

SCIENCES SUP

Cours et exercices corrigés

Master • Écoles d'ingénieurs

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Atomes et noyaux
Applications technologiques

3^e édition

Jean Hladik
Michel Chrysos
Pierre-Emmanuel Hladik
Lorenzo Ugo Ancarani

DUNOD

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Atomes et noyaux Applications technologiques

Cours et exercices corrigés

Jean Hladik

Professeur émérite de l'université d'Angers

Michel Chrysos

Professeur de physique à l'université d'Angers

Pierre-Emmanuel Hladik

Maître de conférences à l'INSA de Toulouse

Lorenzo Ugo Ancarani

Maître de conférences à l'université de Metz

3^e édition

DUNOD

Illustration de couverture : © Inimage, 2006

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



© Dunod, Paris, 1997, 2002, 2009

ISBN 978-2-10-053979-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

AVANT-PROPOS	IX
CHAPITRE 1 • SOURCES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE	1
1.1 Fonction d'onde	1
1.2 Contenu physique des fonctions d'onde	7
1.3 Particule dans un état stationnaire	12
1.4 Effet tunnel	16
EXERCICES	19
CHAPITRE 2 • OPÉRATEURS LINÉAIRES	27
2.1 Types d'opérateurs linéaires	27
2.2 Vecteurs et valeurs propres	34
2.3 Matrice d'un opérateur	37
2.4 Espaces de Hilbert	42
EXERCICES	46
CHAPITRE 3 • FORMALISME DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE	51
3.1 Réalisations des fonctions d'onde	51
3.2 Espace des états quantiques	55

3.3	Système complet d'observables qui commutent	63
3.4	Postulats de la mécanique quantique	66
3.5	Propriétés des observables	71
	EXERCICES	75
	CHAPITRE 4 • OSCILLATEUR HARMONIQUE	79
4.1	Approximation harmonique	79
4.2	Niveaux d'énergie	81
4.3	Vecteurs d'état	85
4.4	Fonction d'onde	86
4.5	Système de deux particules en interaction	88
4.6	Vibrations d'une molécule diatomique	90
	EXERCICES	94
	CHAPITRE 5 • LES GROUPES ET LEURS REPRÉSENTATIONS	103
5.1	Définition d'un groupe	103
5.2	Représentation d'un groupe	106
5.3	Représentation en mécanique quantique	111
5.4	Groupe des rotations dans un plan	113
5.5	Groupe des rotations spatiales	117
	EXERCICES	121
	CHAPITRE 6 • MOMENT CINÉTIQUE	128
6.1	Moment cinétique orbital	128
6.2	Opérateurs de moment cinétique	131
6.3	Fonctions propres du moment cinétique orbital	139
6.4	Rotation d'une molécule diatomique	141
6.5	Composition des moments cinétiques	144
	EXERCICES	148
	CHAPITRE 7 • ATOME D'HYDROGÈNE	163
7.1	Historique	163
7.2	Champ central symétrique	165

7.3	Étude en coordonnées sphériques	168
7.4	Étude en coordonnées paraboliques	177
	EXERCICES	179
	CHAPITRE 8 • MÉTHODES D'APPROXIMATION	185
8.1	Perturbations indépendantes du temps	185
8.2	Méthode des variations	190
	EXERCICES	192
	CHAPITRE 9 • SPINEURS	203
9.1	Groupe SU(2)	203
9.2	Matrices de rotation	206
9.3	Les spineurs de l'espace tridimensionnel	208
9.4	Représentation spinorielle de SO(3)	211
	EXERCICES	214
	CHAPITRE 10 • SPIN	220
10.1	Mise en évidence expérimentale	220
10.2	Spin de l'électron	224
10.3	Spin des particules quantiques	232
10.4	Équation de Pauli	237
	EXERCICES	242
	CHAPITRE 11 • STRUCTURE FINE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE	253
11.1	Équation de Dirac	254
11.2	Structure fine du niveau $n = 2$	260
11.3	Structure fine des niveaux d'énergie	263
11.4	Structure des transitions	265
11.5	Effet Stark	266
	EXERCICES	268
	CHAPITRE 12 • IDENTITÉ DES PARTICULES	274
12.1	Particules indiscernables	274

12.2	Construction des vecteurs d'états physiques	279
12.3	Atome d'hélium	282
	EXERCICES	287
	CHAPITRE 13 • ATOMES	291
13.1	Approximation du champ central	291
13.2	Structure fine des niveaux d'énergie : couplage $L - S$	296
13.3	Détermination des termes spectraux	300
13.4	Structure fine des niveaux d'énergie : couplage $j - j$	304
	EXERCICES	305
	CHAPITRE 14 • ATOME D'HÉLIUM	313
14.1	Hamiltonien, spectre et énergies	314
14.2	Propriétés de l'hamiltonien	317
14.3	Approximation d'Hartree-Fock	323
14.4	État fondamental	327
14.5	États excités	335
14.6	Comparaison avec l'expérience	337
14.7	Propriétés et applications	338
	EXERCICES	341
	CHAPITRE 15 • TRANSITION SOUS L'ACTION D'UNE PERTURBATION	351
15.1	Perturbation dépendant du temps	351
15.2	Perturbation sinusoïdale	355
15.3	Transitions dipolaires électriques d'un atome	360
15.4	Masers et lasers	365
	EXERCICES	369
	CHAPITRE 16 • NOYAU ATOMIQUE ET STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX ÉLECTRONIQUES	377
16.1	Caractéristiques du noyau atomique	377
16.2	Modèle en couches	381
16.3	Structure hyperfine des niveaux atomiques	386
	EXERCICES	396

CHAPITRE 17 • ACTION D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE	402
17.1 Énergie de couplage	402
17.2 Effet Zeeman de structure fine de l'atome d'hydrogène	405
17.3 Effet Zeeman de structure hyperfine de l'atome d'hydrogène	411
17.4 Résonance magnétique	415
EXERCICES	419
ANNEXE A • UNITÉS ET CONSTANTES PHYSIQUES	424
A.1 Notation	424
A.2 Unités en dehors du Système International	424
A.3 Constantes physiques fondamentales	425
A.4 Constantes utilisées	426
ANNEXE B • COMPLÉMENTS MATHÉMATIQUES	427
B.1 Polynômes d'Hermite	427
B.2 Polynômes de Laguerre	429
B.3 Fonctions de Legendre associées	431
B.4 Harmoniques sphériques	433
B.5 Fonctions hypergéométriques	436
BIBLIOGRAPHIE	439
INDEX	441

Avant-propos

La mécanique quantique constitue la base de toutes les disciplines fondamentales de la physique et de la chimie contemporaines. C'est donc une formation scientifique générale qui sera ensuite utilisée dans tous les secteurs de la physique fondamentale mais également lors de l'étude de technologies récentes. Ainsi tous les programmes des licences et masters de physique et de chimie comportent un enseignement de mécanique quantique. Étant une culture scientifique de base, la mécanique quantique est d'ailleurs introduite dès le premier cycle des études supérieures.

La matière à enseigner est très vaste et il faut faire nécessairement des choix pour rester dans les limites imposées par le nombre d'heures des programmes d'enseignement en un nombre de pages « raisonnable ». Nous avons donc résumé le contenu essentiel d'un cours sans entrer dans le détail d'exemples qui peuvent être développés au cours de travaux pratiques.

Examinons quelques aspects pédagogiques de cet enseignement. Sans doute est-il indispensable d'introduire rapidement la notion de vecteur d'état et la notation de Dirac puisque c'est un langage pratique et classique. Mais il ne faut pas oublier que, pour le débutant, cette notion abstraite, pour être bien assimilée, doit découler naturellement de la notion de fonction d'onde. Celle-ci comporte en effet un aspect plus familier en tant que solution d'une équation d'onde et c'est son expression explicite qui, finalement, concrétise la solution d'un problème.

De même la notion de spineur paraît être un préalable à l'introduction d'un vecteur d'état représentant le concept de spin. La seule utilisation du symbolisme abstrait de Dirac, pour la représentation du spin, est insuffisante pour une bonne compréhension de ce phénomène car ainsi certaines propriétés du spin n'apparaissent pas clairement en liaison avec les rotations dans l'espace tridimensionnel.

L'introduction de la théorie des groupes, de manière structurée ainsi que nous l'avons faite, est également indispensable. Souvent il est fait allusion à la théorie des groupes dans certains chapitres des ouvrages de mécanique quantique. C'est le cas, par exemple, à l'occasion des translations, des rotations, des permutations, mais ces allusions sont faites sans intégration dans la logique générale de l'exposé.

Or les principes d'invariance et de symétrie se révèlent primordiaux en mécanique quantique et ils sont bien mis en valeur par la théorie des groupes. D'autre part, lorsqu'il faut trouver un équilibre entre la présentation des idées fondamentales de la théorie quantique et la machinerie mathématique qu'elle nécessite, la théorie des groupes vient précisément simplifier l'exposé. Les groupes révèlent les fondements d'une théorie tout en utilisant un formalisme qui permet d'obtenir des résultats importants avec un arsenal restreint de calculs.

Nous avons utilisé le formalisme de la théorie des groupes de Lie pour l'étude du moment cinétique et des spineurs ainsi que les représentations irréductibles de ces groupes. Si la théorie des groupes de Lie est difficile et n'est généralement pas connue des étudiants en master de physique, il est cependant possible d'en donner quelques aperçus et de les utiliser pour nos besoins. En se limitant aux groupes linéaires les plus classiques et en utilisant leurs représentations sous la forme matricielle, on obtient aisément des données suffisantes pour un cours de mécanique quantique de master.

L'utilisation de la théorie des groupes dès le début de l'enseignement de la mécanique quantique est une excellente introduction à ses développements ultérieurs dans divers domaines tels que la physique du solide, la spectroscopie moléculaire, la cristallographie, la chimie théorique, etc. Mais ce sont surtout dans les prolongements de la mécanique quantique à l'univers des particules fondamentales que la théorie des groupes apparaît comme un instrument de travail essentiel.

Ainsi l'étude des représentations du groupe $SU(3)$ conduisit à la classification des hadrons en multiplets bien définis. Les particules qui ne semblaient obéir à aucune règle furent alors comprises comme des réalisations des représentations de $SU(3)$, ce qui permit la prévision de la particule Ω^- avant sa découverte expérimentale. Les modèles quantiques à trois ou quatre quarks correspondent à des représentations des groupes $SU(3)$ et $SU(4)$.

Le titre de la première édition de cet ouvrage était : *Mécanique quantique. Atomes et molécules*. Dans la deuxième édition, nous avons ajouté des *Applications technologiques*, afin de montrer que la mécanique quantique est à la base de la conception et de la mise en œuvre de nombreux systèmes inventés seulement depuis quelques décennies. Certaines technologies sont d'une utilisation courante en recherche fondamentale ou appliquée. C'est le cas, par exemple, de la microscopie électronique ainsi que de celle à effet tunnel. D'autres sont devenues si courantes, comme les lasers, que chacun en use sans même savoir qu'il s'en sert. Celui qui a recours au GPS se doute-t-il qu'une horloge atomique est intégrée dans le système qui lui permet de se positionner avec une si grande précision ? Nombre de techniques médicales sont dérivées de la maîtrise des propriétés des atomes et des molécules acquise grâce à

la mécanique quantique. Ainsi celle-ci s'est immiscée dans notre vie quotidienne au cours du dernier demi-siècle. Sans doute certains étudiants ou autres lecteurs seront-ils plus motivés pour l'étude de la mécanique quantique s'ils prennent conscience que cette théorie n'est plus seulement abstraite mais permet de mieux maîtriser l'infiniment petit pour le mettre au service de l'homme.

Dans cette troisième édition, nous n'avons pas repris le chapitre de l'ouvrage original consacré aux molécules qui fait partie traditionnellement de l'enseignement de la chimie quantique.

Par contre, un nouveau chapitre vient compléter la partie du cours réservée aux atomes, en donnant une étude détaillée de l'atome d'hélium qui joue un rôle très important en mécanique quantique. C'est une étude approfondie des travaux théoriques effectués sur les atomes de type héliumoïde, et dont les difficultés sont d'un niveau élevé. Ce texte original est une synthèse qui faisait défaut dans l'enseignement classique.

De plus, le titre de cette troisième édition met l'accent sur les noyaux atomiques. Un chapitre est consacré au modèle en couches du noyau et à son influence sur la structure hyperfine des niveaux électroniques ; un tel chapitre est rarement présent dans les ouvrages d'enseignement traitant des bases de la mécanique quantique.

Le succès rencontré par les première et deuxième éditions de ce cours montre qu'il répond bien aux besoins d'un enseignement de physique de niveau universitaire. Rédigé de façon suffisamment concise, cet ouvrage permet en effet aux étudiants de retrouver l'essentiel de la mécanique quantique enseignée en master de physique.

Rappelons que deux des auteurs¹ ont rédigé une *Introduction à la mécanique quantique* pour les débutants dans cette matière. Une étude préalable de ce texte est évidemment recommandée avant d'aborder le présent ouvrage.

Ainsi revue, corrigée, complétée et améliorée, nous espérons que cette troisième édition constituera un complément et une aide efficace pour l'enseignement de la mécanique quantique.

J. Hladik, M. Chrysos, P.-E. Hladik et L. U. Ancarani

1. J. HLADIK et M. CHRYSOS. *Introduction à la mécanique quantique. Cours et exercices corrigés*. Dunod (2000).

Chapitre 1

Sources de la mécanique quantique

Ce premier chapitre rappelle les idées et les principes dont est issue la mécanique quantique. Condensés ici en quelques pages, ces principes ont été largement développés dans notre précédent ouvrage, *Introduction à la mécanique quantique*¹. Ce dernier s'adresse à des étudiants débutant dans cette discipline, ce qui n'est pas le cas pour le présent texte qui, tout en rappelant certaines notions essentielles vues au cours de notre premier livre d'initiation, contient l'essentiel d'un enseignement de mécanique quantique de deuxième cycle. Les dix premiers chapitres du présent ouvrage concernent l'étude de particules dont la vitesse est non relativiste.

1.1 FONCTION D'ONDE

1.1.1 Description d'un système physique par un paquet d'ondes

En mécanique classique, la description d'un système matériel formé de particules, par exemple : électrons, protons, atomes, se fait en termes de coordonnées, de vitesses, etc. Dans une telle description, les particules sont considérées uniquement comme des masses ponctuelles obéissant aux principes de cette mécanique. Il en est de même en mécanique relativiste.

1. J. HLADIK et M. CHRYSOS. *Introduction à la mécanique quantique. Cours et exercices corrigés*. Dunod (2000).

a) Onde associée

Certes, de nombreuses expériences montrent qu'une particule, tel un électron par exemple, est constituée d'une masse localisée dans un volume extrêmement restreint, ce qui autorise à la traiter, avec une bonne approximation, comme une masse ponctuelle. Cependant, d'autres études montrent qu'à chaque particule est associé, de manière intrinsèque, un phénomène ondulatoire. C'est la fameuse expérience de diffraction des électrons par un cristal qui, réalisée pour la première fois par Davisson et Germer en 1927, démontra l'existence d'une *onde associée* à l'électron.

Cette onde, associée à toute particule, a été imaginée par Louis de Broglie² bien avant les expériences qui, par la suite, ont confirmé son existence. En effet, généralisant les ondes associées aux photons, L. de Broglie écrit dans sa thèse, soutenue en 1924 :

On peut donc concevoir que par suite d'une grande loi de la Nature, à chaque morceau d'énergie de masse propre m_0 soit lié un phénomène périodique de fréquence ν_0 telle qu'on ait : $h\nu_0 = m_0 c^2$.

Il déduisit alors de cette hypothèse des conséquences expérimentales et, en particulier, la diffraction des électrons, ainsi qu'il le confirma à l'un des auteurs³ :

[...] les expérimentateurs peu au courant de mes idées hésitent à se lancer dans des expériences difficiles dont le résultat leur paraît incertain. J'ai vu dans ma jeunesse un exemple analogue lorsque un excellent expérimentateur avec lequel je travaillais dans le domaine des rayons X et auquel j'avais demandé de faire des expériences pour mettre en évidence la diffraction des électrons dont je prévoyais l'existence n'a pas cru devoir s'en occuper et a ainsi raté le prix Nobel.

