et 2 et $\epsilon = -$ est la parité, ici impaire, de cette permutation.

2. Il s'avère que cette propriété de non orthogonalité ou de recouvrement non-nul est essentielle à l'existence d'une liaison chimique et donc de la molécule.

où E_{1s} est l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène (-13.6 eV) et $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ est la distance entre les deux noyaux (fig. 5.1). L'élément de matrice J est appelée *intégrale de Coulomb directe* :

$$J(R) = \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \left[-\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \right] \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \quad (5.14)$$

et K , l'*intégrale d'échange* :

$$K(R) = \iint d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \left[-\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \right] \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1) \quad (5.15)$$

Le calcul de ces deux intégrales montre que $J(R)$ est positive sur l'intervalle R alors que $K(R)$ est en général *négative* sauf à $R \rightarrow 0$, où le terme répulsif l'emporte. Cette dernière intégrale a donc un minimum en fonction de R et selon (5.13), l'état singulet d'énergie $\epsilon_+(R) \simeq -30$ eV avec les spins antiparallèles présente un état lié avec $R_0 \simeq 1.5a_0 (\simeq 0.8\text{\AA})$ comme distance d'équilibre inter-noyaux (voir fig. 5.2). C'est un *état liant*. Ce minimum correspond à une énergie de -30 eV, soit environ 3 eV en dessous de l'énergie de deux atomes d'hydrogène isolés (-2×13.6 eV). La valeur expérimentale est de $\epsilon_{exp} \simeq -35.9$ eV pour l'énergie, qui est nécessairement plus basse que pour la fonction d'onde d'essai [cf. (3.120)], alors que la distance d'équilibre $R_0 \simeq 0.743 \text{\AA}$ est légèrement inférieure à la distance calculée.

C'est l'addition des amplitudes de probabilité à mi-distance entre les protons qui conduit à un abaissement de l'énergie suite à l'accroissement d'attraction des électrons avec chacun des noyaux. C'est l'origine de la *liaison chimique*. L'état triplet avec sa partie orbitale antisymétrique présente un noeud (zéro) d'amplitude de probabilité à mi-chemin, $\epsilon_-(R)$ ne présente pas de minimum et n'est donc pas responsable de l'état lié de H_2 . L'état triplet un *état anti-liant* (fig. 5.2).

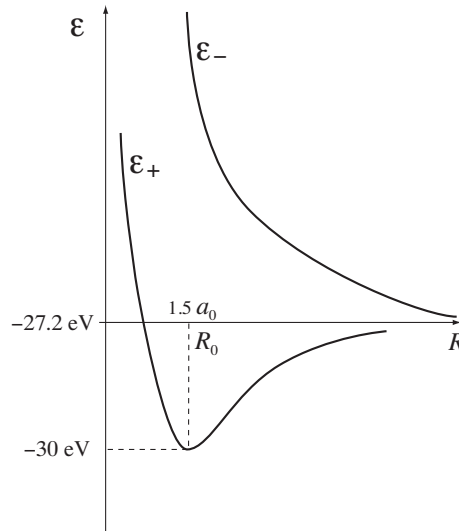


FIGURE 5.2
Résultat de Heitler-London pour la molécule H_2 .

$\Lambda :$	0	1	2	...
	$2S+1\Sigma$	$2S+1\Pi$	$2S+1\Delta$...

TABLE 5.1

Termes spectroscopiques pour les états moléculaires en fonction du nombre quantique de L_z .

Classification des états moléculaires On classe les états moléculaires par analogie aux états atomiques. Sachant que le moment cinétique orbitale total L_z selon z de la molécule commute avec H en (5.4) :

$$[L_z, H] = 0,$$

La valeur propre de L_z est un bon nombre quantique. Ainsi, l'équation aux valeurs propres

$$L_z|\psi\rangle = \pm\hbar\Lambda|\psi\rangle \quad (5.16)$$

où $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$. On associe à chaque valeur de Λ un *terme spectroscopique* selon un schéma de correspondance analogue à celui des atomes comme explicité au tableau (5.1). L'opération de symétrie générée par L_z correspond à une rotation autour de z . Pour un état propre moléculaire $|\psi\rangle$ de H , la rotation de l'état autour de z d'un angle α est donc

$$e^{-iL_z\alpha/\hbar}|\psi\rangle = e^{\mp i\Lambda\alpha}|\psi\rangle \quad (5.17)$$

Les états moléculaires Heitler-London liant et anti-liant sont des états qui possèdent la symétrie de rotation par rapport à l'axe z à la figure 5.1. Nous avons donc $\Lambda = 0$ et ce sont des états Σ .

Approche des orbitales moléculaires-LCAO pour molécules diatomiques

L'approche des *orbitales moléculaires* (MO) est basée sur une certaine analogie avec les orbitales atomiques. Elle se distingue de l'approche Heitler-London en ce qu'elle abandonne l'idée d'atomes distincts au sein de la molécule. Elle considère plutôt la molécule au départ comme un ensemble de noyaux donnant naissance à un potentiel attractif électrostatique dans lequel l'ensemble des électrons sont insérés un à un. Pour un atome, on a vu que nous avons affaire à des orbitales atomiques caractérisées les nombres quantiques n , ℓ , et m , à partir de quoi émergent les configurations électroniques atomiques menant par exemple aux orbitales $1s$, $2s$, $2p$, etc.. Pour un atome avec z comme numéro atomique, on distribue un à un les électrons dans les orbitales en tenant compte du principe de Pauli pour l'orientation du spin (m_s). Dans l'approche MO pour une molécule, on cherchera à procéder de manière analogue. On partira du principe qu'une *orbitale moléculaire* peut être construite à partir d'une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* (LCAO).³ Pour une molécule diatomique, on remplacera le nombre quantique m par $\lambda = |m|$ qui caractérisera le moment cinétique L_z selon z de l'orbitale moléculaire qui est un bon nombre quantique pour les molécules diatomiques :

$$L_z|\psi\rangle = \pm\lambda|\psi\rangle \quad (5.18)$$

Aux valeurs $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ correspondront dans l'ordre les états σ , π , δ , ... comme le montre le dictionnaire de correspondance du tableau 5.2⁴

À titre d'exemple, prenons la molécule H_2 . On sait qu'à distance $R \rightarrow \infty$, on a affaire à des deux atomes H et deux orbitales $1s$. En rapprochant les atomes cela suggère de prendre comme fonction d'essai du fondamental des combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires. On considère

$$\psi_{1s\sigma_g, \epsilon}(\mathbf{r}) = \psi_{1s\sigma_g}(\mathbf{r})|\epsilon\rangle, \quad (5.19)$$

3. Linear combination of atomic orbitals.

4. À noter la différence de notation avec le tableau 5.1 pour les états moléculaires H-L où des lettres majuscules sont utilisées. Dans la méthode LCAO, il s'agit d'orbitales moléculaires que les électrons occupent individuellement (comme pour les atomes) d'où l'utilisation de lettres grecques minuscules. Les fonctions d'onde H-L décrit l'ensemble des deux électrons au sein de la molécule (déterminants de Slater) et sont représentées par des lettres majuscules. Évidemment lorsque l'on considère l'ensemble des électrons dans les MO, on construit un déterminant de Slater comme fonction d'onde antisymétrique, lequel est caractérisé par le nombre quantique Λ et la même notation spectroscopique qu'au tableau 5.1.

$$\begin{array}{l} \lambda : \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad \dots \\ \text{États} : \quad \sigma \quad \pi \quad \delta \quad \dots \end{array}$$

TABLE 5.2

Termes spectroscopiques des orbitales moléculaires de la méthode LCAO pour une molécule diatomique en fonction du nombre quantique de L_g .

pour une partie orbitale *liante* de combinaison linéaire paire (g) ('gerade' : paire) :

$$\psi_{1s\sigma_g}(\mathbf{r}) = \frac{[\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_1) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_2)]}{\sqrt{2(1+S)}}, \quad (5.20)$$

et

$$\psi_{1s\sigma_u^*} = \psi_{1\sigma_u^*}(\mathbf{r})|\epsilon \quad (5.21)$$

pour une partie orbitale *antiliante* de combinaison linéaire impaire (u) ('ungerade' : impaire) :

$$\psi_{1s\sigma_u^*}(\mathbf{r}) = \frac{[\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_1) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_2)]}{\sqrt{2(1-S)}}. \quad (5.22)$$

Ici S est l'intégrale de recouvrement.