Celui-ci fut attribué, en 1937, à Davisson et Germer pour leurs résultats expérimentaux de diffraction des électrons.

On aimerait se poser de nombreuses questions sur ce phénomène ondulatoire associé aux particules quantiques. Quelle est la structure de l'onde représentant ce phénomène ? Comment cette onde est-elle associée à la particule ? Quelle est son extension spatiale ? Dès le début de la mécanique quantique, ces questions furent débattues mais seule une minorité de physiciens travaillèrent réellement sur ces problèmes et peu de réponses probantes ont été apportées.

b) Paquet d'ondes

Faute d'une description physique de l'onde associée à une particule, il semble vraisemblable que cette onde soit localisée au voisinage du corpuscule. Toute onde occupant un domaine fini de l'espace peut, en principe, être représentée par un *train d'ondes* encore appelé *paquet d'ondes*.

2. L. DE BROGLIE. *Recherches sur la théorie des quanta*. Thèse soutenue à Paris, en Sorbonne, le 25 novembre 1924.

3. L. DE BROGLIE. Correspondance avec J. HLADIK du 28 avril 1972.

Notons ω les pulsations du spectre $f(\omega)$ de ce train d'ondes ; \mathbf{k} , les vecteurs d'onde ; $\mathbf{r} = (x, y, z)$, la position dans l'espace de la particule de masse m . Un train d'ondes s'écrit sous la forme spatiotemporelle générale :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int f(\omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\omega \quad (1.1.1)$$

c) Longueur d'onde de Louis de Broglie

Le « centre » d'un paquet d'ondes se déplace à une vitesse appelée la *vitesse de groupe*, et celle-ci est donnée par :

$$\mathbf{v}_g = \mathbf{grad}_{\mathbf{k}} \omega \quad (1.1.2)$$

où l'indice \mathbf{k} indique que les composantes du gradient sont obtenues en dérivant ω par rapport aux composantes k_x, k_y, k_z des vecteurs d'onde \mathbf{k} . À l'approximation classique où l'on considère l'extension du paquet d'ondes comme négligeable et confondue à celle du corpuscule, la vitesse \mathbf{v}_g doit être identifiée à la vitesse \mathbf{v} de la particule. Soit \mathbf{p} l'impulsion de la particule et E son énergie ; on a :

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \mathbf{grad}_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} = \mathbf{grad}_{\mathbf{p}} E \quad (1.1.3)$$

La relation de Planck pour l'énergie de la particule : $E = h\nu = \hbar \omega$ nous donne, en posant $\mathbf{v} = \mathbf{v}_g$, et compte tenu de (1.1.2) :

$$\mathbf{grad}_{\mathbf{p}} \hbar \omega = \mathbf{grad}_{\mathbf{k}} \omega \quad (1.1.4)$$

En identifiant les composantes des gradients entre elles, on obtient, par exemple : $p_x = \hbar k_x + \text{cste}$, d'où $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} + \mathbf{a}$, où \mathbf{a} est un vecteur constant. On choisit \mathbf{a} égal à zéro en imposant à la relation entre \mathbf{p} et \mathbf{k} d'être invariante dans une rotation d'axes, d'où :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (1.1.5)$$

Notons $k = \|\mathbf{k}\| = 2\pi/\lambda$ et $p = \|\mathbf{p}\|$. La relation (1.1.5) nous donne :

$$\lambda = h/p \quad (1.1.6)$$

Cette longueur d'onde, λ , donnée par (1.1.6) est appelée la *longueur d'onde de de Broglie*. C'est la longueur d'onde du phénomène ondulatoire associé à toute particule matérielle.

Lorsque l'impulsion se réduit à la quantité de mouvement, on a $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. La relation entre la longueur d'onde λ et la vitesse \mathbf{v} des particules a été vérifiée expérimentalement. La relation (1.1.6) de de Broglie peut donc être prise comme un postulat déduit de l'expérience.

1.1.2 Équation de Schrödinger pour une particule libre

Transformons l'expression (1.1.1) du train d'ondes $\psi(\mathbf{r}, t)$ en utilisant d'une part, la relation de L. de Broglie $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$; d'autre part, la relation de Planck : $E = h\nu = \hbar \omega$.

Substituons ω et \mathbf{k} qui figurent dans (1.1.1) à l'aide des relations précédentes ; on obtient :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int f(\omega) e^{-i(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/\hbar} d\omega \quad (1.1.7)$$

Calculons les dérivées de la fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$ en dérivant sous le signe d'intégration. La dérivée première par rapport à t est immédiate. D'autre part, le produit scalaire $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$ s'écrit : $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z$ et les dérivées secondes par rapport aux variables x, y, z se calculent aisément. Additionnons ces différentes dérivées ; on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \int f(\omega) \left(E - \frac{p^2}{2m} \right) e^{-i(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})/\hbar} d\omega \quad (1.1.8)$$

où Δ est l'opérateur laplacien. Nous avons supposé implicitement que la particule se déplace librement et par suite son énergie est telle que $E = p^2/2m$. Le second membre de l'égalité (1.1.8) est donc nul et l'on obtient :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.9)$$

C'est l'équation de Schrödinger pour une particule libre dans un état quelconque d'énergie.

1.1.3 Règles de correspondance

La comparaison de l'équation classique $E = p^2/2m$ avec celle de Schrödinger (1.1.9) montre qu'à chaque grandeur classique correspond un opérateur différentiel agissant sur la fonction ψ .

Ainsi, l'énergie E est représentée par l'opérateur $i\hbar \partial/\partial t$. D'autre part, la quantité p^2 est représentée par l'opérateur $-\hbar^2 \Delta$; ce dernier pouvant encore s'écrire $-\hbar^2 \Delta = (-i\hbar \nabla)^2$, on obtient la règle de correspondance :

$$\mathbf{p}^2 \rightarrow -\hbar^2 \Delta \quad ; \quad \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \quad (1.1.10)$$

On a donc les correspondances suivantes pour l'énergie et les composantes p_x, p_y, p_z de \mathbf{p} :

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad ; \quad p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.1.11)$$

On peut donc former l'équation de Schrödinger (1.1.9) à partir de l'équation $E = p^2/2m$ dans laquelle on remplace chaque grandeur classique par son opérateur correspondant qu'on fait agir sur une fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$. La généralisation des règles de correspondance va permettre de créer alors l'équation de Schrödinger d'un système quantique quelconque.

► Particule dans un potentiel scalaire

Pour former l'équation d'onde d'une particule dont l'énergie potentielle est $U(\mathbf{r})$, on étend la règle de correspondance. À l'énergie $U(\mathbf{r})$, on fait correspondre l'opérateur

$U(\mathbf{r})$ identique à son expression classique. L'énergie totale classique de la particule s'écrit :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (1.1.12)$$

Les règles de correspondance donnent alors pour l'équation de Schrödinger décrivant l'évolution des états de la particule :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.13)$$

En mécanique classique, l'énergie $(\mathbf{p}^2/2m) + U$ s'appelle *l'hamiltonien* du système. En mécanique quantique, il lui correspond l'opérateur :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U \quad (1.1.14)$$

Ce dernier est appelé *l'opérateur hamiltonien* ou plus brièvement *l'hamiltonien* du système. L'équation (1.1.13) s'écrit alors :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.15)$$

1.1.4 Règle générale de formation de l'équation de Schrödinger

Considérons un système dynamique formé de N particules. Notons x_i, y_i, z_i les coordonnées cartésiennes de la particule i . L'hamiltonien classique H du système est une fonction qui dépend de leurs $3N$ coordonnées x_1, \dots, z_N , de leurs impulsions respectives p_1, \dots, p_{3N} et du temps t . L'énergie totale E du système est :

$$E = H(x_1, \dots, z_N; p_1, \dots, p_{3N}; t) \quad (1.1.16)$$

L'état dynamique du système quantique est alors représenté par une fonction $\psi(x_1, \dots, z_N, t)$ définie dans l'espace à $3N$ dimensions constitué par les coordonnées x_1, \dots, z_N et appelé *espace de configuration*. L'équation de Schrödinger du système s'obtient alors en effectuant dans l'équation (1.1.16) les substitutions des grandeurs classiques par leurs opérateurs correspondants puis en faisant agir ces opérateurs sur la fonction $\psi(x_1, \dots, z_N, t)$. On obtient ainsi l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(x_1, \dots, z_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x_1, \dots, z_N, t) \quad (1.1.17)$$

► Atome d'hydrogène

Pour illustrer ce processus, considérons un atome d'hydrogène formé d'un noyau de charge e_0 et de masse m_p et d'un électron de charge $-e_0$ et de masse m_e .

Notons \mathbf{r} le vecteur position de l'électron ; \mathbf{R} , celui du noyau ; \mathbf{p} et \mathbf{P} les impulsions respectives de l'électron et du noyau. L'hamiltonien classique du système est

formé des termes d'énergie cinétique des deux particules et de leur énergie potentielle d'attraction coulombienne, soit une énergie totale :

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_p} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \quad (1.1.18)$$

Notons Δ_R le laplacien relatif aux coordonnées du vecteur position \mathbf{R} et Δ_r le laplacien relatif aux coordonnées de \mathbf{r} . Les règles de correspondance nous donnent alors pour l'équation de Schrödinger du système :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_r - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (1.1.19)$$

Remarque : L'application de la règle de correspondance ne peut se faire simplement que lorsque les coordonnées choisies sont des coordonnées *cartésiennes*. Ceci assure automatiquement l'invariance de forme de l'équation de Schrödinger lors d'une rotation du système de référence.

1.1.5 Propriétés de l'équation de Schrödinger

Les équations d'onde qu'on obtient par les règles de correspondance sont des équations linéaires et homogènes. Si ψ_1 et ψ_2 sont des solutions de ces équations, toute combinaison linéaire $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$ de ces fonctions en est également solution. Ainsi ces solutions possèdent la propriété de *superposition*, caractéristique des ondes en général.

Les équations de Schrödinger dépendant du temps sont des équations différentielles du *premier ordre par rapport au temps*. En conséquence, la connaissance de ψ à un instant initial donné permet de déterminer toute son évolution ultérieure. Ceci montre que l'état dynamique du système est entièrement déterminé par la fonction ψ .

Enfin nous verrons que le théorème d'Ehrenfest permet de montrer que les équations de la mécanique classique découlent de l'équation de Schrödinger dans certaines conditions limites qui sont satisfaites notamment par la plupart des systèmes macroscopiques.

1.1.6 L'équation de Schrödinger comme postulat

Il est bien évident que la manière de former une équation de Schrödinger ne constitue pas une démonstration de celle-ci. Comme toute équation de la physique, elle doit être *postulée* et seuls les succès de ses prédictions, confrontées aux résultats expérimentaux, confirmeront sa validité.

La manière dont Schrödinger établit sa première équation⁴ est d'ailleurs totalement différente de la façon dont nous l'avons fait ici et relève pour une grande part de l'intuition. D'autres méthodes plus sophistiquées permettent également d'obtenir l'équation de Schrödinger mais elles reposent toutes sur un postulat inévitable.

4. E. SCHRÖDINGER. *Annalen der Physik* (4), vol. 79 (1926).

► Fonction d'onde

Remarquons, d'autre part, que nous sommes partis d'une fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$, donnée par (1.1.1), qui est censée représenter une onde ayant une certaine réalité physique. Or l'équation de Schrödinger (1.1.9) ayant des coefficients complexes, ses solutions $\psi(\mathbf{r}, t)$ sont des fonctions à valeurs complexes qui ne peuvent donc pas représenter directement une onde physique.

Nous allons voir que les solutions $\psi(\mathbf{r}, t)$ de l'équation de Schrödinger doivent être interprétées en termes probabilistes et non considérées comme une description d'ondes réelles. Il faut donc admettre l'équation de Schrödinger comme un postulat fondamental de la mécanique quantique dont les conséquences ont été sans cesse confirmées par l'expérience.

Les solutions de l'équation de Schrödinger d'un système physique sont appelées des *fonctions d'onde*. On pose également comme postulat que les fonctions d'onde vont constituer la description de tout système physique en mécanique quantique.

1.2 CONTENU PHYSIQUE DES FONCTIONS D'ONDE

1.2.1 Interprétation statistique des fonctions d'onde

Ce fut M. Born qui introduisit l'interprétation probabiliste⁵ des ondes au moyen de laquelle toute la mécanique ondulatoire fut réinterprétée en termes de probabilité. Considérons le cas d'une particule dont la fonction d'onde, à un instant donné t , est notée $\psi(\mathbf{r})$. Ayant une certaine extension spatiale, cette fonction d'onde ne permet pas d'attribuer à la particule quantique une position précise. Lorsqu'on effectue une mesure de sa position, à l'instant t , on pourra seulement définir la probabilité de trouver la particule localisée dans une certaine région de l'espace.

a) Densité d'énergie et fonction d'onde

Pour définir cette probabilité, comparons tout d'abord les modèles corpusculaire et ondulatoire de la lumière. Pour une onde lumineuse de pulsation ω , les champs électrique ou magnétique peuvent être représentés, selon la théorie classique des ondes et vibrations, sous la forme $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$. Selon cette théorie, valable seulement dans une description macroscopique de la lumière, c'est la valeur moyenne, calculée sur une période du champ, de la densité d'énergie $\bar{\rho}$ de la vibration que l'on mesure. Sa valeur doit être proportionnelle au carré de l'amplitude $\psi(\mathbf{r})$ des oscillations, soit $\bar{\rho} \propto |\psi(\mathbf{r})|^2$. Par contre, dans une description microscopique de la lumière, c'est la densité ρ de photons, c'est-à-dire le nombre de photons par unité de volume, du faisceau lumineux qui est proportionnelle à sa densité d'énergie.

Puisque des phénomènes ondulatoires sont également liés à tous les corpuscules, nous postulons que la propriété que possèdent les photons demeure valable pour une onde associée aux particules matérielles et que la densité de corpuscules est proportionnelle au carré du module de la fonction d'onde, soit $\rho \propto |\psi(\mathbf{r})|^2$.

5. M. BORN. *Zeitschr. Phys.*, 37, 863 (1926).

b) Probabilité de présence

Or le nombre de particules présentes dans un volume élémentaire donné est également proportionnel à la probabilité de présence de ces particules dans ce volume, donc cette probabilité est proportionnelle à $|\psi(\mathbf{r})|^2$. Ce résultat s'étend également à la probabilité de présence d'une particule représentée par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$.

Considérons le volume élémentaire d^3r de l'espace et notons $P(\mathbf{r})d^3r$ la probabilité de trouver la particule dans cet élément de volume. La quantité $P(\mathbf{r})$ est appelée la *densité de probabilité de présence*. Définissons $P(\mathbf{r})$ par :

$$P(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1.2.1)$$

Le module carré de l'onde représente une quantité qui, comme en physique classique, peut être considérée comme proportionnelle à son intensité. On obtiendra la probabilité $\mathcal{P}(\mathcal{V})$ de trouver la particule dans un volume fini \mathcal{V} par intégration de $P(\mathbf{r})$ dans ce volume, soit :

$$\mathcal{P}(\mathcal{V}) = \int_{\mathcal{V}} P(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.2.2)$$

En particulier, si l'on effectue une intégration étendue à tout l'espace, on doit avoir :

$$\int P(\mathbf{r}) d^3r = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 \quad (1.2.3)$$

Les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ doivent donc être de carré sommable.

La définition (1.2.1) se généralise pour tout système comportant un nombre quelconque de particules. Considérons, par exemple, un système de deux particules de coordonnées \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 ; $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ est la densité de probabilité de ces particules et $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d^3r_1 d^3r_2$ est la probabilité de trouver la particule 1 dans l'élément de volume d^3r_1 et la particule 2 dans l'élément d^3r_2 . La condition de normalisation s'écrit :

$$\int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1 \quad (1.2.4)$$

où l'intégrale ci-dessus est une intégrale sextuple étendue à tout l'espace de configuration.

c) Particules indépendantes

Envisageons un système formé de deux particules qui n'interagissent pas entre elles ou dont les interactions peuvent être négligées en première approximation. On peut alors affirmer que les probabilités des coordonnées d'une particule sont indépendantes des probabilités de l'autre. Par suite, la distribution des probabilités pour le système des deux particules doit être égale au produit des probabilités relatives à chaque particule, soit :

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = P_1(\mathbf{r}_1)P_2(\mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (1.2.5)$$

En conséquence, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ du système de deux particules peut être mise sous la forme du produit des fonctions d'onde $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ de chaque

particule, soit :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (1.2.6)$$

Si les particules n'interagissent pas au cours du temps, une telle relation reste également vraie pour les fonctions d'onde exprimées en fonction du temps. La factorisation (1.2.6) se généralise aux systèmes formés d'un nombre quelconque de particules indépendantes.

1.2.2 Propriétés des fonctions d'onde

L'interprétation statistique des fonctions d'onde nécessite certaines propriétés de ces fonctions ; en particulier, qu'elles soient de carré sommable.

a) Coefficient de normalisation

La relation (1.2.3) est la *condition de normalisation* ; pour qu'elle soit vérifiée il suffit de multiplier la fonction d'onde par un nombre convenable N appelé le *coefficient de normalisation*. Si $\psi(\mathbf{r})$ est une fonction de carré sommable non normalisée, on obtient N en écrivant la relation :

$$\int N^2 |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3 r = 1 \quad (1.2.7)$$

b) Constante de phase

Les solutions ψ de l'équation de Schrödinger sont calculées à un coefficient de proportionnalité près. Or les densités de probabilité $\psi\psi^*$ ne sont pas affectées si l'on multiplie la fonction d'onde par $e^{i\alpha}$, où α est un nombre réel quelconque.

Les fonctions d'onde sont donc définies à une *constante de « phase »* près, de la forme $e^{i\alpha}$, de module égal à l'unité. C'est une multivocité intrinsèque qui ne peut être éliminée mais qui n'affecte nullement les résultats physiques.

c) Uniformité et continuité

L'interprétation statistique de $|\psi|^2$ nécessite l'*uniformité* de la fonction d'onde ψ car, en un point donné, la densité de probabilité de présence ne peut prendre qu'une seule valeur.

La condition de normalisation nécessite que $|\psi|^2$ ait en tout point une valeur finie et il en est donc de même pour la fonction d'onde. De plus, la forme de l'équation de Schrödinger montre que la valeur finie de l'énergie potentielle ainsi que celle de ψ donne une dérivée seconde finie, d'où la continuité de la dérivée première et de la fonction d'onde.

1.2.3 Fonction d'onde dans l'espace des impulsions

En général, on ne pourra pas attribuer une impulsion précise à une particule quantique lorsque l'onde associée sera une superposition d'ondes planes de vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ variable. Si l'on envisage de mesurer l'impulsion de la particule,

on pourra seulement définir la probabilité de trouver l'impulsion dans un certain domaine de l'espace des impulsions.

Pour définir cette probabilité, introduisons la transformée de Fourier $\phi(\mathbf{p})$ de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ de la particule, soit :

$$\phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3 r \quad (1.2.8)$$

La transformation de Fourier établit une correspondance biunivoque entre les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et leurs transformées de Fourier grâce à la transformée inverse :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \phi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d^3 p \quad (1.2.9)$$

Ainsi la donnée de $\phi(\mathbf{p})$ aussi bien que celle de $\psi(\mathbf{r})$ peuvent servir à définir l'état dynamique de la particule. On appelle $\phi(\mathbf{p})$ la *fonction d'onde dans l'espace des impulsions*. On dira que les fonctions $\psi(\mathbf{r})$ et $\phi(\mathbf{p})$ constituent des *réalisations* équivalentes d'un même état dynamique de la particule.

La densité de probabilité $P(\mathbf{p})$, donnant la probabilité $P(\mathbf{p}) d^3 p$ de trouver une valeur de l'impulsion dans l'élément de volume $d^3 p$ situé en \mathbf{p} , est définie par :

$$P(\mathbf{p}) = \phi(\mathbf{p})\phi^*(\mathbf{p}) = |\phi(\mathbf{p})|^2 \quad (1.2.10)$$

et la condition de normalisation de la fonction $\phi(\mathbf{p})$ est automatiquement vérifiée si la fonction $\psi(\mathbf{r})$ est déjà normalisée.

1.2.4 Valeur moyenne

La notion de probabilité de présence d'une particule en un point donné et à un instant t permet de définir la valeur moyenne prise à cet instant par une fonction quelconque $F(\mathbf{r})$ des coordonnées de la particule. Lorsque la fonction d'onde est connue, il en est de même de $P(\mathbf{r})$, et la valeur moyenne notée $\langle F(\mathbf{r}) \rangle$ des mesures de $F(\mathbf{r})$ réalisées sur un échantillon macroscopique formé d'un très grand nombre de particules identiques, indépendantes les unes des autres, est donnée par :

$$\langle F(\mathbf{r}) \rangle = \int P(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) d^3 r \quad (1.2.11)$$

Il faut naturellement que l'intégrale (1.2.11) converge pour que la valeur moyenne de $F(\mathbf{r})$ ait un sens. A titre d'exemple, la valeur moyenne de la coordonnée x de la particule, compte tenu de la définition (1.2.1) de $P(\mathbf{r})$, s'écrit :

$$\langle x \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) d^3 r \quad (1.2.12)$$

La valeur moyenne $\langle F(\mathbf{p}) \rangle$ d'une fonction $F(\mathbf{p})$ de l'impulsion est définie par :

$$\langle F(\mathbf{p}) \rangle = \int \phi^*(\mathbf{p}) F(\mathbf{p}) \phi(\mathbf{p}) d^3 p \quad (1.2.13)$$

Ainsi la valeur moyenne de la composante p_x de l'impulsion est :

$$\langle p_x \rangle = \int \phi^*(\mathbf{p}) p_x \phi(\mathbf{p}) d^3p \quad (1.2.14)$$

1.2.5 Inégalités de Heisenberg

L'extension spatiale du paquet d'ondes (1.1.1) qui sert à représenter l'onde associée à une particule engendre une certaine indétermination sur la position de la particule puisqu'on ne connaît pas la structure onde-particule. Ceci engendre l'interprétation statistique de la fonction d'onde. En conséquence, les notions mathématiques classiques relatives aux statistiques vont pouvoir être utilisées pour définir les incertitudes résultant de mesures statistiques.

Afin d'alléger l'écriture, considérons le cas d'une particule se déplaçant dans une seule direction x et dont la composante de l'impulsion \mathbf{p} se réduit à p_x . Notons Δx l'écart quadratique moyen de la distribution $|\psi(x)|^2$. Notons $\langle x \rangle$ la valeur moyenne donnée par (1.2.12). L'écart quadratique moyen s'écrit :

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} \quad (1.2.15)$$

De même, notons $\langle p_x \rangle$ la valeur moyenne de p_x donnée par (1.2.14) ; l'écart quadratique moyen Δp_x de la densité de probabilité $|\phi(p_x)|^2$ s'écrit :

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle} \quad (1.2.16)$$

Les quantités Δx et Δp_x représentent respectivement les fluctuations statistiques des résultats des mesures autour des valeurs moyennes $\langle x \rangle$ et $\langle p_x \rangle$. On démontrera au chapitre 3 qu'on a la relation générale :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.2.17)$$

Cette inégalité constitue une des *inégalités* de Heisenberg. Elle traduit le résultat mathématique que l'extension de l'onde $\psi(\mathbf{r})$ et celle de sa transformée de Fourier $\phi(\mathbf{p})$ sont nécessairement inverses l'une de l'autre. En d'autres termes, on ne pourra jamais, lors d'une mesure, attribuer simultanément une position et une impulsion rigoureusement précises à une particule quantique.

L'inégalité (1.2.17) se généralise au cas de l'espace à trois dimensions. Notons Δx , Δy , Δz les écarts quadratiques moyens relatifs aux coordonnées x , y , z et Δp_x , Δp_y , Δp_z , les quantités correspondantes relatives à l'impulsion. Les inégalités de Heisenberg sont les suivantes :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad ; \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \quad ; \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.2.18)$$

Cette indétermination sur les mesures simultanées de position et d'impulsion est due au fait que le système physique subit nécessairement lors d'une mesure une perturbation incontrôlable et suffisamment importante pour que les inégalités (1.2.18) soient toujours vérifiées.

1.2.6 Particularités de la théorie quantique

La mécanique quantique occupe une position particulière parmi les théories physiques. En effet, elle peut être considérée comme une théorie plus générale que la mécanique classique puisqu'elle contient cette dernière comme cas limite. Cependant la formulation des principes fondamentaux de la mécanique quantique nécessite le recours à la mécanique classique. Or une théorie plus générale peut d'habitude être formulée de manière fermée, indépendamment d'une théorie moins générale. Ainsi, par exemple, la mécanique relativiste peut être construite sans faire appel à la mécanique newtonienne, qu'elle contient comme cas limite.

La théorie quantique ne donne pas une représentation déterministe des phénomènes microscopiques mais seulement une description statistique. Il en résulte une certaine indétermination selon les inégalités de Heisenberg. En particulier, on ne pourra pas suivre précisément les déplacements d'une particule et, dans cette théorie, *la notion de trajectoire s'estompe*.

Par contre, les succès de la théorie quantique sont remarquables dans ses prédictions, qui s'étendent du spectre des radiations atomiques et moléculaires, des largeurs des raies spectrales, des polarisations, etc., jusqu'aux chaleurs spécifiques des solides, à leurs conductivités thermique et électrique, leurs propriétés magnétiques, etc. Les états des nucléons formant les noyaux atomiques sont également décrits par la mécanique quantique. Par la suite, la théorie quantique des champs permet de remarquables prédictions relatives aux particules élémentaires.

1.3 PARTICULE DANS UN ÉTAT STATIONNAIRE

1.3.1 États stationnaires

Selon la théorie classique des ondes, une corde vibrante dont les extrémités sont fixes possède des modes propres de vibration. Dans un tel mode, l'amplitude des oscillations $|\Psi|$ en un point donné de la corde reste indépendante du temps.

En mécanique quantique, il existe également des états dont « l'amplitude » est indépendante du temps, et, par conséquent, il en est de même pour la densité de probabilité de présence. Ainsi, pour un système à une particule, de fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$, on a alors :

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1.3.1)$$

Dans un tel état, la particule doit avoir une valeur déterminée d'énergie, E , associée à une « fréquence propre » $\omega = E/\hbar$, au même titre que les fréquences propres d'une corde vibrante. De tels états sont appelés des *états stationnaires*. Ainsi qu'on le verra par la suite, les états stationnaires jouent un rôle capital en mécanique quantique.

La fonction satisfaisant (1.3.1) est nécessairement de la forme : $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{i\alpha(t)}$ où $\Psi(\mathbf{r}, t)$ désigne la fonction d'onde décrivant un état stationnaire d'énergie E .

En reportant $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{i\alpha(t)}$ dans l'équation de Schrödinger, il vient :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\hbar \dot{\alpha} \Psi(\mathbf{r}, t) = H\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.3.2)$$

Puisque la valeur de l'énergie est bien déterminée et que l'hamiltonien classique est égal à l'énergie E , on doit, par analogie, avoir en mécanique quantique : $H\Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t)$, d'où $\dot{\alpha} = -E/\hbar$. Les fonctions d'onde des états stationnaires en fonction du temps sont donc de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \quad (1.3.3)$$

Les fonctions ne dépendant que des coordonnées seront notées généralement ψ . Ces fonctions, ainsi que les valeurs E de l'énergie, sont déterminées par l'équation :

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.3.4)$$

C'est l'équation de Schrödinger des états stationnaires. Les valeurs de E peuvent former un ensemble discret — auquel cas elles sont généralement notées E_n — ou continu, appelé *spectre* de l'énergie. L'état stationnaire correspondant à la plus petite valeur de E du spectre est appelé l'état *fondamental* du système.

► État lié

Dans un état stationnaire dont l'énergie appartient à un spectre de valeurs discrètes, les déplacements de la particule sont limités, c'est-à-dire tels que le système ne s'éloigne pas à l'infini. En effet, les fonctions d'onde $\psi_n(\mathbf{r})$ doivent vérifier la condition de normalisation :

$$\int |\psi_n(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 \quad (1.3.5)$$

où l'intégrale est étendue à tout l'espace. En conséquence, $|\psi_n|^2$ décroît suffisamment vite et devient nécessairement nul à l'infini ; les déplacements du système sont donc confinés dans un domaine limité. On dit que le système se trouve dans un *état lié*. Étudions l'exemple des états stationnaires des molécules d'un gaz se trouvant dans un état lié.

1.3.2 Molécules d'un gaz dans une enceinte fermée

Un gaz est constitué de molécules qui sont animées en permanence d'une vitesse de déplacement relativement élevée, de l'ordre de 500 m s^{-1} à la température ambiante. Pour un gaz parfait, on considère que les molécules n'interagissent pas avec leurs voisines et on peut donc déterminer séparément l'énergie cinétique de chaque molécule.

Considérons une molécule placée dans une enceinte parallélépipédique de côtés a , b , c (figure 1.1). Supposons que son énergie soit uniquement cinétique et

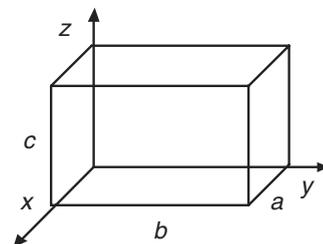


Figure 1.1

qu'elle ne soit soumise à aucun champ à l'intérieur de l'enceinte. Lorsque la molécule s'approche d'une paroi de l'enceinte, les interactions des atomes constituant cette paroi repoussent la molécule qui « rebondit » sur la paroi. Il existe donc un potentiel $V(x, y, z)$ qui augmente très brusquement au voisinage de la paroi.

On peut schématiser ce potentiel sur chacun des axes ; considérons, par exemple, l'axe des x où le potentiel devient brusquement très grand en $x = 0$ et $x = a$ alors qu'il est nul dans l'intervalle $[0, a]$ (Figure 1.2). On dit que la molécule est confinée entre deux *murs de potentiel* ; ce potentiel ayant une valeur très élevée, on peut considérer que les murs de potentiel sont infiniment élevés.

Cherchons les états quantiques stationnaires de la molécule dans l'intervalle $[0, a]$. Son équation de Schrödinger indépendante du temps est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1.3.6)$$

où m est la masse de la molécule ; l'énergie potentielle, étant supposée nulle dans $[0, a]$, ne figure donc pas dans l'équation. Puisque la molécule est confinée à l'intérieur du récipient, sa fonction d'onde est nulle à l'extérieur. Ainsi la détermination de $\psi(x, y, z)$ et E se ramène à la résolution de l'équation d'onde (1.3.6) dans un domaine intérieur à l'enceinte, avec les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \psi(0, y, z) = \psi(a, y, z) = 0 \quad ; \quad \psi(x, 0, z) = \psi(x, b, z) = 0 \\ \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, c) = 0 \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

► Méthode de séparation des variables

L'hamiltonien H qui figure dans l'équation (1.3.6) se décompose sous la forme de trois termes indépendants : $H = H_x + H_y + H_z$; on peut donc chercher des solutions sous la forme :

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.3.8)$$

Portant cette dernière expression dans l'équation de Schrödinger (1.3.6), on obtient :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E \quad (1.3.9)$$

Chaque terme figurant dans le membre gauche de (1.3.9) ne dépend que d'une seule variable indépendante. Pour que leur somme soit une constante, chaque terme doit lui-même être égal à une constante, d'où :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_x \quad ; \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2Y}{dy^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_y \quad ; \quad \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_z \quad (1.3.10)$$

avec : $E = E_x + E_y + E_z$. L'équation aux dérivées partielles (1.3.6) est ainsi scindée en trois équations différentielles à une seule variable. C'est la *méthode de séparation des variables*.