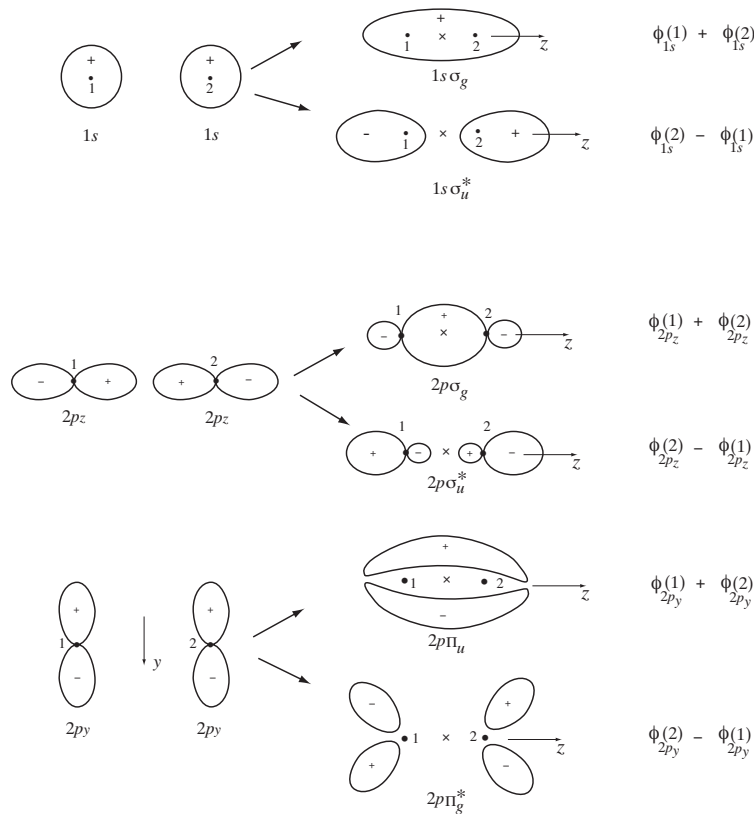


FIGURE 5.3

Formation d'orbitales moléculaires à partir de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. La position \times sur la figure marque le centre de symétrie de la molécule avec noyaux identiques qui est situé à mi-chemin de la distance inter-noyaux.

La combinaison paire (5.20) d'un électron en \mathbf{r} sous l'action du champ des noyaux '1' et '2', constitue une orbitale moléculaire liante en raison de la superposition d'amplitudes de probabilité des fonctions d'onde

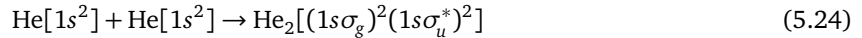
1s à mi-distance entre les noyaux. Celle-ci est, comme nous l'avons vu lors du calcul de l'énergie, source de liaison chimique, c'est-à-dire d'un minimum de $\langle \psi_{1s\sigma_g} | H_e | \psi_{1s\sigma_g} \rangle$ en fonction de R . Au contraire pour l'orbitale moléculaire antiliante (5.22), la combinaison impaire introduit un noeud à mi-distance – soit la position de symétrie d'une molécule homonucléaire telle que H_2 – ce qui est défavorable à la liaison. La formation de ces orbitales moléculaires est illustrée à la figure 5.3. On remarquera que dans la notation standard, on distingue les orbitales antiliantes en introduisant un astérisque "*" au terme spectroscopique λ .

Pour la molécule H_2 , on procède donc comme pour les atomes. Nous avons deux électrons à distribuer dans les orbitales moléculaires. En vertu du principe de Pauli, les deux peuvent être mis dans l'orbitale liante $1s\sigma_g$, à condition qu'ils aient des spins opposés. La formation de H_2 peut se voir selon le schéma suivant

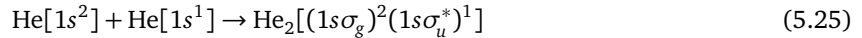


À noter que la molécule H_2^+ existe avec un seul électron dans l'orbitale liante $1s\sigma_g$. Ce cas particulier est la plus simple illustration de liaison chimique moléculaire; il a été étudié en grand détail par la méthode LCAO-MO. ⁵

Si on s'intéresse à une molécule hypothétique telle que He_2 qui serait composée de deux atomes d'hélium avec chacun une configuration atomique $1s^2$, on a alors 4 électrons à distribuer dans les orbitales moléculaires, soit



ce qui donne autant d'électrons dans des orbitales antiliantes que liantes et donc pas de propension à former une état lié. En effet, la molécule He_2 , n'est pas stable dans la nature. Cependant, la molécule partiellement ionisée, He_2^+ , l'est avec le schéma



qui selon l'approche LCAO donne une contribution favorable, bien que faible à la liaison chimique. L'énergie de dissociation mesurée de He_2^+ est de 3 eV.

Pour prévoir l'existence de molécules homopolaires avec $2 \times z$ plus grand, on peut regarder la construction de MO à partir d'orbitales atomiques de plus haute énergie. La combinaison linéaire peut être écrite de manière générique sous les formes symétrique et antisymétrique :

$$\psi_{MO_{\mu^\pm}, \epsilon}(\mathbf{r}) = \frac{[\varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \pm \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)]}{\sqrt{2(1 \pm S)}} |\epsilon\rangle \quad (5.26)$$

Ainsi les orbitales liante et antiliante $MO_{\mu^\pm} = 2s\sigma_g, 2s\sigma_u^*$ formées à partir des états atomiques $\mu = 2s$ sont relativement voisines des $1s\sigma_g$ et $1s\sigma_u^*$ décrites plus haut. À la figure 5.3, on montre la formation des orbitales moléculaires liante, $MO_{\mu^+} = 2p_z\sigma_g$, et antiliante, $MO_{\mu^-} = 2p_z\sigma_u^*$, à partir d'orbitales atomiques $2p_z$. On vérifie que ces états sont bien invariants suite à une rotation arbitraire selon z , ce qui correspond à $\lambda = 0$ et donc à des états σ .

Si nous combinons par contre les orbitales atomiques $\mu = 2p_y$, on forme des orbitales liante, $MO_{\mu^+} = 2p_y\pi_u$, et antiliante, $MO_{\mu^-} = 2p_y\pi_g^*$. En raison du signe de l'amplitude de probabilité pour $2p_y$, l'orbitale liante (antiliante) est impaire (paire) par rapport au centre de symétrie de la molécule (fig. 5.3). On vérifie également que dans les deux cas, une rotation d'un angle π de l'état change le signe, ce qui selon (5.18) implique $\lambda = 1$, soit une orbitale π . Comme le montre la figure 5.3, l'orbitale liante $2p_y\pi_u$ possède une bande de probabilité de part et d'autre du plan xOz . Il y a dans ce cas un plan de symétrie yOz et non plus l'axe de symétrie z comme c'est le cas pour les états σ . On pourrait combiner de manière similaire les orbitales atomiques $\mu = 2p_x$ et obtenir les orbitales liante, $MO_{\mu^+} = 2p_x\pi_u$, et antiliante, $MO_{\mu^-} = 2p_x\pi_g^*$, avec cette fois des bandes de probabilité pour l'orbitale liante $MO_{\mu^+} = 2p_x\pi_u$ situées de part et d'autre du plan yOz .

On peut résumer les orbitales moléculaires disponibles pour les électrons dans l'ordre croissant en énergie :

$$1s\sigma_g < 1s\sigma_u^* < 2s\sigma_g < 2s\sigma_u^* < 2p_z\sigma_g < 2p_y\pi_u = 2p_x\pi_u < 2p_y\pi_g^* = 2p_x\pi_g^* < \dots \quad (5.27)$$

5. Voir par exemple le complément G_{XI} de la référence [1].

6

Théorie des perturbations dépendantes du temps

6.1 Mise en contexte

Dans ce chapitre, nous allons considérer un système quantique où pour l'hamiltonien du système

$$H(t) = H_0 + W(t), \quad (6.1)$$

la perturbation $W(t)$ est non plus stationnaire, mais dépendante du temps. La partie H_0 est une partie supposée exactement soluble,

$$H_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle, \quad (6.2)$$

qui possède un spectre $\{E_n\}$ associé à un ensemble d'états stationnaires non perturbés $\{|\varphi_n\rangle\}$ bien déterminés. Nous serons intéressés à l'état physique du système au temps t , $|\psi(t)\rangle$, lequel est régi par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle. \quad (6.3)$$

Nous nous intéresserons aux cas de figure suivants. Si par exemple au temps $t < t_0 = 0$, la perturbation n'agit pas ($W(t < 0) \equiv 0$) et que le système est supposé être dans un état stationnaire initial $|\psi(t < 0)\rangle = |\varphi_i\rangle$, au temps $t > t_0$ l'action de la perturbation introduira une probabilité finie pour que le système soit dans un état final $|\varphi_{f \neq i}\rangle$, autre que l'état initial : le système explore donc par l'intermédiaire de $W(t)$ son espace de Hilbert. Le cas d'un atome dans son état fondamental soumis à l'action d'un champ électrique oscillant tombe dans cette catégorie. Dans une certaine gamme de fréquences, une probabilité finie émerge quant à l'éjection de l'électron de l'atome (ionisation) : c'est l'effet *photoélectrique* qui sera traité pour l'atome d'hydrogène à la section § 6.3.