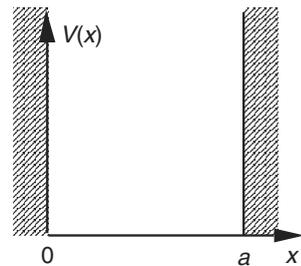


Figure 1.2

Équation à une variable

Les trois équations (1.3.10) sont analogues et ont pour solution des sinus ou des cosinus. Les conditions aux limites (1.3.7) imposent les solutions :

$$X_n(x) = N \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (1.3.11)$$

où n est la suite des nombres entiers relatifs et N un coefficient de normalisation qu'on détermine en écrivant :

$$\int_0^a |X_n(x)|^2 dx = |N|^2 \frac{a}{2} = 1 \quad (1.3.12)$$

Puisque la fonction d'onde est définie à une constante de phase près, on peut choisir la valeur positive de N , d'où :

$$X_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (1.3.13)$$

Les nombres n et $-n$ correspondent à un même état quantique, selon la remarque précédente. De plus, la valeur $n = 0$ est à exclure car elle conduit à la solution triviale $X_0 = 0$. Reportant $X_n(x)$ dans l'équation différentielle, on obtient les valeurs de l'énergie :

$$E_{x,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (1.3.14)$$

On obtient une suite discrète de valeurs de l'énergie, caractérisées chacune par un *nombre quantique* n , avec $n = 1, 2, 3, \dots$. À chaque valeur de $E_{x,n}$ correspond une seule fonction propre.

Fonctions d'onde et niveaux d'énergie d'une molécule

Les fonctions d'onde de la forme (1.3.8) sont obtenues en multipliant entre elles les solutions (1.3.13) avec celles analogues en y et z , soit :

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c} \quad (1.3.15)$$

avec $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$. Ces trois *nombres quantiques* caractérisent un état d'énergie cinétique de la molécule. Les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad (1.3.16)$$

Pour a, b, c tels que les rapports $a : b : c$ soient des nombres irrationnels, à chaque niveau d'énergie correspond une seule fonction d'onde. Par contre, si l'on considère, par exemple, une enceinte cubique, telle que $a = b = c$, à certains niveaux correspondent alors plusieurs fonctions d'onde. Ainsi, les trois fonctions d'onde $\psi_{112}, \psi_{121}, \psi_{211}$ ont le même niveau d'énergie. On dit que le niveau d'énergie est *dégénéré*.

1.4 EFFET TUNNEL

Un phénomène spécifiquement quantique, appelé *effet tunnel*, intervient dans de nombreux systèmes, et nous l'avons développé au cours de notre ouvrage *Introduction à la mécanique quantique*. Rappelons que cet effet consiste en la possibilité pour une particule d'énergie E inférieure à la hauteur maximale U_m d'une barrière de potentiel de traverser celle-ci, alors qu'une telle barrière est évidemment infranchissable en mécanique classique.

De nombreux phénomènes physiques sont tributaires de l'effet tunnel. C'est le cas, par exemple, de la radioactivité des atomes, de l'émission d'électrons à travers la surface d'un métal sous l'action d'un champ électrique extérieur, de certaines réactions chimiques et électrochimiques, etc. Les jonctions P-N de semi-conducteurs et le microscope à effet tunnel (exercice 1.1) constituent des exemples d'applications technologiques dont le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel.

L'*effet Josephson*, découvert par Brian Josephson en 1962, prix Nobel de physique en 1973, est également basé sur un effet tunnel entre deux supraconducteurs. Diverses applications ont été mises en oeuvre assez récemment à partir de ce phénomène. Nous allons en étudier le principe avant de donner un aperçu de ces applications.

1.4.1 Effet Josephson

La résistance électrique de certains conducteurs devient pratiquement nulle au-dessous d'une certaine température dite *température critique* ; c'est la supraconduction. À partir de 1957, une théorie quantique de ce phénomène a été réalisée par J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer qui obtinrent le prix Nobel de physique, en 1972, pour ces développements théoriques.

L'état électronique d'un matériau supraconducteur est constitué de paires d'électrons d'impulsion et de spin opposés, appelées *paires de Cooper*.

La réalisation expérimentale mise au point par Josephson consiste en deux matériaux A et B, constitués de deux films supraconducteurs superposés et séparés par une mince couche isolante d'oxyde, d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre. L'isolant est suffisamment mince pour permettre un passage d'électrons par effet tunnel entre les deux films supraconducteurs ; un courant électrique continu franchit la jonction en l'absence de champ électrique ou magnétique : c'est l'*effet Josephson continu*. Lorsqu'on applique une différence de potentiel constante V entre les deux supraconducteurs, on observe entre A et B un courant alternatif de fréquence proportionnelle à V : c'est l'*effet Josephson alternatif*.

a) Effet Josephson continu

Deux métaux supraconducteurs A et B sont séparés par une très mince couche isolante. On note $\rho_A(\mathbf{r}, t)$ la densité des paires de Cooper d'électrons du métal A ; leur

fonction d'onde étant un nombre complexe peut s'écrire sous la forme :

$$\psi_A(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho_A(\mathbf{r}, t)} \exp(i\varphi_A(\mathbf{r}, t)) \quad (1.4.1)$$

De même, pour les électrons du métal B, la fonction d'onde est :

$$\psi_B(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho_B(\mathbf{r}, t)} \exp(i\varphi_B(\mathbf{r}, t)) \quad (1.4.2)$$

Soient E_A et E_B les énergies respectives des électrons dans les supraconducteurs A et B. Les fonctions d'onde sont liées entre elles par les relations :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_A & D \\ D & E_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{bmatrix} \quad (1.4.3)$$

où les couplages correspondant à l'effet tunnel entre les deux métaux sont représentés par les éléments non-diagonaux D , constants et réels. On a donc un système de deux équations couplées :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_A = E_A \psi_A + D \psi_B \quad ; \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_B = E_B \psi_B + D \psi_A \quad (1.4.4)$$

En utilisant l'approximation : $\rho_A \simeq \rho_B \simeq \rho$, nous allons voir que le *supracourant Josephson* entre A et B, défini comme une fonction proportionnelle à $\partial\rho/\partial t$, est égal à :

$$j = j_0 \sin(\varphi_B - \varphi_A) \quad (1.4.5)$$

La dérivée par rapport au temps de la fonction d'onde ψ_A donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_A = \frac{\partial}{\partial t} (\sqrt{\rho_A} \exp(i\varphi_A)) = \frac{1}{2\sqrt{\rho_A}} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} e^{i\varphi_A} + i\sqrt{\rho_A} e^{i\varphi_A} \frac{\partial \varphi_A}{\partial t} \quad (1.4.6)$$

Posons $\omega_A = E_A/\hbar$ et $C = D/\hbar$; la première des équations (1.4.4) s'écrit, compte tenu de (1.4.6) :

$$\frac{1}{2\sqrt{\rho_A}} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} e^{i\varphi_A} + i\sqrt{\rho_A} e^{i\varphi_A} \frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = -i\omega_A \sqrt{\rho_A} e^{i\varphi_A} - iC \sqrt{\rho_B} e^{i\varphi_B} \quad (1.4.7)$$

Multiplions par $\sqrt{\rho_A} e^{-i\varphi_A}$ tous les termes de l'équation (1.4.7) ; il vient :

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + i\rho_A \frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = -i\omega_A \rho_A - iC \sqrt{\rho_A \rho_B} e^{i(\varphi_B - \varphi_A)} \quad (1.4.8)$$

L'approximation $\rho_A \simeq \rho_B \simeq \rho$ donne, en égalant les termes réels de l'équation (1.4.8) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 2C\rho \sin(\varphi_B - \varphi_A) \quad (1.4.9)$$

Avec $2C\rho = j_0$, on obtient l'expression (1.4.5) du supracourant Josephson entre A et B.

b) Effet Josephson alternatif

On applique à présent entre A et B une différence de potentiel constante V très faible (de l'ordre de un millivolt, par exemple). La différence de phase ($\varphi_B - \varphi_A$) qu'on observe entre A et B se modifie alors au cours du temps. Pour le montrer, écrivons l'égalité des termes imaginaires de l'équation (1.4.8). On obtient, en divisant par ρ_A , avec $\rho_A \simeq \rho_B$:

$$\frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = -\omega_A - C \cos(\varphi_B - \varphi_A) \quad (1.4.10)$$

Un calcul analogue à celui qui permet d'obtenir la relation (1.4.10), mais en partant de la deuxième des équations (1.4.4) relative à la dérivée de ψ_B , conduit à :

$$\frac{\partial \varphi_B}{\partial t} = -\omega_B - C \cos(\varphi_B - \varphi_A) \quad (1.4.11)$$

avec $\omega_B = E_B/\hbar$. La différence entre les équations (1.4.10) et (1.4.11) donne :

$$\frac{\partial(\varphi_B - \varphi_A)}{\partial t} = \omega_A - \omega_B = \frac{E_A - E_B}{\hbar} \quad (1.4.12)$$

Or, lorsqu'on applique la différence de potentiel V de part et d'autre de la jonction, les énergies E_A et E_B des paires d'électrons dans les supraconducteurs sont telles que : $E_A - E_B = 2e_0V$. On obtient donc :

$$\frac{\partial(\varphi_B - \varphi_A)}{\partial t} = \frac{2e_0V}{\hbar} \quad (1.4.13)$$

d'où la variation de la différence de phase en fonction du temps :

$$\varphi_B - \varphi_A = \frac{2e_0Vt}{\hbar} + (\varphi_B - \varphi_A)_{t=0} \quad (1.4.14)$$

Le supracourant Josephson qui apparaît entre A et B est alors :

$$j = j_0 \sin \left(\frac{2e_0Vt}{\hbar} + (\varphi_B - \varphi_A)_{t=0} \right) \quad (1.4.15)$$

C'est un courant alternatif de fréquence :

$$\nu = \frac{2e_0V}{h} \quad (1.4.16)$$

1.4.2 Applications de l'effet Josephson

a) Conservation du volt

Inversement, une jonction Josephson, irradiée par un rayonnement hyperfréquence de fréquence ν , voit apparaître entre ses bornes une tension constante V pouvant prendre une série de valeurs de la forme :

$$V = \frac{nh\nu}{2e_0} \quad (1.4.17)$$

où n est un nombre entier. Une jonction unique produisant des tensions de l'ordre de quelques millivolts, des réseaux comportant plusieurs centaines de jonctions permettent de fabriquer un étalon de tension donnant 1 volt.

Ces réseaux sont actuellement utilisés par le Bureau National de Métrologie⁶ pour comparer leur tension à celle des références, telles les piles Weston saturées ou les références à diodes Zener, constituant les références usuelles de force électromotrice des laboratoires de métrologie.

Le système international d'unités comporte l'ampère comme unité électrique de base, le volt n'étant qu'une unité dérivée. La reproductibilité et l'invariance de l'effet Josephson pourrait donc conduire à définir une nouvelle unité électrique de base.

b) Détections et mesures diverses

L'effet Josephson permet actuellement la mesure la plus précise du rapport e_0/h . La valeur de $2e_0/h$ qui figure dans la relation (1.4.16) est :

$$\frac{2e_0}{h} = 483\,597,9 \text{ GHz/V} \quad (1.4.18)$$

Exprimée en unités S.I, cette valeur est entachée d'une incertitude de 4×10^{-7} en valeur relative ; la reproductibilité est de quelques 10^{-10} .

Des systèmes à effet Josephson sont utilisés pour la détection d'ondes électromagnétiques, en particulier dans l'infrarouge lointain, et également pour la réalisation de dispositifs électroniques.

En présence d'un faible champ magnétique parallèle à la jonction, le courant Josephson est fonction du flux magnétique qui traverse cette jonction. Un détecteur de champ magnétique extrêmement sensible peut ainsi être réalisé, permettant la détection de champs très faibles, de l'ordre de 10^{-13} T, et, indirectement, de très faibles tensions (10^{-14} V). Des microprocesseurs basés sur l'effet Josephson ont également été réalisés.

EXERCICES

Exercice 1.1. Microscope à effet tunnel

Principe du microscope à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel est constitué d'une pointe métallique extrêmement fine qui se déplace très près de la surface d'un échantillon de matériau conducteur. En appliquant une différence de potentiel entre la pointe et le matériau, des électrons s'échappent de ce dernier, par effet tunnel. Cet effet consiste en la traversée d'une barrière de potentiel finie créée entre la

6. Bureau National de Métrologie. *Étalons et unités de mesure*. BNM (1996).

pointe et le matériau sondé. C'est un cas particulier des barrières de potentiel étudiées dans notre ouvrage, *Introduction à la mécanique quantique*, cité précédemment. Le courant électrique obtenu lors des déplacements horizontaux de la pointe permet de reconstruire une image de la surface en relief à l'échelle atomique.

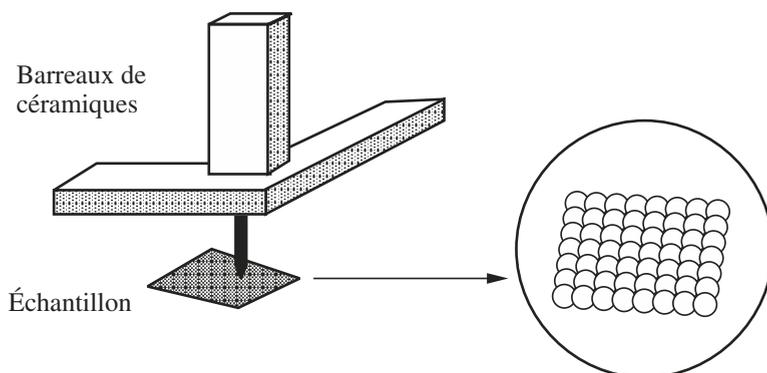


Figure 1.3

Pour obtenir des déplacements très petits, la pointe est fixée au sommet d'un trièdre composé de trois barreaux de céramique piézo-électrique afin d'assurer un déplacement dans les trois directions de l'espace. Sous l'effet d'un champ électrique, un barreau de céramique se dilate, quelques volts permettant d'obtenir une dilatation de l'ordre de quelques nanomètres (Figure 1.3).

La première réalisation expérimentale fut faite par G. Binnig et H. Rohrer en 1982 et ces auteurs obtinrent le prix Nobel de physique en 1986 pour cette nouvelle technique qui est appelée microscopie à effet tunnel ou STM (pour *Scanning Tunneling Microscopy*).

L'exercice suivant va permettre de montrer que, compte tenu des dimensions atomiques, les variations d'intensité du courant en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon permettent de visualiser les atomes.

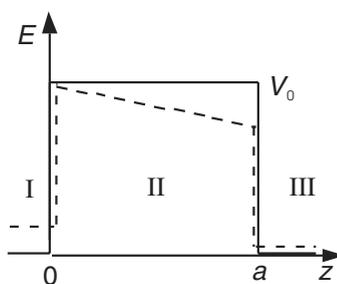


Figure 1.4

Courant électrique par effet tunnel

Si la différence de potentiel appliquée est faible, il existe une barrière de potentiel, entre la pointe exploratrice et l'échantillon, qui a la forme indiquée sur la figure 1.4, en traits pointillés. La barrière de potentiel peut alors

être décrite approximativement par une barrière carrée de hauteur V_0 telle que :

$$V(x) = V_0 \quad \text{si } 0 \leq x \leq a ; \quad V(x) = 0 \quad \text{partout ailleurs} \quad (1)$$

1. Déterminer les fonctions d'onde représentant un flux d'électrons monochromatiques à travers la barrière de potentiel carrée dans le cas où l'énergie E d'un électron est telle que $E \leq V_0$.
2. Calculer l'expression du flux d'électrons transmis à travers la barrière de potentiel.
3. Le coefficient de transmission T est défini comme étant le rapport entre les courants incident et transmis. Déterminer T .
4. Calculer la variation de courant d'un microscope à effet tunnel lorsque l'espace entre la pointe et l'échantillon subit une variation de 0,1 nm, avec $V_0 = 6 \text{ eV}$, $a = 1 \text{ nm}$, $E = 1 \text{ eV}$.

Solution.