Un autre cas de figure apparaît dans le cadre de la théorie des collisions qui sera abordée au chapitre 7.1. On s'intéressera par exemple à la situation où une particule diffuse sur un potentiel qui, bien qu'indépendant du temps, est de portée finie. Ainsi, une particule incidente dans un état $|\varphi_i\rangle$ à un temps $t \rightarrow -\infty$ atteindra en fonction de t la région active du potentiel et diffusera vers un état final $|\varphi_f\rangle$ au temps $t \rightarrow +\infty$.

Dans tous les cas, une quantité centrale à évaluer est la probabilité de transition

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2, \quad (6.4)$$

vers un état final, f , à partir d'un état initial i au cours du temps. Cette probabilité passe donc par la détermination du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$, qui à l'exception de quelques cas n'admet pas de solution exacte. On doit donc se tourner vers des schémas d'approximation. C'est ce qui sera abordé ci-dessous.

6.2 Opérateur d'évolution et approche itérative à la série de perturbation

L'équation de Schrödinger (6.3) qui régit l'évolution de $|\psi(t)\rangle$ est un exemple type d'application linéaire. Les vecteurs d'état aux temps t et t_0 peuvent donc être reliés par un opérateur linéaire U :

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \quad (6.5)$$

qui satisfait à la condition initiale $U(t_0) = \mathbb{1}$. On appelle U l'opérateur d'évolution. Examinons de plus près ses propriétés. L'intégration de (6.3) entre les temps t et $t + dt$ conduit à l'expression :

$$|\psi(t + dt)\rangle = \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \right] |\psi(t)\rangle \quad (6.6)$$

ce qui à l'aide de (6.5) peut aussi s'écrire en termes de U :

$$U(t + dt) = \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \right] U(t). \quad (6.7)$$

Dans la limite $dt \rightarrow 0$, nous avons

$$i\hbar \frac{U(t + dt) - U(t)}{dt} \rightarrow i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = H(t)U(t), \quad U(0) = \mathbb{1} \quad (6.8)$$

Cette équation régit l'opérateur d'évolution et est en tout point équivalente à l'équation de Schrödinger. En fait, l'élément de matrice de (6.4) peut s'écrire

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle \varphi_f | U(t) | \varphi_i \rangle|^2, \quad (6.9)$$

où au temps $t = 0$, $|\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$. L'évaluation se ramène donc en premier lieu à celle de U .

Pour une évolution infinitésimale de t à $t + dt$, l'équation (6.7) montre que

$$U(t + dt) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \quad (\rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar} H(t) dt}) \quad (6.10)$$

On vérifie alors que

$$U^\dagger(dt) = U(-dt) \quad \text{ou} \quad U^\dagger(dt)U(dt) = \mathbb{1} \quad (6.11)$$

et que cette transformation infinitésimale est unitaire. Cette propriété s'étend à $U(t)$ tout entier puisque l'on peut séparer l'intervalle de temps $[0, t]$ en une suite N intervalles infinitésimaux et écrire

$$U(t) = U(t - t_{N-1}) \dots U(t_2 - t_1) U(t_1 - 0), \quad (6.12)$$

qui traduit des évolutions successives de 0 jusqu'à t . On vérifie aisément à l'aide de (6.11) que

$$U^\dagger(t)U(t) = \mathbb{1} = U(-t)U(t) \quad (6.13)$$

et donc que $U(t)$ est unitaire. La progression dans le temps de 0 à t , suivie d'un retour de t à 0 nous ramène au point de départ.

Introduisons l'opérateur d'évolution de la représentation d'interaction qui est défini par :

$$U_I(t) \equiv U_0^\dagger(t)U(t), \quad (6.14)$$

où

$$U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (6.15)$$

6.2. Opérateur d'évolution et approche itérative à la série de perturbation

est l'opérateur d'évolution en absence d'interaction, lequel s'obtient aisément à l'aide de (6.12) sachant que H_0 est indépendant du temps et commute avec lui-même. L'équation d'évolution pour U_I découle alors de (6.15) et de (6.8) :

$$i\hbar \frac{\partial U_I}{\partial t} = W_I(t)U_I(t), \quad U_I(0) = \mathbb{1}, \quad (6.16)$$

qui dépend uniquement de la perturbation

$$W_I(t) = U_0^\dagger(t)W(t)U_0(t), \quad (6.17)$$

celle-ci exprimée en représentation d'interaction.

La probabilité de passage (6.25) devient

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle \varphi_f | e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} U_I(t) | \varphi_i \rangle|^2 \rightarrow |\langle \varphi_f | U_I(t) | \varphi_i \rangle|^2, \quad (6.18)$$

où la partie temporelle liée à H_0 introduit un simple facteur de phase oscillant, lequel disparaît pour la probabilité. Ainsi seule la dynamique liée à l'interaction subsiste dans l'évaluation de l'élément de matrice de la probabilité.

À l'instar de U , l'équation d'évolution (6.16) pour U_I peut être réécrite sous forme d'une équation intégrale :

$$U_I(t) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t W_I(t') U_I(t') dt', \quad (6.19)$$

où $U_I(0) = \mathbb{1}$ est la condition initiale. La solution de l'équation se prête naturellement à la méthode d'approximations successives ; elle est obtenue par itération ce qui conduira à la série de perturbation.

On procède de la manière suivante. À l'ordre zéro, la perturbation $W(t)$ est absente de sorte que W_I peut être mise à zéro à droite de (6.19), ce qui donne

$$U_I^{(0)}(t) = \mathbb{1}. \quad (6.20)$$

qui est simplement l'identité, soit l'absence d'effet de la perturbation. Au premier ordre, on remplace cette dernière expression d'ordre zéro à droite de (6.19) pour obtenir

$$U_I(t) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t W_I(t_1) dt_1, \quad (6.21)$$

qui est maintenant linéaire en la perturbation W . De même, à l'ordre deux, on remplace dans (6.19) l'expression (6.21) obtenue à l'ordre un, ce qui conduit à l'expression

$$U_I(t) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t W_I(t_1) dt_1 + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t_1} W_I(t_1) W_I(t_2) dt_1 dt_2. \quad (6.22)$$

La procédure se généralise à l'ordre n de sorte que l'opérateur d'évolution de la représentation d'interaction prend la forme d'un développement perturbatif :

$$U_I(t) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} U_I^{(n)}(t), \quad (6.23)$$

où la contribution $\mathcal{O}(W^n)$ est donnée par

$$U_I^{(n)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_0^t \cdots \int_0^{t_{n-1}} W_I(t_1) \cdots W_I(t_n) dt_1 \cdots dt_n. \quad (6.24)$$

L'expression pour notre probabilité de transition (6.18) s'exprime alors sous la forme d'une série de perturbation

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= |\langle \varphi_f | \sum_{n=1}^{\infty} U_I^{(n)}(t) | \varphi_i \rangle|^2, \\ &= |\langle \varphi_f | U_I^{(1)}(t) | \varphi_i \rangle + \dots \langle \varphi_f | U_I^{(n)}(t) | \varphi_i \rangle + \dots|^2,\end{aligned}\quad (6.25)$$

où la contribution d'ordre zéro $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}^0(t) = |\langle \varphi_f | \varphi_i \rangle|^2 = 0$ est nulle pour $i \neq f$. L'expression correspond au module carré d'une somme d'amplitudes $\langle \varphi_f | U^{(n)} | \varphi_i \rangle$ de probabilité de transition pour différents ordres $n \geq 1$. On peut en donner une représentation diagrammatique comme le montre la figure 6.1. À l'ordre $n = 1$, on a

$$\begin{aligned}\langle \varphi_f | U_I^{(1)}(t) | \varphi_i \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \varphi_f | W_I(t_1) | \varphi_i \rangle dt_1, \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \varphi_f | U_0^\dagger(t_1) W(t_1) U_0(t_1) | \varphi_i \rangle dt_1, \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t_1} W_{fi}(t_1) dt_1,\end{aligned}\quad (6.26)$$

qui correspond à la représentation diagrammatique de la figure 6.1 (a). Ici $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ est la pulsation de Bohr et $W_{fi}(t_1) = \langle \varphi_f | W(t_1) | \varphi_i \rangle$ est l'élément de matrice de la perturbation dépendante du temps entre les états initial et final.

Pour l'amplitude de probabilité à l'ordre $n = 2$, on a à partir de (6.22) ou (6.23) et de la relation de fermeture $\mathbb{1} = \sum_k | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k |$:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_f | U_I^{(2)}(t) | \varphi_i \rangle &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t_1} \langle \varphi_f | W_I(t_1) \mathbb{1} W_I(t_2) | \varphi_i \rangle dt_1 dt_2, \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t \int_0^{t_1} \langle \varphi_f | W_I(t_1) | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | W_I(t_2) | \varphi_i \rangle dt_1 dt_2, \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t \int_0^{t_1} e^{i\omega_{fk}t_1} e^{i\omega_{ki}t_2} W_{fk}(t_1) W_{ki}(t_2) dt_1 dt_2,\end{aligned}\quad (6.27)$$

Cette amplitude de second ordre est représentée par le diagramme de la figure 6.1 (b). La somme sur les états intermédiaires $\{ | \varphi_k \rangle \}$ introduit la contribution d'états dits *virtuels* à l'amplitude de probabilité.

À partir de (6.25) et (6.26), au premier ordre de perturbation la probabilité de transition $i \rightarrow f$ au temps t sera donnée par

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t} W_{fi}(t) dt \right|^2} \quad (6.28)$$

Les applications qui suivent se restreindront à cet ordre de perturbation.

On remarque que l'expression à l'intérieur de la valeur absolue est une transformation de Fourier 'incomplète' temps-énergie de l'amplitude de transition $W_{fi}(t)$ à la fréquence de Bohr ω_{fi} . Elle est incomplète dans le sens que le temps t de la borne supérieure n'est pas nécessairement infini. La mesure de H_0 a lieu sur un intervalle de temps finie, le principe de Heisenberg, temps-énergie ($\Delta t \Delta E \geq \hbar/2$), nous dit qu'il y aura une certaine incertitude ΔE sur l'énergie. Cette incertitude se reflète en l'existence de composantes de Fourier non nulles à $\omega \neq \omega_{fi}$, lesquelles contribuent à la probabilité. Ce n'est que pour des temps de mesure $t \rightarrow \infty$ que cette incertitude disparaît et que seules les composantes de Fourier à la fréquence de Bohr contribuent à la probabilité.

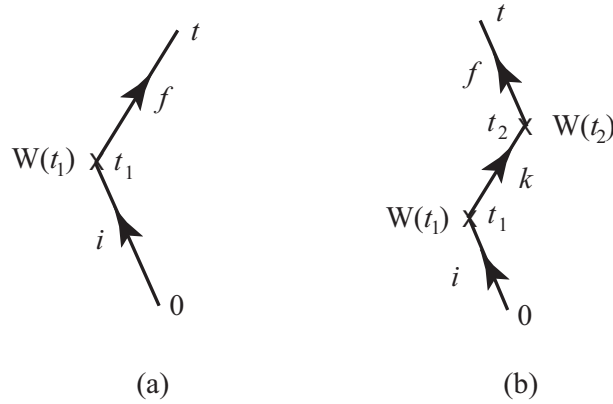


FIGURE 6.1

Représentation diagrammatique de la série de perturbation de l'amplitude de transition entre les états non perturbés $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ au cours du temps : (a) premier ordre ; (b) second ordre.

6.2.1 Perturbation constante

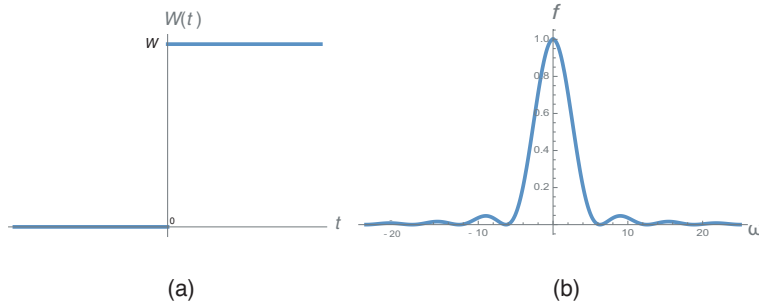


FIGURE 6.2

(a) Branchement soudain à $t = 0$ d'une perturbation constante $W(t) = \theta(t)W$; (b) Profil en fréquence de la fonction poids $f(\omega, t = 1)$.

En guise de première illustration de la théorie, on considère le cas d'un branchement soudain d'une perturbation constante,

$$W(t) = W\theta(t) \begin{cases} 0, & t < 0, \\ W, & t \geq 0, \end{cases} \quad (6.29)$$

où $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside et W l'amplitude de la perturbation [voir figure 6.2 (a)]. Au premier ordre de perturbation, l'expression (6.28) pour la probabilité de transition à un temps $t > 0$ devient

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t_1} W_{fi} \theta(t_1) dt_1 \right|^2 \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{1}{\omega_{fi}^2} |e^{i\omega_{fi}t} - 1|^2 \\ &\equiv \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} f(\omega_{fi}, t), \end{aligned} \quad (6.30)$$

où

$$f(\omega_{fi}, t) = \frac{4}{\omega_{fi}^2} \sin^2 \frac{\omega_{fi}t}{2} \quad (6.31)$$

est la fonction poids tracée à la figure 6.2 (b) pour $t = 1$. Elle montre un maximum prononcé à $\omega_{fi} = 0$, soit préférentiellement pour deux niveaux f et i de même énergie avec des oscillations dont l'enveloppe décroît rapidement en $1/\omega^2$. L'amplitude du pic croît en t^2 alors que sa largeur en fréquence $\Delta\omega \simeq 2\pi/t$, indique l'intervalle d'incertitude en énergie $\Delta E = \hbar\Delta\omega$ (non perturbée) pour lequel les transitions peuvent se produire et ce, en accord avec la relation d'incertitude temps-énergie ($t \Delta E \sim 2\pi\hbar$). Il faut noter cependant que le temps t est ici un temps associé à la mesure de H_0 (comme l'indique l'expression de \mathcal{P}_{fi} selon le quatrième postulat) et non au temps d'évolution du système tout entier.

Dans la limite des temps longs¹, on pourra écrire

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \pi t \left(\frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{fi}t)}{(\frac{1}{2}\omega_{fi})^2} \frac{1}{\pi t} \right)_{t \rightarrow \infty} \\ &\rightarrow \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \pi t \delta\left(\frac{1}{2}\omega_{fi}\right) \\ &= 2\pi t |W_{fi}|^2 \hbar^{-1} \delta(E_f - E_i).\end{aligned}\quad (6.32)$$

Ici la présence d'une densité d'états initiaux et finaux proches en énergie permettrait d'éliminer la fonction delta.

6.2.2 Perturbations oscillantes

On considère dans ce qui suit à un type de perturbation pour laquelle il existe bon nombre d'applications, c'est la perturbation oscillante. Un exemple typique est le couplage d'un système microscopique à un champ électrique ou magnétique d'une onde électromagnétique. Nous allons analyser ce type de couplage dans une approche dite semi-classique où la perturbation est considérée comme macroscopique, dans le sens où le système microscopique quantique étudiée n'a aucune influence sur elle.²

On considère maintenant une perturbation oscillante monochromatique de la forme

$$W(t) = \frac{1}{2} W e^{i\omega t} + \frac{1}{2} W^\dagger e^{-i\omega t} \quad (6.33)$$

où l'amplitude de la perturbation W est indépendante du temps. La fréquence $\omega > 0$ est supposée positive. L'insertion de la perturbation dans l'expression (6.28) de la probabilité au premier ordre permet d'écrire

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle \varphi_f | W | \varphi_i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi} + \omega)t_1} dt_1 + \langle \varphi_f | W^\dagger | \varphi_i \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_1} dt_1 \right|^2 \\ &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle \varphi_f | W | \varphi_i \rangle e^{i\frac{1}{2}(\omega_{fi} + \omega)t} \frac{\sin \frac{t}{2}(\omega_{fi} + \omega)}{\frac{1}{2}(\omega_{fi} + \omega)} + \langle \varphi_f | W^\dagger | \varphi_i \rangle e^{i\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t} \frac{\sin \frac{t}{2}(\omega_{fi} - \omega)}{\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)} \right|^2\end{aligned}\quad (6.34)$$

Cette expression fait intervenir la contribution de deux termes à l'intérieur de la valeur absolue. À l'instar d'une intégrale similaire dans le cas d'une perturbations constante en (6.30), pour des temps suffisamment longs, la première intégrale donnera une contribution non négligeable pour des énergies

$$E_f = E_i - \hbar\omega, \quad (6.35)$$

situées à l'intérieur d'un intervalle $2\pi\hbar/t$. De manière similaire, la seconde intégrale prendra des valeurs non nulles lorsque

$$E_f = E_i + \hbar\omega. \quad (6.36)$$

1. Vérifiant néanmoins la condition de validité $|W_{fi}|t\hbar^{-1} \ll 1$ du développement perturbatif.

2. Il en serait autrement avec une approche également quantique à $W(t)$ où on procéderait par exemple à la quantification du champ électromagnétique. Dans ce cas, le nombre de photons n'est pas conservé dans les processus d'émission et d'absorption.

6.2. Opérateur d'évolution et approche itérative à la série de perturbation

Comme ω est positif, la loi de conservation (6.35) où $E_f < E_i$ correspond à une *émission (stimulée)*³ d'énergie $\hbar\omega$, alors que pour la seconde, $E_f > E_i$, qui est liée à un processus d'*absorption* d'énergie $\hbar\omega$. Dans ces deux cas, lorsque l'intervalle en énergie $2\pi\hbar/t$ est suffisamment petit, soit pour des temps longs, une seule des deux amplitudes à l'intérieur de (6.34) prend des valeurs appréciables. Il s'agit du terme dit *résonnant*. L'autre terme dont le maximum est situé à des valeurs négatives $-\omega_{fi}$ sur l'axe ω est appelé terme *antirésonnant* et est négligeable pour $\omega > 0$.