1. L'équation de Schrödinger des états stationnaires d'une particule de masse m s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + [V(x) - E] \psi(x) = 0 \quad (2)$$

On résout cette équation pour chacune des régions I, II et III. On pose :

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad ; \quad \gamma = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (3)$$

Dans la région I, la solution de l'équation de Schrödinger, pour $V(x) = 0$, est formée d'une onde incidente, dont l'amplitude peut être prise égale à l'unité, et d'une onde réfléchie :

$$\psi_I(x) = e^{ikx} + A e^{-ikx} \quad (4)$$

Dans la région II, la solution de l'équation de Schrödinger, pour $V(x) = V_0$, est donnée par :

$$\psi_{II}(x) = B_1 e^{\gamma x} + B_2 e^{-\gamma x} \quad (5)$$

Dans la région III, où $V(x) = 0$, la fonction d'onde ne comporte plus qu'une onde transmise :

$$\psi_{III}(x) = C e^{ikx} \quad (6)$$

Les coefficients A , B_1 , B_2 , C sont déterminés en écrivant les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première. En $x = 0$, on obtient :

$$1 + A = B_1 + B_2 \quad ; \quad ik(1 - A) = \gamma(B_1 - B_2) \quad (7)$$

En $x = a$, il vient :

$$B_1 e^{\gamma a} + B_2 e^{-\gamma a} = C e^{ika} \quad ; \quad \gamma(B_1 e^{\gamma a} - B_2 e^{-\gamma a}) = ikC e^{ika} \quad (8)$$

Ces quatre équations permettent d'obtenir les coefficients cherchés. Nous aurons besoin par la suite de la valeur de C , soit :

$$C = -\frac{4ik e^{-ika}}{\gamma [e^{\gamma a}(1 - ik/\gamma)^2 - e^{-\gamma a}(1 + ik/\gamma)^2]} \quad (9)$$

2. La densité du courant de probabilité $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ est donnée par : $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\psi^* \mathbf{V} \psi)$, ainsi que nous le reverrons au cours du chapitre 3, où \mathbf{V} désigne l'opérateur vitesse de la particule. Pour un phénomène à une variable, l'expression de $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ se réduit à :

$$j(x, t) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (10)$$

La fonction d'onde spatiotemporelle correspondant à l'onde incidente, dans la région I, est :

$$\psi_{II}(x, t) = e^{ikx} e^{-iEt/\hbar} \quad (11)$$

d'où le flux incident :

$$j_i(x) = \hbar k/m. \quad (12)$$

La fonction spatiotemporelle décrivant l'onde transmise est :

$$\psi_{III}(x, t) = C e^{ikx} e^{-iEt/\hbar} \quad (13)$$

d'où le flux transmis :

$$j_t(x) = \hbar k |C|^2 / m. \quad (14)$$

3. Le coefficient de transmission est égal à $T = |j_t(x)|/|j_i(x)| = |C|^2$, d'où :

$$T = \frac{4k^2 \gamma^2}{(k^2 + \gamma^2)^2 \sinh^2 \gamma a + 4k^2 \gamma^2} \quad (15)$$

4. Étudions la variation du coefficient de transmission T en fonction des valeurs de a , distance entre la pointe du microscope à effet tunnel et l'échantillon étudié. Posons : $\alpha = (k^2 + \gamma^2)^2 / 4k^2 \gamma^2$; le coefficient de transmission s'écrit :

$$T = \frac{1}{\alpha \sinh^2 \gamma a + 1} \quad (16)$$

Pour les valeurs données : $E = 1$ eV, $V_0 = 6$ eV, $a = 1$ nm, la quantité $\alpha \sinh^2 \gamma a$ est très grande devant l'unité. D'autre part, le sinus hyperbolique comporte un terme $\exp(-\gamma a)$ qui est très petit devant $\exp(\gamma a)$. On peut donc écrire :

$$T \simeq \frac{1}{\alpha (e^{\gamma a}/2)^2} \quad (17)$$

Le calcul de γ nous donne : $\gamma = 11,46 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$. Les coefficients de transmission respectifs T_1 et T_2 , pour des distances $a_1 = 1$ nm et $a_2 = 1,1$ nm, nous donnent :

$$\frac{T_1}{T_2} \approx \exp[2\gamma(a_2 - a_1)] = 9,89 \quad (18)$$

La formule (18) montre que le courant électrique d'un microscope à effet tunnel est divisé par un facteur de l'ordre de 10 lorsque la distance entre la pointe et l'échantillon augmente de 0,1 nm. Les atomes ayant des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres peuvent donc être mis en évidence par les variations du courant lors du balayage horizontal de la surface en relief de l'échantillon par la pointe du microscope.

Exercice 1.2. Molécule d'ammoniac

La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide à base triangulaire, l'atome d'azote N étant situé au sommet et les trois atomes d'hydrogène à la base, ainsi que le montre la figure 1.5.

Soit P un plan passant par le centre O de l'atome d'azote et parallèle au triangle de base de la molécule. Sur la perpendiculaire au plan P , passant par O , notons x la distance à partir de l'origine O .

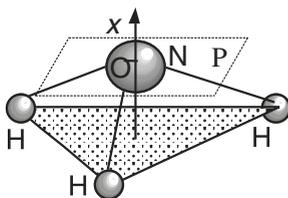


Figure 1.5

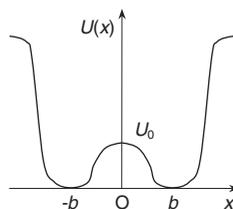


Figure 1.6

La molécule peut passer d'une configuration à celle symétrique par rapport au plan P où deux positions d'équilibre sont obtenues, en $x = \pm b$; l'atome d'azote, plus lourd que les atomes d'hydrogène, reste alors en place. Lors de ce « retournement », l'énergie $U(x)$ de la molécule passe par un maximum, en $x = 0$ ainsi que le montre la figure 1.6. Enfin, lorsque x croît, en valeur absolue, au-delà de la valeur b , l'énergie $U(x)$ augmente rapidement tout en tendant vers une valeur maximale correspondant à la rupture de la liaison chimique.

1. On remplace l'énergie potentielle réelle par un puits de potentiel qui reproduit les caractéristiques de $U(x)$ et qui est décrit par la figure 1.7, les murs du puits étant infinis. La particule relative, ayant pour masse la masse réduite μ , peut se déplacer dans ce puits. Déterminer, dans les régions G, M et D, l'expression des fonctions d'onde des états stationnaires de la particule dans le cas où l'énergie totale E de la particule est telle que $E < U_0$.

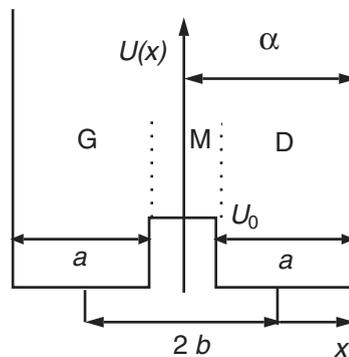


Figure 1.7

2. La densité de probabilité de présence étant une fonction continue de x , malgré les discontinuités du potentiel, la fonction d'onde et sa dérivée sont continues dans l'intervalle $]-\alpha, \alpha[$. Déterminer deux équations permettant le calcul des niveaux d'énergie.

3. Simplifier les équations précédentes lorsque $E \ll U_0$.

Pour la suite de l'exercice, on supposera que les largeurs des puits et de la barrière sont du même ordre de grandeur, et que $U_0 \gg \hbar^2/(2\mu a^2)$.

4. Calculer les énergies E_S et E_A des deux niveaux les plus bas.
5. Calculer la différence $E_A - E_S$.
6. Calculer la densité de probabilité de présence dans les différentes régions.
7. Déterminer deux fonctions d'onde possibles Ψ_G et Ψ_D de la molécule dont les probabilités de présence sont presque entièrement nulles dans les régions D et G respectivement.
8. Considérant l'état Ψ_D obtenu en 7, montrer qu'après un certain temps qu'on déterminera, cet état devient proportionnel, à un facteur de phase près, à Ψ_G . Calculer la fréquence d'oscillation de la molécule sachant que la différence d'énergie $E_A - E_S$ est égale à environ 10^{-4} eV. Calculer la longueur d'onde correspondante.

Solution.

1. L'équation de Schrödinger des états stationnaires de la particule est :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

On résout l'équation (1) en considérant séparément chacune des régions, notées G , M , D sur la figure 1.7. Posons :

$$k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} \quad ; \quad \kappa = \frac{\sqrt{2\mu(U_0 - E)}}{\hbar} \quad (2)$$

L'équation de Schrödinger, dans chacune des régions, s'écrit :

$$\text{Régions } G \text{ et } D : \left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right) \psi(x) = 0 \quad (3)$$

$$\text{Région } M : \left(\frac{d^2}{dx^2} - \kappa^2 \right) \psi(x) = 0 \quad (4)$$

Par hypothèse, la particule reste confinée dans le puits de potentiel puisque les murs sont infinis. Sa fonction d'onde est donc nulle en $x = \pm\alpha$. Compte tenu de ces conditions aux limites, et vue la symétrie du potentiel donnant naissance à des solutions symétriques $\psi^S(x)$ ou antisymétriques $\psi^A(x)$, les solutions des équations (3) et (4) sont respectivement dans les trois régions :

$$\text{Région } G : \psi_G^S(x) = A \sin k(\alpha + x) \quad ; \quad \psi_G^A(x) = -A \sin k(\alpha + x) \quad (5)$$

$$\text{Région } M : \psi_M^S(x) = B \cosh \kappa x \quad ; \quad \psi_M^A(x) = B \sinh \kappa x \quad (6)$$

$$\text{Région } D : \psi_D^S(x) = A \sin k(\alpha - x) \quad (7)$$

2. Par suite de la continuité des fonctions d'onde et de leurs dérivées aux points $x = \pm(\alpha - a)$, on doit écrire, par exemple : $\psi_D^S(\alpha - a) = \psi_M^S(\alpha - a)$. Combinant ces égalités, on obtient les équations suivantes :

$$\text{Pour la fonction } \psi^S : \tan ka = -\frac{k}{\kappa} \coth \kappa(\alpha - a) \quad (8)$$

$$\text{Pour la fonction } \psi^A : \tan ka = -\frac{k}{\kappa} \tanh \kappa(\alpha - a) \quad (9)$$

3. Lorsque $E \ll U_0$, on a : $\kappa \approx \sqrt{2\mu U_0}/\hbar$ et κ devient une grandeur donnée. Les équations (8) et (9) s'écrivent respectivement :

$$\tan ka = -\varepsilon_S ka ; \tan ka = -\varepsilon_A ka \quad (10)$$

avec $\varepsilon_S = (1/\kappa a) \coth \kappa(\alpha - a)$ et $\varepsilon_A = (1/\kappa a) \tanh \kappa(\alpha - a)$. Les valeurs ε_S et ε_A sont positives, petites par rapport à l'unité, et l'on a $\varepsilon_S > \varepsilon_A$.

4. L'intersection des courbes $y = \tan ka$ et des deux droites $y = -\varepsilon ka$, de faible pente négative, permet d'obtenir les valeurs des énergies E . La première intersection de ces droites avec $\tan ka$, étant proche du point $x = \pi$, nous donne, en approximant $\tan ka$ par une droite au voisinage de π :

$$k_S a \simeq \frac{\pi}{1 + \varepsilon_S} ; k_A a \simeq \frac{\pi}{1 + \varepsilon_A} \quad (11)$$

Les valeurs des niveaux d'énergie les plus bas sont, compte tenu de (2) :

$$E_S = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{a(1 + \varepsilon_S)} \right)^2 ; E_A = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{a(1 + \varepsilon_A)} \right)^2 \quad (12)$$

5. Les formules (12) nous donnent :

$$E_A - E_S = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} \left(\frac{1}{(1 + \varepsilon_A)^2} - \frac{1}{(1 + \varepsilon_S)^2} \right) \quad (13)$$

6. Les densités de probabilité de présence dans les régions G et D sont égales, par suite de la symétrie du puits de potentiel, et données par :

$$P_1(x) = |A|^2 \sin^2 k(\alpha - |x|) \quad (14)$$

Bien que l'énergie totale E de la particule soit inférieure à U_0 , la densité de probabilité de présence dans la région M n'est pas nulle :

$$P_2(x) = |B|^2 \cosh^2 \kappa x ; P_3(x) = |B|^2 \sinh^2 \kappa x \quad (15)$$

La particule peut se trouver dans la région M par *effet tunnel* ce qui permet le passage entre les régions G et D .

7. Les combinaisons linéaires suivantes :

$$\Psi_G = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi^S - \psi^A) ; \Psi_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi^S + \psi^A) \quad (16)$$

correspondent à des états dont les probabilités de présence sont pratiquement entièrement distribuées dans la région $x \leq 0$ pour Ψ_G et dans la région $x \geq 0$ pour Ψ_D , leurs valeurs étant presque nulles en dehors.

8. Supposons la molécule dans l'état $\Psi(x, 0) = \Psi_D$ au temps $t = 0$. La fonction d'onde dépendant du temps de cet état non-stationnaire évolue de la façon suivante :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi^S \exp(-iE_S t/\hbar) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi^A \exp(-iE_A t/\hbar) \quad (17)$$

Posons : $\hbar \omega = E_A - E_S$, il vient :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-iE_S t/\hbar) [\psi^S + \psi^A \exp(-i\omega t)] \quad (18)$$

Après un temps $t = \pi/\omega$, on a : $\exp(-i\omega t) = \exp(-i\pi) = -1$, d'où :

$$\Psi(x, t = \pi/\omega) = \exp(-iE_S \pi/\hbar \omega) [\psi_S(x) - \psi_A(x)] \quad (19)$$

L'état $\Psi(x, \pi/\omega)$ est, à un facteur de phase près, égal à $\Psi_G(x)$. L'état $\Psi(x, t)$ représente donc l'état d'une particule qui oscille de droite à gauche à la pulsation ω .

Cela signifie, en ce qui concerne l'ammoniac, que la molécule, initialement préparée dans un des deux puits du potentiel, se retourne périodiquement, de part et d'autre du plan P , passant par l'atome d'azote, avec la fréquence $\nu = \omega/2\pi$. La fréquence de retournement est égale à :

$$\nu = \frac{E_A - E_S}{h} \simeq 23 \text{ GHz} \quad (20)$$

La longueur d'onde correspondante est $\lambda \approx 1,25 \text{ cm}$, et se trouve donc dans le domaine des micro-ondes.

Exercice 1.3. Atome de Bohr

1. Dans le modèle de l'atome de Bohr, un électron tourne autour du proton selon une trajectoire circulaire de rayon $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$. Écrire l'équation d'équilibre de ce mouvement selon la mécanique classique. En déduire la vitesse de l'électron. Comparer avec la vitesse de la lumière.
2. Calculer le champ électrique créé par un proton à une distance égale à a_0 .

Solution.

1. L'équilibre entre la force centrifuge et l'attraction électrostatique s'écrit :

$$\frac{m_e v^2}{a_0} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \quad (1)$$

où m_e est la masse de l'électron et v sa vitesse. On obtient :

$$v = 2,187 \times 10^6 \text{ m s}^{-1} \quad (2)$$

Cette vitesse est relativement faible par rapport à celle de la lumière puisqu'on a :

$$\alpha = \frac{v}{c} \simeq \frac{1}{137} \quad (3)$$

où α est la constante de structure fine. Les effets relativistes sont donc assez faibles dans l'atome d'hydrogène, ce qui permet d'établir une équation d'onde non relativiste donnant, en première approximation, de très bons résultats.

2. Selon le théorème de Gauss, le flux du champ électrique \mathbf{E} à travers une sphère de rayon a_0 est donné par :

$$\|\mathbf{E}\| 4\pi a_0^2 = e_0/\epsilon_0 \quad \text{d'où} \quad \|\mathbf{E}\| = 5,14 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1} \quad (4)$$

Le champ subi par les électrons dans un atome est extrêmement élevé.

Chapitre 2

Opérateurs linéaires

Les idées fondamentales de la mécanique quantique vont être formalisées en utilisant un symbolisme qui permet une simplification et une généralisation des principes de base. Ce formalisme ne doit cependant pas faire oublier le contenu physique qu'il représente et qui constitue l'essentiel.

Nous avons séparé, dans la mesure du possible, dans des chapitres distincts, les développements purement mathématiques de ceux qui se rapportent à la physique quantique. Ces chapitres consistent essentiellement en définitions et résultats mathématiques renvoyant à des ouvrages spécialisés.

2.1 TYPES D'OPÉRATEURS LINÉAIRES

2.1.1 Définitions

On appelle *opérateur* un être mathématique qui transforme un élément d'un ensemble en un autre élément de ce même ensemble.

Soit \mathcal{E} un espace vectoriel à n dimensions sur le corps des nombres complexes. À tout vecteur ψ de \mathcal{E} , faisons correspondre un vecteur ψ' de \mathcal{E} que nous noterons :

$$\psi' = A\psi \quad (2.1.1)$$

Le symbole A représente l'opérateur qui réalise ainsi une application de \mathcal{E} sur lui-même ou sur une partie de lui-même. Un opérateur A est appelé un opérateur *linéaire* si, quels que soient les vecteurs ψ et ϕ de \mathcal{E} , et les nombres complexes λ_1 et λ_2 , on a :

$$A(\lambda_1\psi + \lambda_2\phi) = \lambda_1 A\psi + \lambda_2 A\phi \quad (2.1.2)$$

On notera par la suite les opérateurs linéaires par des lettres majuscules *en italique*.

a) Addition et multiplication des opérateurs

Soient A et B deux opérateurs linéaires qui, à un vecteur ψ , font correspondre respectivement les vecteurs $A\psi$ et $B\psi$. Par définition, la somme des opérateurs A et B , notée $A + B$, est un opérateur qui à ψ fait correspondre le vecteur $A\psi + B\psi$, vecteur noté $(A + B)\psi$.

Le produit de deux opérateurs A et B , noté AB , est un opérateur qui, à un vecteur ψ , fait correspondre le vecteur noté $AB\psi$ tel que :

$$AB\psi = A(B\psi) \quad (2.1.3)$$

Cette dernière relation signifie que pour obtenir $AB\psi$, on fait d'abord agir B sur ψ , ce qui donne le vecteur $B\psi$, puis on fait agir A sur le vecteur $B\psi$.

b) Inverse d'un opérateur

Si l'opérateur A appliqué au vecteur ψ donne un vecteur ψ' , l'opérateur qui fait passer du vecteur ψ' au vecteur ψ s'appelle l'opérateur *inverse* de A et on le note A^{-1} . On a donc :

$$\psi = A^{-1}\psi' = A^{-1}(A\psi) = A^{-1}A\psi \quad (2.1.4)$$

Le produit $A^{-1}A$ est donc égal à l'opérateur unité ou *identité* et qu'on notera par le symbole \mathbb{I} , d'où :

$$A^{-1}A = \mathbb{I} \quad (2.1.5)$$

Puisqu'on a également : $\psi' = A\psi = A(A^{-1}\psi')$, l'opérateur A^{-1} vérifie également la relation :

$$AA^{-1} = \mathbb{I} \quad (2.1.6)$$

Alors que tous les nombres, autres que zéro, possèdent un inverse, un opérateur non nul peut ne pas admettre d'inverse.

c) Commutateur de deux opérateurs

Une propriété importante distingue le produit des nombres de celui des opérateurs. En général, deux opérateurs A et B ne commutent pas entre eux, c'est-à-dire qu'on a :

$$AB \neq BA \quad (2.1.7)$$

Par définition, le *commutateur* de deux opérateurs A et B est l'opérateur, noté $[A, B]$, tel que :

$$[A, B] = AB - BA \quad (2.1.8)$$

Si le commutateur est nul, on a : $AB = BA$ et on dit que les opérateurs commutent entre eux.

2.1.2 Produit scalaire

Les vecteurs ψ d'un espace vectoriel \mathcal{E} peuvent être à valeurs complexes. La notion de *produit scalaire* permet de définir la norme d'un vecteur complexe ainsi que la notion d'angle entre deux vecteurs.

a) Définitions

On appelle produit scalaire sur un espace vectoriel \mathcal{E} , une correspondance qui à tout couple (ψ, ϕ) de deux vecteurs de \mathcal{E} associe un nombre complexe, noté $\langle \psi, \phi \rangle$, satisfaisant aux propriétés suivantes :

- si l'on note par le symbole $*$ le complexe conjugué d'un nombre, on a :

$$\langle \psi, \phi \rangle = \langle \phi, \psi \rangle^* \quad (2.1.9)$$

- si ψ, ϕ, η sont des vecteurs de \mathcal{E} , le produit scalaire est distributif par rapport à l'addition vectorielle :

$$\langle \psi, \phi + \eta \rangle = \langle \psi, \phi \rangle + \langle \psi, \eta \rangle \quad (2.1.10)$$

- si λ est un nombre complexe, on a :

$$\langle \psi, \lambda \phi \rangle = \lambda \langle \psi, \phi \rangle \quad (2.1.11)$$

- le produit scalaire est dit *défini positif* si l'on a :

$$\langle \psi, \psi \rangle > 0 \text{ si } \psi \neq 0 \quad (2.1.12)$$

Un espace vectoriel complexe muni d'un produit scalaire défini positif est appelé un espace *préhilbertien* ou encore un espace *hermitien*.

b) Propriétés du produit scalaire

Si pour tous ψ et ϕ différents du vecteur nul, on a :

$$\langle \psi, \phi \rangle = 0 \quad (2.1.13)$$

on dit que les vecteurs ψ et ϕ sont *orthogonaux*.

D'autre part, les propriétés (2.1.9) et (2.1.11) donnent :

$$\langle \lambda \psi, \phi \rangle = \langle \phi, \lambda \psi \rangle^* = (\lambda \langle \phi, \psi \rangle)^* = \lambda^* \langle \phi, \psi \rangle^* = \lambda^* \langle \psi, \phi \rangle \quad (2.1.14)$$

Lorsque le produit d'un vecteur par un nombre complexe est situé à gauche dans l'expression du produit scalaire, il faut prendre le complexe conjugué de ce nombre pour le sortir du produit scalaire. Remarquons qu'en mathématique, le produit scalaire est défini avec la propriété : $\langle \lambda \psi, \phi \rangle = \lambda \langle \psi, \phi \rangle$, alors que les physiciens ont choisi la propriété : $\langle \lambda \psi, \phi \rangle = \lambda^* \langle \psi, \phi \rangle$

La norme d'un vecteur est définie par :

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi, \psi \rangle} \quad (2.1.15)$$

C'est un nombre réel. En effet, selon la propriété (2.1.9), on a : $\langle \psi, \psi \rangle = \langle \psi, \psi \rangle^*$, ce qui montre que $\langle \psi, \psi \rangle$ est un nombre réel ; comme de plus $\langle \psi, \psi \rangle > 0$, la racine carrée donne un nombre réel.

Un espace vectoriel muni d'une norme est appelé un *espace vectoriel normé*.

2.1.3 Opérateur adjoint

Soit \mathcal{E} un espace vectoriel hermitien et soit A un opérateur linéaire sur \mathcal{E} . S'il existe un opérateur linéaire A^\dagger sur \mathcal{E} tel qu'on ait :

$$\langle \psi, A\phi \rangle = \langle A^\dagger \psi, \phi \rangle \quad (2.1.16)$$

quels que soient les vecteurs ψ et ϕ de \mathcal{E} , on dit que A^\dagger est l'opérateur *adjoint* de A . La notion d'opérateur adjoint dépend donc essentiellement du produit scalaire particulier qu'on choisit sur \mathcal{E} .

a) Propriétés

Si A^\dagger est l'adjoint de l'opérateur A , alors réciproquement l'adjoint de A^\dagger est l'opérateur A . En effet, effectuons le produit scalaire :

$$\langle \psi, A^\dagger \phi \rangle \quad (2.1.17)$$

Utilisant la propriété (2.1.9) du produit scalaire, l'expression (2.1.17) devient :

$$\langle \psi, A^\dagger \phi \rangle = \langle A^\dagger \phi, \psi \rangle^* = \langle \phi, A\psi \rangle^* = \langle A\psi, \phi \rangle \quad (2.1.18)$$

Cette dernière relation montre que A est l'opérateur adjoint de A^\dagger , d'où :

$$(A^\dagger)^\dagger = A \quad (2.1.19)$$

Si A est un opérateur linéaire ayant pour adjoint A^\dagger , démontrons que $\lambda^* A^\dagger$ est l'adjoint de l'opérateur λA . Selon la définition d'un opérateur adjoint, on a :

$$\langle \psi, \lambda A\phi \rangle = \langle (\lambda A)^\dagger \psi, \phi \rangle \quad (2.1.20)$$

D'autre part, les propriétés du produit scalaire (2.1.14) et de l'opérateur adjoint, nous donnent :

$$\langle \psi, \lambda A\phi \rangle = \lambda \langle \psi, A\phi \rangle = \lambda \langle A^\dagger \psi, \phi \rangle = \langle \lambda^* A^\dagger \psi, \phi \rangle \quad (2.1.21)$$

Comparant les relations (2.1.20) et (2.1.21), on obtient :

$$(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger \quad (2.1.22)$$

b) Addition et multiplication des opérateurs adjoints

Si A^\dagger et B^\dagger sont respectivement les adjoints de A et B , alors l'opérateur $(A^\dagger + B^\dagger)$ est l'adjoint de $(A + B)$. Cette propriété résulte immédiatement de la linéarité (2.1.10) du produit scalaire.

Considérons également le produit AB ; on a :

$$\langle \psi, AB\phi \rangle = \langle A^\dagger \psi, B\phi \rangle = \langle B^\dagger A^\dagger \psi, \phi \rangle \quad (2.1.23)$$

Cette dernière relation montre que l'adjoint de l'opérateur AB est l'opérateur $B^\dagger A^\dagger$; on a donc :

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \quad (2.1.24)$$

L'adjoint d'un produit d'opérateurs est égal au produit des adjoints pris dans l'ordre inverse.

2.1.4 Opérateurs hermitiens

Un opérateur A est dit *hermitien* s'il coïncide avec son adjoint ; on dit également qu'il est *autoadjoint*. Les opérateurs hermitiens sont donc tels que :

$$A = A^\dagger \quad (2.1.25)$$

a) Propriétés

La somme de deux opérateurs hermitiens est également un opérateur hermitien, de même que le produit d'un opérateur hermitien par un nombre *réel*. En général, le produit de deux opérateurs hermitiens A et B n'est pas un opérateur hermitien, car on a :

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA \neq AB \quad (2.1.26)$$

Par contre, si deux opérateurs hermitiens commutent, la relation précédente montre que leur produit est hermitien.

Si A est un opérateur hermitien *inversible*, alors son inverse A^{-1} est également hermitien. En effet, posons $\psi' = A^{-1}\psi$, $\phi' = A^{-1}\phi$; alors :

$$\langle \psi', A\phi' \rangle = \langle A^\dagger \psi', \phi' \rangle = \langle A\psi', \phi' \rangle \quad (2.1.27)$$

Puisque $\psi = A\psi'$ et $\phi = A\phi'$, les premier et dernier membres de (2.1.27) s'écrivent :

$$\langle A^{-1}\psi, \phi \rangle = \langle \psi, A^{-1}\phi \rangle \quad (2.1.28)$$

Cette dernière relation montre qu'on a : $(A^{-1})^\dagger = A^{-1}$ et que par suite A^{-1} est un opérateur hermitien. On appelle opérateur *antihermitien* un opérateur tel que :

$$A^\dagger = -A \quad (2.1.29)$$

Multipliant par le nombre imaginaire i un opérateur antihermitien, on obtient un opérateur hermitien. En effet, la propriété (2.1.22) nous donne :

$$(iA)^\dagger = -iA^\dagger = iA \quad (2.1.30)$$

b) Produit scalaire

La définition (2.1.16) d'un opérateur adjoint nous permet d'écrire, pour un opérateur hermitien A :

$$\langle \psi, A\phi \rangle = \langle A\psi, \phi \rangle = \langle \phi, A\psi \rangle^* \quad (2.1.31)$$

Si A est un opérateur hermitien et B un opérateur quelconque, on obtient pour expression du produit scalaire :

$$\langle A\psi, B\phi \rangle = \langle \psi, A^\dagger B\phi \rangle = \langle \psi, AB\phi \rangle \quad (2.1.32)$$

2.1.5 Opérateurs unitaires

Un opérateur A est *unitaire* s'il vérifie les relations suivantes :

$$AA^\dagger = A^\dagger A = \mathbb{1} \quad (2.1.33)$$

Une importante propriété des opérateurs unitaires est qu'ils conservent le produit scalaire, c'est-à-dire qu'ils vérifient la propriété :

$$\langle A\psi, A\phi \rangle = \langle \psi, \phi \rangle \quad (2.1.34)$$

En effet la définition de l'opérateur unitaire permet d'écrire :

$$\langle A\psi, A\phi \rangle = \langle \psi, A^\dagger A\phi \rangle = \langle \psi, \phi \rangle \quad (2.1.35)$$

► Autres propriétés

Le produit de deux opérateurs unitaires A et B est un opérateur unitaire. En effet, posant $C = AB$, il vient :

$$C^\dagger C = B^\dagger A^\dagger A B = B^\dagger B = \mathbb{1} \quad (2.1.36)$$

et on vérifie de même que $C C^\dagger = \mathbb{1}$. Un opérateur unitaire peut toujours s'écrire comme la somme :

$$A = B + iC \quad (2.1.37)$$

où B et C sont deux opérateurs hermitiens qui commutent et qui sont donnés par : $B = (A + A^\dagger)/2$; $C = i(A^\dagger - A)/2$.

2.1.6 Fonction d'opérateur

Considérons une fonction $F(x)$ d'une variable x et supposons qu'on puisse exprimer $F(x)$ sous forme d'une série :

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad (2.1.38)$$

Remplaçant dans cette série la variable x par un opérateur A , on obtient une somme d'opérateurs qu'on note $F(A)$:

$$F(A) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n A^n \quad (2.1.39)$$

On utilise le même symbole que celui qui note la fonction $F(x)$ lorsque les coefficients a_n sont identiques, pour $F(A)$, à ceux de $F(x)$. Ainsi, par exemple, l'opérateur $\exp(A)$ est défini par la série :

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \quad (2.1.40)$$

Pour que l'opérateur $F(A)$ existe, il faut que la série (2.1.39) converge, ce qui dépend des valeurs propres de A et du rayon de convergence de $F(x)$.

► Dérivée d'un opérateur

Soit $A(\alpha)$ un opérateur dépendant d'un paramètre continu α . Par définition, la dérivée par rapport à α , de $A(\alpha)$, est notée $dA/d\alpha$ et donnée par la limite :

$$\frac{dA}{d\alpha} = \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \frac{A(\alpha + \Delta\alpha) - A(\alpha)}{\Delta\alpha} \quad (2.1.41)$$

sous la condition que cette limite existe.