Dans ces conditions, en négligeant une des deux amplitudes de (6.34) selon le cas considéré, la probabilité de transition devient

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \simeq \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} f(\omega_{fi} \pm \omega, t), \quad (6.37)$$

où $f(\omega_{fi} \pm \omega, t)$ est la fonction poids introduite en (6.31), avec le signe + (−) qui se réfère au cas d'émission (absorption). On remarque que cette expression diffère de celle de la perturbation constante en (6.30). La fonction poids est décalée en fréquence où $\omega_{fi} \rightarrow \omega_{fi} \pm \omega$. De plus la présence du facteur 4 au dénominateur résulte de l'absence du terme antirésonnant. On vérifie que dans la limite $\omega \rightarrow 0$, les deux amplitudes de (6.34) contribuent également et le module carré de leur somme redonne l'expression obtenue en (6.30) pour la perturbation constante.

6.2.3 Règle d'or de Fermi

Transition vers un spectre continu

On rencontre dans de nombreuses situations la possibilité de transition quantique entre un état discret et un autre appartenant à un continuum d'états. C'est le cas par exemple de l'effet photoélectrique où une particule tel que l'électron dans son état fondamental atomique est éjecté de l'atome par un couplage au champ électrique d'une onde électromagnétique [figure 6.44 (a)]. On est ainsi amenés à extraire le taux d'ionisation de l'atome par le champ, laquelle nous est donnée par la *règle d'or de Fermi*. On appliquera cette règle à l'effet photoélectrique pour l'atome d'hydrogène à la section § 6.3.

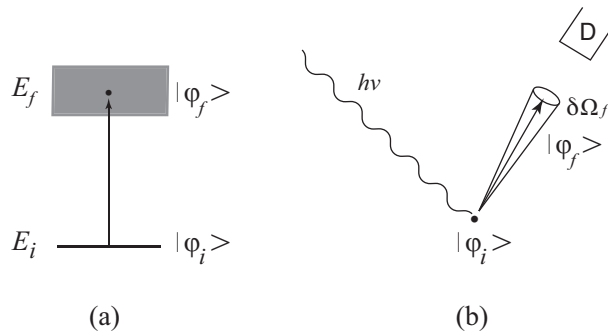


FIGURE 6.3

(a) Transition d'un état discret $|\varphi_i\rangle$ vers un état final $|\varphi_f\rangle$ appartenant à un continuum d'états finals; (b) Interaction d'une particule avec un potentiel oscillant à la pulsation d'énergie $h\nu$ et son passage d'un état discret initial vers un état final du continuum. Ici D joue le rôle d'un détecteur associé à la mesure de l'état final.

On considère le cas d'une particule qui au temps $t < 0$ est dans un état non perturbé $|\varphi_i\rangle$ de H_0 . Sous l'action du champ oscillant monochromatique de pulsation $h\nu$ ($= \hbar\omega$) à $t \geq 0$, on s'intéresse à la probabilité de passage vers un état du continuum $|\varphi_f\rangle = |\mathbf{p}\rangle = |p, \Omega\rangle$, caractérisé par le nombre quantique continu \mathbf{p} que l'on pourra

3. L'émission stimulée est définie comme une désexcitation $i \rightarrow f$ en présence de l'énergie fournie par la perturbation, comme par exemple la présence d'un nombre macroscopique de photons dans un traitement semi-classique de la perturbation oscillante associée à un champ électromagnétique. Un traitement quantique de la perturbation où par exemple le champ électromagnétique serait quantifié donnerait lieu à un processus d'émission supplémentaire appelé *émission spontanée*, présent même en l'absence de photons réels grâce aux fluctuations du champ électromagnétique dans le vide.

Chapitre 6. Théorie des perturbations dépendantes du temps

assimiler par exemple à la quantité de mouvement d'une particule libre [figure 6.44 (b)]. Dans un tel cas, le quatrième postulat de la mécanique quantique nous dit que la probabilité différentielle d'observer la particule dans un domaine d'états finals \mathcal{D}_f est donnée par

$$\delta \mathcal{P}(\mathbf{p}_f, t) = \int_{\mathcal{D}_f} |\langle p, \Omega | \psi(t) \rangle|^2 p^2 dp d\Omega \quad (6.38)$$

Ici le domaine d'états finals \mathcal{D}_f consiste en un certain intervalle en énergie δE_f , associé au module p ($E = p^2/2m$) et une ouverture de l'angle solide $\delta \Omega_f$.

En présence d'un continuum d'états, il est commode d'exprimer l'élément de volume de l'espace des états en termes de la densité d'états finals :

$$\delta \mathcal{P}(\mathbf{p}_f, t) = \int_{\mathcal{D}_f} |\langle p, \Omega | \psi(t) \rangle|^2 \rho(E) dE d\Omega \quad (6.39)$$

où

$$\rho(E) = p^2 \frac{dp}{dE} = \sqrt{2} m^{3/2} \sqrt{E} \quad (6.40)$$

Comme le processus considéré ici et illustré à la figure 6.44 en est un d'absorption où $E_i < E_f$, la densité de probabilité (6.37) devient au temps longs

$$\begin{aligned} |\langle p \rightarrow p_f, \Omega | \psi(t) \rangle|^2 &= \frac{1}{4\hbar^2} |\langle E_f, \Omega | W | \varphi_i \rangle|^2 \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t]}{[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)]^2} \\ &\rightarrow \frac{\pi t}{2\hbar} |\langle E_f, \Omega | W | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (6.41)$$

où la présence de la fonction delta nous rappelle la conservation de l'énergie pour des grandes valeurs de t . L'insertion de cette densité de probabilité dans (6.39) et la supposition que l'élément de matrice varie peu à l'intervalle de mesure angulaire $\delta \Omega_f$, l'intégration sur les énergies finales permettent d'obtenir

$$\delta \mathcal{P}(\mathbf{p}_f, t) \simeq \frac{\pi t}{2\hbar} \delta \Omega_f \rho(E_i + \hbar\omega) |\langle E_i + \hbar\omega, \Omega_f | W | \varphi_i \rangle|^2 \quad (6.42)$$

On est ainsi amenés à définir un taux de transition par unité d'angle solide

$$\mathcal{W}(\varphi_i, \mathbf{p}_f) \equiv \frac{\delta^2 \mathcal{P}(\mathbf{p}_f, t)}{\delta \Omega_f \delta t} \quad (6.43)$$

soit

$$\boxed{\mathcal{W}(\varphi_i, \mathbf{p}_f) = \frac{\pi}{2\hbar} \rho(E_i + \hbar\omega) |\langle E_i + \hbar\omega, \Omega_f | W | \varphi_i \rangle|^2} \quad (6.44)$$

C'est la règle d'or de Fermi.

6.3 Effet photoélectrique

En guise d'application de la règle d'or de Fermi, nous allons aborder le problème de l'effet photoélectrique. Nous allons considérer le cas simple de l'ionisation de l'atome d'hydrogène dans son fondamental $|1s\rangle$, soumis à l'action d'une radiation monochromatique de vecteur d'onde k et de fréquence ω . Le champ électromagnétique appliqué sera ici considéré comme classique, à savoir non quantifié en termes de photons. L'hamiltonien de l'atome d'hydrogène sous l'action d'un tel champ prend la forme :

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(R), \quad (6.45)$$

où $q = -e$ est la charge, $V(R) = -e^2/R$ est le potentiel coulombien et \mathbf{A} , le vecteur potentiel. Après décomposition de la partie cinétique, nous pouvons écrire l'hamiltonien sous la forme générique

$$H = H_0 - \underbrace{\frac{q}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \cdot \mathbf{P}}_{W(t)} + \mathcal{O}(A^2), \quad (6.46)$$

où $H_0 = \mathbf{P}^2/2m + V(R)$ est l'hamiltonien non perturbé de l'atome d'hydrogène. Pour les radiations considérées, nous pourrions négliger dans ce qui suit la partie diamagnétique. La perturbation monochromatique du champ électromagnétique est de la forme

$$\begin{aligned} W(t) &= -\frac{q}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t) \\ &\equiv \frac{W}{2} e^{-i\omega t} + \text{c.h.}, \end{aligned} \quad (6.47)$$

où

$$W = -\frac{q}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{P} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (6.48)$$

Ici \mathbf{A}_0 est l'amplitude du vecteur potentiel qui est indépendante de la position.

Au premier ordre de perturbation, le couplage de l'état lié $|1s\rangle$ au continuum d'états libres finals $|\mathbf{p}_f\rangle \in \mathcal{D}_f$, conduit aux temps longs à la probabilité de passage :

$$\delta \mathcal{P}_{1s \rightarrow \mathbf{p}_f}(t) = \frac{\pi t}{2\hbar} \int_{\mathcal{D}_f} \rho(E_f) |\langle \mathbf{p}_f | W | 1s \rangle|^2 \delta(E_f - E_{1s} - \hbar\omega) dE_f d\Omega. \quad (6.49)$$

L'intégration sur la gamme d'énergie finale ne pose pas difficulté et on trouve pour le taux d'ionisation par unité d'angle solide :

$$\frac{\delta \mathcal{P}_{1s \rightarrow \mathbf{p}_f}}{\delta t \delta \Omega_f} = \frac{\pi}{2\hbar} \rho(E_{1s} + \hbar\omega) |\langle \mathbf{p}_f | W | 1s \rangle|^2 \quad (6.50)$$

Si on analyse la structure de l'élément de matrice, il est possible d'en faire une évaluation simplifiée dans l'*approximation dipolaire*. Afin d'illustrer le contenu physique de cette approximation, passons en représentation position pour l'élément de matrice

$$\langle \mathbf{p}_f | W | 1s \rangle = -\frac{q}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \langle \mathbf{p}_f | \mathbf{P} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | 1s \rangle \quad (6.51)$$

$$= -\frac{q}{mc} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}_f \cdot \mathbf{r}/\hbar} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{A}_0 \cdot \langle \mathbf{r} | \mathbf{P} | 1s \rangle. \quad (6.52)$$

On fait ainsi apparaître le produit d'un facteur oscillant $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ avec la fonction d'onde $\varphi_{1s}(r) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$, laquelle ne prend des valeurs appréciables que pour $r < a_0$. Sur cette échelle de distance, le facteur oscillant est de l'ordre

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sim e^{i\mathbf{k} a_0} \sim e^{i\hbar\omega a_0/c\hbar} \sim e^{ie^2/\hbar c} \sim e^{i/137} \approx 1,$$

où nous avons utilisé tour à tour la relation de dispersion $\hbar\omega = c\hbar k$ pour les photons, l'échelle d'énergie nécessaire à l'ionisation $\hbar\omega \gtrsim E_I \sim e^2/a_0$, ainsi que la valeur de la constante de structure fine $e^2/\hbar c \simeq 1/137$. Il en découle que là où l'intégrand prend des valeurs finies, le facteur oscillant peut dans une excellente approximation être mis égal à un. En fait, l'extension spatiale de l'atome est très petite face à la longueur d'onde de la radiation, de sorte que l'on peut considérer cette dernière comme constante à l'échelle atomique.

On peut faire émerger le caractère dipolaire de l'approximation en revenant à l'expression (6.51) dans laquelle on posera $e^{ik\cdot R} \rightarrow 1$. Ainsi, en utilisant $\mathbf{P} = -i\hbar^{-1}m[\mathbf{R}, H_0]$, (6.51) devient en représentation position :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}_f | W | 1s \rangle &= -\frac{iq}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}_f \cdot \mathbf{r} / \hbar} \underbrace{(E_f - E_{1s})}_{\hbar\omega} \mathbf{A}_0 \cdot \langle \mathbf{r} | \mathbf{R} | 1s \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}_f \cdot \mathbf{r} / \hbar} \langle \mathbf{r} | \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} | 1s \rangle \end{aligned} \quad (6.53)$$

où $\mathbf{D} = q\mathbf{R}$ est le moment dipolaire de l'atome et $\mathbf{E} = E_0 \hat{\mathbf{u}}$ est l'amplitude du champ électrique⁴ orienté selon le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{u}}$.

On procède à l'évaluation de l'élément de matrice en prenant $\mathbf{p}_f \parallel \hat{\mathbf{z}}$, avec $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}}$ où $\hat{\mathbf{r}} = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$, et $\hat{\mathbf{u}} = (\sin\theta_0 \cos\phi_0, \sin\theta_0 \sin\phi_0, \cos\theta_0)$ pour la direction du champ électrique par rapport à $\hat{\mathbf{z}}$. On obtient ainsi

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}_f | W | 1s \rangle &= \frac{qE_0}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int r^3 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{-ik_f r \cos\theta} \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{u}} \varphi_{1s}(r) \\ &= \frac{qE_0}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi a_0^3}} \int r^3 dr \int_0^\pi e^{-(ik_f r \cos\theta + r/a_0)} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi [\cos\theta \cos\theta_0 + \sin\theta \sin\theta_0 \cos(\phi_0 - \phi)] \\ &= \frac{2\pi q E_0 \cos\theta_0}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi a_0^3}} \int_0^\infty r^3 dr \int_{-1}^{+1} e^{-(ik_f r \cos\theta + r/a_0)} \cos\theta d(\cos\theta) \\ &= \frac{2\pi q E_0 \cos\theta_0}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi a_0^3}} \cdot 6 \int_{-1}^{+1} \frac{\cos\theta d(\cos\theta)}{(ik_f \cos\theta + a_0^{-1})^4} \\ &= \frac{qE_0 \cos\theta_0}{\pi \sqrt{2} (\hbar a_0)^{\frac{3}{2}}} \cdot (-i) \frac{16k_f a_0^5}{(1 + k_f^2 a_0^2)^3}. \end{aligned} \quad (6.54)$$

Si on relie l'énergie d'ionisation à une fréquence caractéristique ω_0 :

$$E_{1s} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \equiv -\hbar\omega_0, \quad (6.55)$$

la densité d'états ainsi que le vecteur d'onde de Fermi en fonction de ω_0 peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} \rho(E_{1s} + \hbar\omega) &= \sqrt{2} m^{\frac{3}{2}} \sqrt{\hbar\omega + E_{1s}} \\ &\rightarrow \sqrt{2\hbar m^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\omega - \omega_0}, \end{aligned} \quad (6.56)$$

$$\begin{aligned} k_f &= \hbar^{-1} \sqrt{2m E_f} \\ &\rightarrow \frac{2m}{\hbar} \sqrt{\omega - \omega_0}. \end{aligned} \quad (6.57)$$

À partir des expressions pour k_f et de $a_0 = \hbar^2/me^2$, on peut écrire

$$1 + k_f^2 a_0^2 = \frac{\omega}{\omega_0} \quad (6.58)$$

4. Pour une onde monochromatique, $\mathbf{E}e^{-i\omega t} = -c^{-1}\partial\mathbf{A}/\partial t = ic^{-1}\omega\mathbf{A}_0e^{-i\omega t}$.

L'utilisation de (6.56-6.58) pour l'élément de matrice (6.54) conduit à l'expression pour le taux de transition par angle solide :

$$\frac{\delta \mathcal{P}_{1s \rightarrow p_f}}{\delta t \delta \Omega_f} = 64 \frac{E_0^2 a_0^3}{\pi \hbar} \left(\frac{\omega}{\omega_0} - 1 \right)^{3/2} \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^6 \cos^2 \theta_0. \quad (6.59)$$

Le taux de transition intégré sur toutes les directions de \mathbf{p}_f revient à intégrer sur l'angle solide Ω_0 associé au champ, avec le résultat

$$R_{1s \rightarrow p_f} = \int d\Omega_0 \frac{\delta \mathcal{P}_{1s \rightarrow p_f}}{\delta t \delta \Omega_f} = \frac{256}{3\hbar} E_0^2 a_0^3 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - 1 \right)^{3/2} \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^6. \quad (6.60)$$

Ce résultat peut être interprété comme le nombre total de photons absorbés par unité de temps conduisant à l'ionisation de l'atome. Si on considère que ces photons absorbés diminuent d'autant le flux incident F_i de radiation, lequel est proportionnel au nombre de photons incidents par unité de temps, il s'ensuit que le rapport

$$\alpha \equiv \frac{R_{1s \rightarrow p_f}}{F_i} = C \left(\frac{\omega}{\omega_0} - 1 \right)^{3/2} \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^6, \quad (6.61)$$

où C est une constante, peut être assimilé au *coefficient d'absorption* optique. Sa dépendance en fréquence est illustrée à la figure 6.4

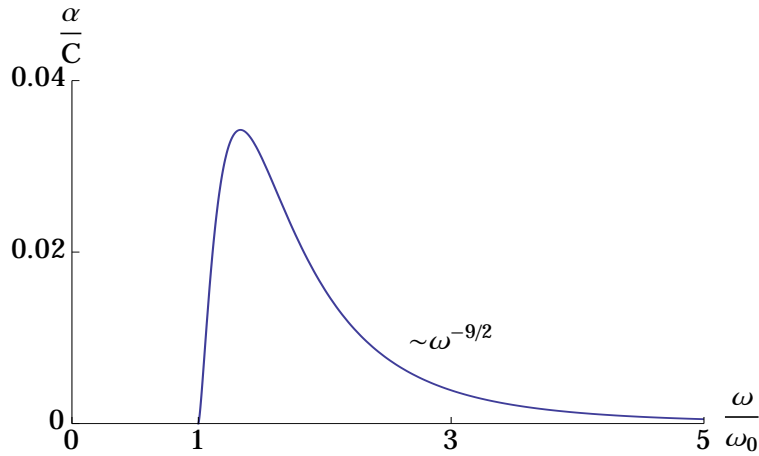


FIGURE 6.4

Coefficient d'absorption optique en fonction de la fréquence de radiation incidente. Au seuil d'ionisation ω_0 , l'absorption atteint un maximum à $\omega \gtrsim \omega_0$ par l'effet de la densité d'états finals qui augmente. Hors résonance, à grande fréquence, $\alpha \sim \omega^{-9/2}$ décroît en loi de puissance.