2.1.7 Espace produit tensoriel

Soient deux espaces vectoriels \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q de dimensions respectives p et q . Notons ψ_i les vecteurs de \mathcal{E}_p et ϕ_j les vecteurs de \mathcal{E}_q ; soient $\{u_k\}$ et $\{v_l\}$ les bases respectives de ces espaces. Notons $\mathcal{E}_{pq} = \mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$ l'espace produit tensoriel¹ des espaces \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q .

a) Produit tensoriel d'opérateurs

Soient deux opérateurs linéaires A et B agissant respectivement dans \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q . Par définition, l'opérateur $C = A \otimes B$ est l'opérateur qui, agissant sur un vecteur $\psi \otimes \phi$ de l'espace \mathcal{E}_{pq} , donne le vecteur :

$$C(\psi \otimes \phi) = (A \otimes B)(\psi \otimes \phi) = (A\psi) \otimes (B\phi) \quad (2.1.42)$$

L'opérateur $A \otimes B$ est le produit tensoriel des opérateurs A et B . En particulier, si A est l'opérateur unité, noté \mathbb{I}_p , agissant dans l'espace \mathcal{E}_p , on obtient :

$$(\mathbb{I}_p \otimes B)(\psi \otimes \phi) = (\mathbb{I}_p\psi) \otimes (B\phi) = \psi \otimes (B\phi) \quad (2.1.43)$$

L'opérateur $(\mathbb{I}_p \otimes B)$ est appelé le *prolongement* de B dans \mathcal{E}_{pq} . De même, le prolongement de A dans l'espace \mathcal{E}_{pq} est l'opérateur $(A \otimes \mathbb{I}_q)$, où \mathbb{I}_q est l'opérateur unité agissant dans l'espace \mathcal{E}_q .

b) Propriétés

Considérons les opérateurs A_1A_2 et B_1B_2 opérant respectivement dans \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q . La définition (2.1.42) nous donne :

$$\begin{aligned} (A_1A_2 \otimes B_1B_2)(\psi \otimes \phi) &= A_1(A_2\psi) \otimes B_1(B_2\phi) = (A_1 \otimes B_1)(A_2\psi \otimes B_2\phi) \\ &= (A_1 \otimes B_1)(A_2 \otimes B_2)(\psi \otimes \phi) \end{aligned} \quad (2.1.43)$$

Le vecteur $(\psi \otimes \phi)$ étant quelconque, on obtient :

$$A_1A_2 \otimes B_1B_2 = (A_1 \otimes B_1)(A_2 \otimes B_2) \quad (2.1.44)$$

Utilisant cette dernière relation, on obtient l'opérateur inverse d'un produit tensoriel d'opérateurs $A \otimes B$ en écrivant :

$$(A \otimes B)(A^{-1} \otimes B^{-1}) = (AA^{-1}) \otimes (BB^{-1}) = \mathbb{I}_p \otimes \mathbb{I}_q = \mathbb{I}_{pq} \quad (2.1.45)$$

1. J. HLADIK et P. E. HLADIK, *Le calcul tensoriel en physique*. 3^e éd. Dunod (1999).

En conséquence, $(A^{-1} \otimes B^{-1})$ est l'opérateur inverse de $(A \otimes B)$, soit :

$$(A \otimes B)^{-1} = A^{-1} \otimes B^{-1} \quad (2.1.46)$$

c) Produit scalaire

Soient les produits scalaires $\langle \psi_k, \psi_i \rangle$ et $\langle \varphi_l, \varphi_j \rangle$ définis respectivement dans les espaces \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q . Soient $\eta_{kl} = \psi_k \otimes \varphi_l$ et $\eta_{ij} = \psi_i \otimes \varphi_j$ des vecteurs de $\mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$. Par définition, le produit scalaire dans l'espace $\mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$ est le nombre :

$$\langle \eta_{kl}, \eta_{ij} \rangle = \langle (\psi_k \otimes \varphi_l), (\psi_i \otimes \varphi_j) \rangle = \langle \psi_k, \psi_i \rangle \langle \varphi_l, \varphi_j \rangle \quad (2.1.47)$$

2.2 VECTEURS ET VALEURS PROPRES

2.2.1 Définitions

Soit A un opérateur linéaire. Si ψ est un vecteur tel que :

$$A\psi = \lambda\psi \quad (2.2.1)$$

on dit que ψ est un *vecteur propre* de l'opérateur A ; le nombre λ est appelé la *valeur propre* de A relative au vecteur propre ψ . L'ensemble des valeurs propres de l'opérateur A constitue le *spectre* de l'opérateur ; ce spectre peut être discret ou continu.

Lorsqu'à une même valeur propre correspondent plusieurs vecteurs propres, on dit que la valeur propre est *dégénérée*. Le nombre de vecteurs propres associés à une valeur propre est l'ordre de la dégénérescence.

Considérons deux vecteurs propres ψ et ϕ associés à une même valeur propre λ et vérifiant l'équation aux valeurs propres ; on a :

$$A\psi = \lambda\psi \quad ; \quad A\phi = \lambda\phi \quad (2.2.2)$$

Multipliant respectivement ces équations par α et β , puis faisant leur somme, on obtient :

$$\alpha A\psi + \beta A\phi = A(\alpha\psi + \beta\phi) = \lambda(\alpha\psi + \beta\phi) \quad (2.2.3)$$

Cette dernière relation montre que toute combinaison linéaire $\alpha\psi + \beta\phi$ de vecteurs propres associés à une même valeur propre λ est encore un vecteur propre de A associé à la même valeur propre λ .

L'ensemble \mathcal{E}_λ des vecteurs propres associés à λ forme donc un sous-espace vectoriel de l'espace vectoriel \mathcal{E}_A formé par tous les vecteurs propres de A . L'espace \mathcal{E}_λ est appelé le sous-espace propre associé à λ . La dimension de \mathcal{E}_λ est égale à l'ordre de la dégénérescence de λ .

2.2.2 Opérateurs hermitiens

Théorème 1. Toutes les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.

Pour démontrer ce théorème, considérons un opérateur hermitien A et soit ψ un vecteur propre de A associé à la valeur propre λ . Le produit scalaire $\langle \psi, A\psi \rangle$ devient alors :

$$\langle \psi, A\psi \rangle = \langle \psi, \lambda\psi \rangle = \lambda \langle \psi, \psi \rangle \quad (2.2.4)$$

Utilisons la propriété (2.1.9) du produit scalaire ainsi que le fait qu'on ait $A = A^\dagger$; on obtient :

$$\langle \psi, A\psi \rangle = \langle A\psi, \psi \rangle^* = \langle \psi, A^\dagger \psi \rangle^* = \langle \psi, A\psi \rangle^* \quad (2.2.5)$$

Cette dernière relation montre que $\langle \psi, A\psi \rangle$ est un nombre réel. Il en est de même de la norme $\langle \psi, \psi \rangle$ et, en conséquence, la relation (2.2.4) montre que λ est un nombre réel.

Théorème 2. Deux vecteurs propres d'un opérateur hermitien, correspondant à des valeurs propres distinctes, sont orthogonaux entre eux.

Pour démontrer ce théorème, considérons deux vecteurs propres ψ et ϕ d'un opérateur A , correspondant respectivement aux valeurs propres λ et μ . Le produit scalaire suivant :

$$\langle \psi, A\phi \rangle = \langle \psi, \mu\phi \rangle = \mu \langle \psi, \phi \rangle \quad (2.2.6)$$

s'écrit, puisque A est hermitien et par suite de la propriété (2.1.9) :

$$\langle \psi, A\phi \rangle^* = \mu^* \langle \psi, \phi \rangle^* = \mu^* \langle \phi, \psi \rangle = \langle \phi, A\psi \rangle \quad (2.2.7)$$

Ecrivons d'autre part le produit scalaire suivant :

$$\langle \phi, A\psi \rangle = \langle \phi, \lambda\psi \rangle = \lambda \langle \phi, \psi \rangle \quad (2.2.8)$$

Comparant entre elles les dernières égalités des équations (2.2.7) et (2.2.8), on obtient :

$$(\mu^* - \lambda) \langle \phi, \psi \rangle = 0 \quad (2.2.9)$$

Puisque A est hermitien, la valeur propre μ est réelle ; de plus, λ et μ sont par hypothèse des valeurs propres distinctes. En conséquence, $(\mu - \lambda)$ est différent de zéro. La relation (2.2.9) montre donc que $\langle \phi, \psi \rangle = 0$ et que les vecteurs propres ϕ et ψ sont orthogonaux entre eux.

La réciproque des deux propriétés ci-dessus est également vérifiée : si un opérateur a toutes ses valeurs propres réelles, et si tous les vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes, pris deux à deux, sont orthogonaux entre eux, alors l'opérateur est hermitien.

2.2.3 Opérateurs qui commutent

Soient A et B deux opérateurs qui commutent. Notons ψ un vecteur propre de A associé à la valeur propre λ . L'action de B sur le vecteur $A\psi$ nous donne, compte tenu de $AB = BA$:

$$BA\psi = B(\lambda\psi) = \lambda(B\psi) = A(B\psi) \quad (2.2.10)$$

Cette dernière relation montre que le vecteur $B\psi$ est également vecteur propre de A associé à la même valeur propre λ . On a alors deux cas à envisager :

- Si λ est une valeur propre non dégénérée, les deux vecteurs propres ψ et $B\psi$ ne diffèrent entre eux que par une constante multiplicative :

$$B\psi = \alpha\psi \quad (2.2.11)$$

L'équation (2.2.11) est une équation aux valeurs propres et le vecteur ψ est également vecteur propre de B .

- Si λ est une valeur propre dégénérée, nous avons vu que toute combinaison linéaire des vecteurs propres associés à λ forme encore un vecteur propre. On peut donc seulement dire que $B\psi$ appartient au sous-espace propre \mathcal{E}_λ formé par les vecteurs propres de A associés à λ . On dit que le sous-espace est *stable* sous l'action de l'opérateur B .

► Vecteurs propres orthogonaux

Soient A et B deux opérateurs hermitiens qui commutent. Notons ψ et ϕ deux vecteurs propres de A associés respectivement aux valeurs propres λ et μ , supposées non dégénérées et distinctes. Nous allons démontrer que $B\psi$ est orthogonal à ϕ et $B\phi$ est orthogonal à ψ .

Pour cela, utilisons la propriété (2.2.11) où $B\psi$ est un vecteur propre de A . On a donc :

$$\langle \phi, B\psi \rangle = \langle \phi, \alpha\psi \rangle = \alpha \langle \phi, \psi \rangle \quad (2.2.12)$$

Puisque ψ et ϕ sont deux vecteurs propres de A associés à des valeurs propres distinctes, ces deux vecteurs sont orthogonaux et on a : $\langle \phi, \psi \rangle = 0$. Selon (2.2.12), le vecteur $B\psi$ est donc également orthogonal à ϕ . Un raisonnement analogue montre que $B\phi$ est orthogonal à ψ .

2.2.4 Fonction d'opérateur

Les fonctions d'opérateurs $F(A)$ ont été définies par (2.1.39). Nous allons voir que si ϕ est un vecteur propre associé à la valeur propre α , alors ϕ est aussi vecteur propre de $F(A)$ associé à la valeur propre $F(\alpha)$. Par hypothèse, on a :

$$F(A) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n A^n \quad ; \quad A\phi = \alpha\phi \quad (2.2.13)$$

L'application successive de A , n fois, nous donne : $A^n\phi = \alpha^n\phi$, d'où :

$$F(A)\phi = \sum_{n=0}^{\infty} f_n A^n \phi = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \alpha^n \phi = \phi \sum_{n=0}^{\infty} f_n \alpha^n \quad (2.2.14)$$

La valeur de la fonction $F(x)$, pour $x = \alpha$, est donnée par :

$$F(\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \alpha^n \quad (2.2.15)$$

Les formules (2.2.14) et (2.2.15) donnent donc pour expression de $F(A)\phi$:

$$F(A)\phi = F(\alpha)\phi \quad (2.2.16)$$

Cette dernière relation démontre la proposition énoncée. On obtient une équation aux valeurs propres ; par suite, dans ce cas particulier, le vecteur $F(A)\phi$ existe et l'opérateur $F(A)$ est donc bien défini.

2.3 MATRICE D'UN OPÉRATEUR

2.3.1 Définition

Les opérateurs agissant sur les vecteurs d'un espace vectoriel sont des êtres mathématiques définis indépendamment de toute base de l'espace considéré. Le choix d'une base permet d'écrire explicitement un opérateur sous forme d'une matrice qui constitue une représentation de celui-ci.

Soit un opérateur linéaire A qui agit sur des vecteurs ψ d'un espace vectoriel \mathcal{E} de dimension finie. Notons φ_i les vecteurs formant une base orthonormée de \mathcal{E} . Un vecteur ψ de \mathcal{E} s'écrit :

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (2.3.1)$$

où les c_i sont les composantes de ψ sur la base $\{\varphi_i\}$. L'opérateur A agissant sur ψ donne un vecteur transformé :

$$\psi' = A\psi = A \sum_i c_i \varphi_i = \sum_i c_i A\varphi_i \quad (2.3.2)$$

La décomposition des transformés $A\varphi_i$ des vecteurs de base s'écrit :

$$A\varphi_i = \sum_j a_{ji} \varphi_j \quad (2.3.3)$$

Par définition, les nombres a_{ji} constituent les éléments de la matrice de l'opérateur A définie sur la base $\{\varphi_i\}$. Pour calculer les éléments matriciels, effectuons le produit scalaire des vecteurs φ_j et $A\varphi_i$; la relation (2.3.3) nous donne :

$$\langle \varphi_j, A\varphi_i \rangle = \langle \varphi_j, \sum_k a_{ki} \varphi_k \rangle = \sum_k a_{ki} \langle \varphi_j, \varphi_k \rangle \quad (2.3.4)$$

La base étant orthonormée, on a : $\langle \varphi_j, \varphi_k \rangle = \delta_{jk}$, d'où :

$$\langle \varphi_j, A\varphi_i \rangle = \sum_k a_{ki} \delta_{jk} = a_{ji} \quad (2.3.5)$$

La donnée des transformés $A\varphi_i$ des vecteurs de base suffit pour calculer les éléments matriciels de l'opérateur A . La donnée des vecteurs $A\varphi_i$ peut également servir de définition de l'opérateur A .

Les composantes d'un vecteur $A\varphi_i$ fournissent les éléments de la i^{e} colonne de la matrice de l'opérateur A . Pour un espace vectoriel de dimension n , cette matrice s'écrit :

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.3.6)$$

On obtient une matrice carrée d'ordre n , dont les éléments sont donnés par les produits scalaires :

$$a_{ji} = \langle \varphi_j, A\varphi_i \rangle \quad (2.3.7)$$

La matrice A représente l'opérateur A sur la base $\{\varphi_i\}$ de l'espace vectoriel \mathcal{E} . La matrice d'un opérateur A sera notée par le même symbole A écrit en caractère droit.

2.3.2 Propriétés des matrices représentatives

Toute combinaison linéaire de deux opérateurs : $C = \alpha A + \beta B$, a pour matrice représentative :

$$C = \alpha A + \beta B \quad (2.3.8)$$

Le produit AB de deux opérateurs a pour matrice représentative le produit AB de leurs matrices respectives. Pour le démontrer, considérons un espace vectoriel de base $\{\varphi_i\}$; il vient :

$$A(B\varphi_i) = A \sum_j b_{ji} \varphi_j = \sum_j b_{ji} A\varphi_j = \sum_{j,k} b_{ji} a_{kj} \varphi_k \quad (2.3.9)$$

D'autre part, l'opérateur AB appliqué à φ_i s'écrit :

$$(AB)\varphi_i = \sum_k (ab)_{ki} \varphi_k \quad (2.3.10)$$

La comparaison des relations (2.3.9) et (2.3.10) montre que les éléments matriciels $(ab)_{ki}$ de la matrice représentant l'opérateur AB , sont de la forme :

$$(ab)_{ki} = \sum_j a_{kj} b_{ji} \quad (2.3.11)$$

On retrouve la règle classique de multiplication des matrices, ce qui démontre que l'opérateur AB a pour matrice représentative le produit AB des matrices respectives de A et B . À chaque type d'opérateur va correspondre une matrice qui reflète les mêmes propriétés que celui-ci.

► Matrices adjointe et hermitienne

Soit A un opérateur linéaire et A^\dagger son adjoint. Déterminons les éléments matriciels, notés $(a^\dagger)_{kj}$, de la matrice de A^\dagger en fonction de ceux de A . On a :

$$a_{jk}^* = \langle \varphi_j, A\varphi_k \rangle^* = \langle A\varphi_k, \varphi_j \rangle = \langle \varphi_k, A^\dagger\varphi_j \rangle = (A^\dagger)_{kj} \quad (2.3.12)$$

La matrice de A^\dagger est la transposée de la matrice conjuguée de A ; elle est appelée la *matrice adjointe* de la matrice A et notée A^\dagger .

Si l'opérateur A est hermitien, les éléments de la matrice A sont tels que :

$$(A^\dagger)_{kj} = a_{jk}^* = a_{kj} \quad (2.3.13)$$

puisque $A^\dagger = A$. Une matrice dont les éléments vérifient la relation $a_{kj} = a_{jk}^*$ est une *matrice hermitienne*. Ses éléments a_{jj} situés sur la diagonale principale de la matrice sont nécessairement réels.

► Trace d'une matrice

La somme des éléments situés sur la diagonale principale d'une matrice est appelée sa *trace* :

$$\text{Tr } A = \sum_k a_{kk} \quad (2.3.14)$$

La trace du produit de deux matrices ne dépend pas de l'ordre des facteurs. En effet :

$$\text{Tr } AB = \sum_{j,k} a_{jk} b_{kj} = \sum_{j,k} b_{kj} a_{jk} = \text{Tr } BA \quad (2.3.15)$$

Pour un produit de trois matrices, on obtient :

$$\text{Tr } ABC = \text{Tr } CAB = \text{Tr } BCA \quad (2.3.16)$$

2.3.3 Base propre d'un opérateur hermitien

Soient $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ les valeurs propres d'un opérateur hermitien A ; chaque α_k a une dégénérescence d'ordre g_k . Les vecteurs propres ψ_k associés à une valeur propre α_k sont linéairement indépendants et forment une base d'un espace vectoriel \mathcal{E}_k à g_k dimensions.