7

Introduction à la théorie de la diffusion

7.1 Section efficace de diffusion

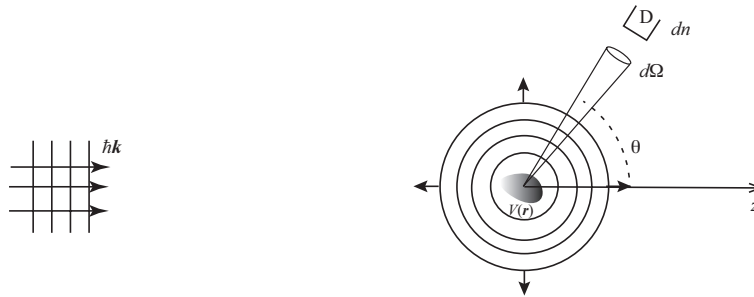


FIGURE 7.1
Diffusion d'un flux d'ondes planes sur un potentiel $V(r)$.

On considère un flux incident F_i de particules à l'approche d'un potentiel $V(r)$ située à l'origine O . Suite à la diffusion par le potentiel un certain nombre de particules par unité de temps dn seront diffusées à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$ (figure 7.1). On conçoit que le nombre de particule détectées par unité de temps soit proportionnelle au flux incident ainsi qu'à l'ouverture considérée $d\Omega$, $dn \propto F_i d\Omega$. La constante de proportionnalité de la relation suivante

$$dn = F_i \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (7.1)$$

sera appelée *section efficace différentielle de diffusion* $\sigma(\theta, \varphi)$, laquelle est souvent notée $d\sigma/d\Omega$. La section efficace totale de diffusion est donnée par l'intégration sur tous les angles de la section efficace différentielle :

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (7.2)$$

Comme les unités du flux incident sont $[F_i] = \# \text{ particules}/(\text{temps} \times \text{surface})$ et que $[dn] = \# \text{ particules}/\text{temps}$, il s'ensuit que $[\sigma] = \text{surface}$ (barn). Un barn correspond à 10^{-24} cm^2 .

On s'intéressera aux collisions élastiques pour lesquelles l'énergie des particules incidentes $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2\mu$ est conservée au cours du processus de diffusion. On abordera le problème de manière statique avec la recherche

d'états stationnaires pour lesquels on considère un faisceau incident allumé à $t \rightarrow \infty$ et on s'intéresse à ce qui se passe à des temps $t \rightarrow +\infty$. Ainsi l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires est de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad (7.3)$$

que l'on peut écrire aussi écrire

$$[\nabla^2 + k^2 - 2\mu\hbar^{-2}V(\mathbf{r})]\psi = 0 \quad (7.4)$$

Suivant certaines considérations physiques on peut avoir une idée de la forme de la fonction d'onde pour des distances grandes par rapport à la portée du potentiel $V(\mathbf{r})$, soit pour des distances typiques de détection. Loin du potentiel, on peut poser $V(\mathbf{r}) = 0$ et l'équation de Schrödinger prend la forme d'une équation de Helmholtz

$$[\nabla^2 + k^2]\psi = 0 \quad (7.5)$$

Les particules diffusées peuvent être décrites comme des ondes sphériques sortantes de dépendance radiale e^{+ikr}/r , lesquelles sont solutions de (7.5). Ainsi pour des angles de diffusion (θ, φ) donnés, l'amplitude de la fonction d'onde peut être mise sous la forme

$$\psi_k(\mathbf{r}) = A\left(e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\right), \quad (7.6)$$

superposant l'onde plane incidente e^{ikz} et l'onde sphérique sortante. Ici $f_k(\theta, \varphi)$ est l'amplitude de diffusion qui contient l'information angulaire.

On peut établir le lien direct en $f_k(\theta, \varphi)$ et la section efficace différentielle $\sigma(\theta, \varphi)$. Pour ce faire, on constate dans un premier temps que le flux de particules F_i est proportionnel au flux de probabilité incident $|J_i|$. Pour une onde plane $\psi_{k,i} \sim Ae^{ikz}$ incidente on peut écrire

$$\begin{aligned} F_i &= C|J_i| \\ &= C\frac{1}{\mu}\left|\Re e\left[\psi_{k,i}^*\frac{\hbar}{i}\nabla\psi_{k,i}\right]\right| \\ F_i &= C|A|^2\frac{1}{\mu}\hbar k \end{aligned}$$

Le nombre de particules par unité de temps dn franchissant l'unité de surface $d\mathbf{S} = r^2d\Omega\hat{r}$ est donné par

$$dn = C\mathbf{J}_d \cdot d\mathbf{S} = C\mathbf{J}_{d,r}r^2d\Omega, \quad (7.7)$$

où

$$\begin{aligned} J_{d,r} &= |A|^2\Re e\left[\left(f_k^*(\theta, \varphi)\frac{e^{-ikr}}{r}\right)\frac{\hbar}{i}\left(f_k(\theta, \varphi)\partial_r\frac{e^{ikr}}{r}\right)\right] \\ &= |A|^2\frac{\hbar k}{\mu}\frac{1}{r^2}|f_k(\theta, \varphi)|^2, \end{aligned} \quad (7.8)$$

est la composante radiale du courant de probabilité diffusée. Ainsi,

$$dn = F_i|f_k(\theta, \varphi)|^2d\Omega, \quad (7.9)$$

d'où l'on tire la relation

$$\boxed{\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2}, \quad (7.10)$$

pour la section efficace différentielle. Le calcul de σ passe donc par l'évaluation de l'amplitude de diffusion f_k .

7.2 Approximation de Born

La solution exacte pour les états stationnaires de diffusion n'est en général pas accessible et nous avons donc recours à des schémas d'approximation dans le calcul de la section efficace de diffusion. Nous nous intéresserons à deux méthodes d'approximation soit celui de *l'approximation de Born* qui sera traitée dans la présente section et la *méthode des déphasages* qui sera abordée à la section suivante.

Pour la première approche au calcul de l'amplitude de diffusion, nous allons utiliser la théorie des perturbations qui au premier ordre conduit à la section efficace dans l'approximation de Born.

Considérons au temps $t \rightarrow -\infty$ une particule incidente (loin de la région d'influence du potentiel diffusion) dans l'état initial $|\varphi_i\rangle \equiv |\mathbf{p}_i\rangle$ de quantité de mouvement $\mathbf{p}_i = \hbar\mathbf{k}_i$. En fonction du temps t , la particule sera affectée par le potentiel et sera diffusée vers un état final $|\varphi_f\rangle \equiv |\mathbf{p}_f\rangle$ d'impulsion $\mathbf{p}_f = \hbar\mathbf{k}_f$ pour des temps longs où la particule est de nouveau hors de portée du potentiel. On s'intéressera à la probabilité de passage

$$\delta \mathcal{D}_{\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_f}(t) = \int_{\mathcal{D}_f} d\mathbf{p}_f |\langle \mathbf{p}_f | \psi(t) \rangle|^2, \quad (7.11)$$

où $t \rightarrow \infty$ et \mathcal{D}_f est le domaine d'états finals associé à la détection de la particule loin du potentiel. Au premier ordre de perturbation, nous avons vu que l'expression de cette probabilité différentielle pour des états finals d'un continuum est de la forme [cf. éq. (6.39)] :

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{D}_{\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_f}(t) &= \int_{\mathcal{D}_f} \rho(E_f) dE_f d\Omega_f |\langle \mathbf{p}_f | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{\mathcal{D}_f} \rho(E_f) dE_f d\Omega_f \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t} W_{fi}(t) dt \right|^2, \end{aligned} \quad (7.12)$$

où nous rappelons l'expression de la densité d'états finals :

$$\rho(E_f) = \sqrt{2\mu}^{3/2} \sqrt{E_f}. \quad (7.13)$$

Pour l'expression de la perturbation dépendante du temps, nous prendrons l'expression la perturbation oscillante monochromatique :

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} V(\mathbf{r}) e^{i\omega t} + \frac{1}{2} V^\dagger(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}, \quad (7.14)$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel diffuseur de portée finie. Dans le cas d'une diffusion élastique pour laquelle $|\mathbf{p}_f| = |\mathbf{p}_i|$, il y a conservation d'énergie, ce qui permettra prendre la limite $\omega \rightarrow 0$ pour la perturbation. Ce cas est similaire à celui traité pour la perturbation constante en § 6.2.1 ou ce qui revient au même, la prise de la limite $\omega \rightarrow 0$ de (6.34). Ainsi avec la combinaison des termes résonant et antirésonant, on retrouve pour le carré de l'élément de matrice lorsque $t \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{p}_f | \psi(t) \rangle|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle \mathbf{p}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} \omega_{fi} t}{[\frac{1}{2} \omega_{fi}]^2} \\ &\rightarrow \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle \mathbf{p}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \end{aligned} \quad (7.15)$$

L'insertion de cette expression dans (7.12) conduit à la règle d'or de Fermi

$$\frac{\delta \mathcal{D}_{\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_f}(t)}{\delta t \delta \Omega_f} = \mathcal{W}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \rho(E_f = E_i), \quad (7.16)$$

pour le taux de diffusion par unité d'angle solide.

En passant en représentation position pour l'élément de matrice, on trouve

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{p}_f | V(\mathbf{r}) \mathbb{1} | \mathbf{p}_i \rangle &= \int d^3 r \langle \mathbf{p}_f | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}_i \rangle \\
 &= \int d^3 r \langle \mathbf{p}_f | \mathbf{r} \rangle V(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_i \rangle \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 r e^{-i(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{r} / \hbar} V(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \\
 &\equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} V(\mathbf{q}), \tag{7.17}
 \end{aligned}$$

qui est en fait la transformée de Fourier de $V(\mathbf{r})$, avec $\mathbf{q} = (\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) / \hbar$ qui est le changement de vecteur d'onde lors de la diffusion. Le taux de diffusion peut s'écrire

$$\mathcal{W}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\mu^{\frac{3}{2}} \sqrt{2E_f}}{(2\pi\hbar)^6} |V(\mathbf{q})|^2. \tag{7.18}$$

Si on considère le flux de probabilité associée à la particule incidente $\mathbf{p}_i = p\hat{z}$ d'onde plane $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_i \rangle = e^{ikz} / (2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}$ dans la direction \hat{z} , soit

$$\mathbf{J}_i = \frac{1}{\mu} \Re e \left[\psi_{k,i}^* \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{k,i} \right] = \frac{1}{\mu} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \hbar k \hat{z}, \tag{7.19}$$

la section efficace différentielle selon (7.9) peut s'exprimer comme le rapport entre le flux de probabilité diffusé et le flux incident,

$$\frac{\mathcal{W}(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f)}{|\mathbf{J}_i|} = \sigma(\theta, \varphi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} |V(\mathbf{q})|^2. \tag{7.20}$$

C'est l'approximation de Born pour la section efficace. Dans cette approximation, l'amplitude de diffusion devient à un facteur de phase près

$$f_k(\theta, \varphi) = e^{i\alpha} \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3 r. \tag{7.21}$$

On note que le module du transfert de quantité de mouvement pour une collision élastique est fonction de l'angle de diffusion θ par rapport à l'axe z ,

$$\begin{aligned}
 q &= |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i| = \sqrt{k_f^2 + k_i^2 - 2k_f k_i \cos \theta} \\
 &\rightarrow \sqrt{2k^2(1 - \cos \theta)} = 2k \sin \theta / 2, \tag{7.22}
 \end{aligned}$$

où $k_f = k_i = k$.

Section efficace : potentiel de Yukawa Comme exemple de calcul de section efficace dans l'approximation de Born, on considère le potentiel nucléon-nucléon rencontré dans la matière nucléaire (potentiel de Yukawa)

$$V(r) = g \frac{e^{-\mu_0 r}}{r} \tag{7.23}$$

où g est une constante réelle négative et μ_0 est l'inverse de la portée de l'interaction. Ce potentiel est de nature centrale et ne dépend que du module de la distance entre particules. Après insertion dans l'amplitude de

diffusion (7.21), on trouve

$$\begin{aligned}
 f_k(\theta) &= e^{i\alpha} \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta') \int_0^\infty e^{-iqr' \cos\theta'} V(r') r'^2 dr' \\
 &= e^{i\alpha} g \frac{\mu}{iq\hbar^2} \left(\int_0^\infty e^{(iq-\mu_0)r'} dr' - \text{c.c} \right) \\
 &= e^{i\alpha} g \frac{\mu}{iq\hbar^2} \left(-\frac{1}{iq-\mu_0} - \text{c.c} \right) \\
 &= e^{i\alpha} g \frac{\mu}{iq\hbar^2} \frac{2iq}{q^2 + \mu_0^2} \rightarrow e^{i\alpha} g 2\mu\hbar^{-2} \frac{1}{q^2 + \mu_0^2}.
 \end{aligned} \tag{7.24}$$

Le potentiel n'introduit qu'une dépendance sur le module de q et donc sur θ . L'indépendance sur l'angle azimutale φ serait aussi présente pour tout potentiel central. En utilisant (7.22), on trouve pour la section efficace différentielle

$$\sigma(\theta) = \frac{4\mu^2 g^2}{\hbar^4 (\mu_0^2 + 4k^2 \sin^2 \theta/2)^2}. \tag{7.25}$$

D'un point de vue expérimental (figure 7.1), on mesure $\sigma(\theta)$, laquelle renferme les informations sur la nature du potentiel, soit la nature des forces entre particules. Ainsi l'approximation de Born nous permet de remonter à la forme de $V(r)$, le potentiel proposé initialement par H. Yukawa¹ pour l'échange de particules massives sans spins (pions) relative à l'interaction nucléaire effective entre les fermions composites tels que les protons et neutrons. La masse m_π de ces particules intermédiaires est liée à l'inverse de la portée de la force nucléaire ($\mu_0 = cm_\pi/\hbar \sim 10^{-15}m$) et vaut environ $270m_e$. Ces particules obéissent à l'équation relativiste de Klein-Gordon pour un champ scalaire telle que mentionnée au chapitre 1.

7.3 Méthodes des déphasages

1. 1930.

Bibliographie

- [1] *Mécanique Quantique (Tomes II + I)*, Cohen-Tannoudji, Diu et Laloe, Ed. Hermann (1973).
- [2] *Introductory quantum mechanics*, R. L. Liboff, Addison-Wesley, 2002
- [3] *Quantum Mechanics, an introduction*, W. Greiner, Springer, 1994.
- [4] *Lectures on Quantum Mechanics*, G. Baym, W.A. Benjamin, Inc. 1969.
- [5] *Quantum Mechanics, seconde édition*, R. Shankar, Plenum press, 1997.
- [6] *Mécanique quantique I-II*, J. L. Basdevant, Presses de l'École Polytechnique, 1985.
- [7] *Modern Quantum Mechanics*, J. J. Sakurai, Addison-Wesley (1985).
- [8] *Mécanique quantique*, L. Landau et E. Lifchitz, Ed. Mir (1974).
- [9] *Mécanique quantique, Tomes I et II*, Messiah, ed. Dunod, Paris (1995).
- [10] *Quantum Mechanics*, E. Merzbacher, Wiley (1970).
- [11] *Quantum Mechanics*, L. E. Ballentine, Prentice-Hall (1990).
- [12] *Lectures Notes on Physics*, R. Feynman and Sands, Addison-Wesley (1966).
- [13] *Quantique (Rudiments)*, J-M. Levy-Leblond and F. Balibar, eds du C.N.R.S. (1984).
- [14] *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, B. D'espagnat, Addison-Wesley.
- [15] *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, Max Jammer, Romash publishers, AIP
- [16] *Introduction to Quantum Mechanics*, Henrik Smith, World Scientific.
- [17] *Physical chemistry*, W. J. Moore, Prentice-Hall, 1962.
- [18] *Physics of atoms and molecules*, B. H. Bransden and C. J. Joachin, seconde édition, Prentice-Hall, 2003.
- [19] *Introduction to quantum mechanics*, D. J. Griffiths, Prentice-Hall, 1995.
- [20] *Quantum Mechanics*, D. Rapp, (Holt Rinehart Winston), 1971.
- [21] *Quantum mechanics for engineering, materials science and applied physics*, Herbert Kroemer, Prentice-Hall, 1994.
- [22] *Mécanique Quantique I et II*, Claude Aslangul, Editions De Boeck, Bruxelles, 2007.
- [23] *Quantum Mechanics : Fundamentals, 2 édition*, K. Gottfried and T-M. Yan, Springer, 2003.
- [24] *Quantum Mechanics* L. I. Schiff, McGraw-Hill, 1955.
- [25] *Quantum mechanics, fifth edition*, A.I.M. Rae, Taylor & Francis, 2008
- [26] *Mathematical methods for physicists, sixth edition*, G. B. Arfken and H. J. Weber, Elsevier (2005).