On peut former une base orthonormée de \mathcal{E}_k en combinant entre eux les vecteurs propres ψ_k par la méthode d'orthogonalisation de Schmidt. Notons φ_{kj} les vecteurs orthonormés formant une base de \mathcal{E}_k , où l'indice j varie de 1 à g_k . Ces vecteurs vérifient la relation :

$$\langle \varphi_{kj}, \varphi_{k'j'} \rangle = \delta_{jj'} \quad (2.3.17)$$

Pour des indices k différents, les vecteurs φ_{kj} sont associés à des valeurs propres distinctes et sont donc orthogonaux entre eux, d'où :

$$\langle \varphi_{kj}, \varphi_{k'j'} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{jj'} \quad (2.3.18)$$

La base $\{\varphi_{kj}\}$ est appelée la *base propre* de l'opérateur A . Utilisons cette base pour calculer les éléments matriciel de A . Pour cela, remarquons que les vecteurs orthonormés φ_{kj} sont au nombre de $N = \sum_{k=1}^n g_k$. Renumerotons ces vecteurs avec un seul indice, soit φ_i où l'indice varie de 1 à N . Les éléments matriciels de A sont alors donnés par :

$$a_{ij} = \langle \varphi_i, A\varphi_j \rangle = \langle \varphi_i, \alpha_j \varphi_j \rangle = \alpha_j \langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \alpha_j \delta_{ij} \quad (2.3.19)$$

La matrice représentative de A ne possède alors que des éléments non nuls sur sa diagonale principale et ces éléments sont les valeurs propres de A ; une telle matrice est dite *matrice diagonale*. Remarquons que α_j figure g_j fois sur la diagonale principale.

► Opérateurs hermitiens qui commutent

Soient A et B deux opérateurs hermitiens qui commutent. Notons ψ_1 et ψ_2 deux vecteurs propres de A associés respectivement à des valeurs propres différentes, $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Ces vecteurs propres sont orthogonaux entre eux et peuvent faire partie d'une base propre. Alors l'élément de matrice $\langle \psi_1, B\psi_2 \rangle$ est nul :

$$\langle \psi_1, B\psi_2 \rangle = 0 \quad (2.3.20)$$

En effet, puisque A et B commutent, $B\psi_2$ appartient au sous-espace \mathcal{E}_2 formé par les vecteurs propres de A associés à la valeur propre α_2 . Si ψ_1 est un élément d'une base propre, il est orthogonal aux vecteurs de \mathcal{E}_2 et, par suite, $B\psi_2$ est orthogonal à ψ_1 . Le produit scalaire $\langle \psi_1, B\psi_2 \rangle$ est donc nul.

2.3.4 Changement de base

Soit un espace vectoriel \mathcal{E} de base $\{\varphi_i\}$ et soit une nouvelle base $\{\varphi'_j\}$ telle que :

$$\varphi'_j = \sum_i P_{ij} \varphi_i \quad (2.3.21)$$

Les P_{ij} sont les éléments de la matrice P de changement de base. Soit A un opérateur linéaire qui, agissant sur un vecteur ψ de \mathcal{E} , donne :

$$\phi = A\psi \quad (2.3.22)$$

Soit A la matrice représentant l'opérateur A dans la base $\{\varphi_i\}$ et soit A' dans $\{\varphi'_j\}$. Cherchons l'expression de la matrice A' en fonction de A . Pour cela, notons ψ et ϕ les matrices colonnes formées respectivement par les composantes des vecteurs ψ et ϕ dans la base $\{\varphi_i\}$, et ψ' , ϕ' , dans la base $\{\varphi'_j\}$. On a : $\phi = A\psi$; $\psi = P\psi'$; $\phi = P\phi'$; d'où :

$$\phi = AP\psi' = P\phi' \quad (2.3.23)$$

Multipliant à gauche par la matrice P^{-1} les deux derniers termes de (2.3.23), on obtient :

$$\phi' = P^{-1}AP\psi' \quad (2.3.24)$$

Puisqu'on a : $\phi' = A'\psi'$, la matrice A' a pour expression :

$$A' = P^{-1}AP \quad (2.3.25)$$

La propriété (2.3.16) de la trace du produit de trois matrices, nous donne :

$$\text{Tr } A' = \text{Tr } P^{-1}AP = \text{Tr } PP^{-1}A = \text{Tr } A \quad (2.3.26)$$

La trace d'une matrice représentant un opérateur est indépendante de la base choisie de l'espace vectoriel \mathcal{E} servant à déterminer cette matrice.

2.3.5 Matrices particulières

a) Matrice définissant une fonction d'opérateur

Soit un opérateur A ayant un spectre de valeurs propres $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ associées respectivement aux vecteurs propres $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. La relation (2.2.16), à savoir :

$$F(A)\psi_k = F(\alpha_k)\psi_k \quad (2.3.27)$$

montre que ψ_k est également un vecteur propre, associé à la valeur propre $F(\alpha_k)$, de l'opérateur $F(A)$. On va utiliser cette propriété pour définir d'une autre manière une fonction d'un opérateur A .

Pour cela, notons que la matrice d'un opérateur A , calculée sur sa base propre, est une matrice diagonale. En conséquence, si l'on se donne une fonction $F(x)$, on peut former une matrice diagonale d'éléments $F(\alpha_k)$. Par définition, l'opérateur $F(A)$ est alors l'opérateur représenté dans la base propre par la matrice d'éléments $F(\alpha_k)$.

b) Matrice de la dérivée d'un opérateur

Soit A un opérateur dépendant d'un paramètre α . Déterminons la matrice de l'opérateur $dA/d\alpha$ en fonction de la matrice A représentant l'opérateur A . Les éléments matriciels de A , sur une base $\{\varphi_j\}$ indépendante de α , sont de la forme :

$$a_{ij} = \langle \varphi_i, A\varphi_j \rangle \quad (2.3.28)$$

L'opérateur $dA/d\alpha$ appliqué à un vecteur φ_j nous donne :

$$\frac{dA}{d\alpha}\varphi_j = \frac{d}{d\alpha}(A\varphi_j) \quad (2.3.29)$$

Les éléments matriciels de la matrice, notée $dA/d\alpha$, représentant l'opérateur $dA/d\alpha$, sont donnés par :

$$\left(\frac{dA}{d\alpha}\right)_{ij} = \left\langle \varphi_i, \frac{dA}{d\alpha}\varphi_j \right\rangle = \frac{d}{d\alpha}\langle \varphi_i, A\varphi_j \rangle = \frac{d}{d\alpha}a_{ij} \quad (2.3.30)$$

Les éléments matriciels de $dA/d\alpha$ sont les dérivées, par rapport à α , des éléments de la matrice A .

2.4 ESPACES DE HILBERT

2.4.1 Espaces des fonctions de carré intégrable

Nous utiliserons par la suite des fonctions d'onde $\psi(q)$ dont l'intégrale sur leur domaine de définition \mathcal{D} :

$$\int_{\mathcal{D}} \psi^* \psi dq = \int_{\mathcal{D}} |\psi|^2 dq \quad (2.4.1)$$

existe. La notation q désigne l'ensemble des coordonnées de l'espace de configuration. Ces fonctions sont appelées des *fonctions de carré intégrable*, ou encore de *carré sommable*, et peuvent constituer des espaces vectoriels notés $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$.

Ces espaces vectoriels peuvent être munis d'un produit scalaire défini par :

$$\langle \psi, \phi \rangle = \int_{\mathcal{D}} \psi^* \phi dq \quad (2.4.2)$$

On vérifie aisément que cette dernière intégrale possède toutes les propriétés de définition du produit scalaire. La norme d'un vecteur de $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$ s'écrit pour une fonction ψ :

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi, \psi \rangle} = \sqrt{\int_{\mathcal{D}} |\psi|^2 dq} \quad (2.4.3)$$

Les espaces vectoriels munis d'une norme sont appelés des espaces vectoriels *normés*. Les espaces vectoriels $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$ normés constituent des exemples d'*espaces de Hilbert*.

2.4.2 Définition d'un espace de Hilbert

La définition d'un espace de Hilbert nécessite l'introduction de notions sur les suites de vecteurs convergents.

a) Convergence en norme

On dit qu'une suite $\{f_n\}$ de vecteurs d'un espace vectoriel normé \mathcal{E} est *convergente en norme* s'il existe un vecteur f de \mathcal{E} tel que :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n - f\| = 0 \quad (2.4.4)$$

b) Suite de Cauchy

On dit qu'une suite $\{f_n\}$ de vecteurs d'un espace vectoriel normé \mathcal{E} est une *suite de Cauchy* si, quel que soit $\varepsilon > 0$, il existe un nombre $N(\varepsilon)$ tel que :

$$\|f_n - f_m\| < \varepsilon \quad \text{si } n > m > N(\varepsilon) \quad (2.4.5)$$

La notion de suite de Cauchy est plus générale que la notion de suite convergente en norme. Elle indique la proximité mutuelle, aussi proche qu'on le désire, des termes de la suite de vecteurs à partir d'un certain rang, sans préciser si cette accumulation

se fait à partir d'une limite. Alors qu'une suite numérique est convergente si et seulement si elle est une suite de Cauchy, il n'en est pas de même pour une suite de vecteurs. Toute suite de Cauchy de vecteurs ne converge pas nécessairement vers un vecteur f de l'espace vectoriel \mathcal{E} .

Un espace vectoriel normé \mathcal{E} où toute suite de Cauchy converge en norme vers une limite f de \mathcal{E} est appelé un espace vectoriel normé *complet*. Les espaces $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$ sont, par exemple, des espaces complets.

c) Définition

Considérons un espace vectoriel complexe \mathcal{E} muni d'un produit scalaire $\langle f, g \rangle$ et d'une norme définie par :

$$\|f\| = \sqrt{\langle f, f \rangle} \quad (2.4.6)$$

Un tel espace est appelé espace *préhilbertien*. Si de plus cet espace est complet, il est appelé *espace de Hilbert*. Nous noterons par la lettre \mathcal{H} les espaces de Hilbert.

d) Exemples d'espaces de Hilbert

Tous les espaces préhilbertiens de dimension finie sont nécessairement complets et sont donc des espaces de Hilbert.

Les espaces $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$ munis de la norme (2.4.3) sont des espaces normés complets ; ce sont des espaces de Hilbert de dimension infinie.

2.4.3 Base orthonormée

Un système de vecteurs φ_j d'un espace de Hilbert \mathcal{H} constitue un système orthonormé si l'on a :

$$\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.4.7)$$

Les vecteurs d'un système orthogonal sont linéairement indépendants. Lorsque le nombre maximal de vecteurs indépendants est fini, l'espace \mathcal{H} est de dimension finie. Si l'on peut trouver une infinité de vecteurs linéairement indépendants, l'espace \mathcal{H} est dit de dimension infinie.

a) Définition d'une base orthonormée

Considérons une suite $\{\varphi_j\}$ orthonormée de vecteurs de \mathcal{H} . Nous dirons que la suite $\{\varphi_j\}$ est une *base orthonormée* de \mathcal{H} si tout vecteur f de \mathcal{H} peut s'écrire sous la forme :

$$f = \sum_{j=0}^{\infty} \langle \varphi_j, f \rangle \varphi_j \quad (2.4.8)$$

où la convergence de la série est la convergence dans la norme de \mathcal{H} . Les nombres $\langle \varphi_j, f \rangle$ sont appelés les *composantes* du vecteur f . La base orthonormée $\{\varphi_j\}$ est encore appelée *système orthonormé total* (ou complet, mais ce dernier terme est à éviter puisqu'il est déjà utilisé dans un autre sens).

Remarque : Alors que dans un espace de Hilbert de dimension finie N , tout système orthonormé de N vecteurs est une base orthonormée, dans un espace de dimension infinie, un système orthonormé comportant un nombre infini de vecteurs n'est pas nécessairement une base orthonormée.

À titre d'exemple, considérons un système orthonormé total $\{\varphi_j\}$; il suffit d'enlever un ou plusieurs vecteurs φ_j au système total pour avoir un système non total mais qui contient cependant toujours un nombre infini de vecteurs.

b) Égalité de Parseval

On démontre que la définition (2.4.8) entraîne l'égalité :

$$\langle f, g \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \langle f, \varphi_j \rangle \langle \varphi_j, g \rangle \quad (2.4.9)$$

où f et g sont des vecteurs de \mathcal{H} . C'est l'expression classique du produit scalaire de deux vecteurs quelconques pour un espace de dimension finie, la sommation étant alors finie. Si $f = g$, l'expression précédente devient l'égalité de Parseval :

$$\|f\|^2 = \sum_{j=0}^{\infty} |\langle \varphi_j, f \rangle|^2 \quad (2.4.10)$$

Réciproquement, si cette égalité est vérifiée, on en déduit que tout vecteur f de \mathcal{H} peut être développé sous la forme (2.4.8). On peut donc partir de l'égalité de Parseval pour définir une base orthonormée d'un espace de Hilbert. D'autres définitions équivalentes² peuvent également être données. La définition (2.4.8) ne prouve évidemment pas qu'il existe une base orthonormée dans tout espace de Hilbert de dimension infinie ; il en est certains pour lesquels il n'y en a pas.

En ce qui concerne les espaces de fonctions $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$, ils possèdent tous des bases orthonormées.

2.4.4 Distributions propres

Certains opérateurs définis dans $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$ n'ont aucun vecteur propre mais une extension de la notion de vecteur propre à celle de *distribution propre* peut être faite pour ces opérateurs. Si A est un opérateur et T_α une distribution, on dira que T_α est une distribution propre de A si :

$$AT_\alpha = \alpha T_\alpha \quad (2.4.11)$$

a) Opérateur Q

Considérons l'opérateur Q qui associe à une fonction $\psi(x)$ de l'espace vectoriel $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ la fonction $x\psi(x)$:

$$Q\psi(x) = x\psi(x) \quad (2.4.12)$$

2. P. BENOIST-GUEUTAL et M. COURBAGE. *Mathématiques pour la physique*. Tome 3. Eyrolles (1993).

L'opérateur Q est l'opérateur de multiplication par x . C'est un opérateur hermitien et il n'a aucun vecteur propre dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. En effet, si les vecteurs propres $\psi(x)$ de Q existaient, ils seraient différents de zéro et tels que : $Q\psi = \alpha\psi$. Cette équation aux valeurs propres s'écrit sous la forme $(x - \alpha)\psi(x) = 0$. Puisque le facteur $(x - \alpha)$ s'annule pour la seule valeur $x = \alpha$, $\psi(x)$ doit être nul presque partout sur \mathbb{R} . Donc $\psi(x)$ est l'élément nul de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ et l'opérateur Q n'a aucun vecteur propre dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$.

Cependant l'équation $(x - \alpha)\psi(x) = 0$ admet des solutions au sens des distributions. Notons δ_α la distribution de Dirac ; alors l'équation :

$$(x - \alpha)T = 0 \quad (2.4.13)$$

où T est une distribution, admet la solution :

$$T = c\delta_\alpha \quad (2.4.14)$$

si et seulement si α est un nombre réel ; c est une constante arbitraire.

Nous dirons que l'opérateur Q possède une *distribution propre* pour tout α réel. Les nombres α sont appelés les valeurs propres *généralisées* de l'opérateur Q .

b) Système total de distributions propres

Un système de distributions propres d'un opérateur peut éventuellement admettre des propriétés analogues à celles des bases orthonormées.

Notons T une distribution et $\langle T, \psi \rangle$ le nombre complexe que T fait correspondre à toute fonction ψ de \mathbb{R}^n , indéfiniment dérivable à décroissance rapide. On dit que la suite continue de distributions propres T_α , avec $\alpha \in \mathbb{R}$, forme un *système total orthonormé* si :

$$\|\psi\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\langle T_\alpha, \psi \rangle|^2 d\alpha \quad (2.4.15)$$

quelle que soit la fonction ψ . Cette dernière relation généralise l'égalité de Parseval (2.4.10) en considérant que la suite continue des nombres $\langle T_\alpha, \psi \rangle$ est l'analogie de la suite discrète des composantes $\langle \varphi_j, f \rangle$ de f qui figurent dans (2.4.10). Les nombres $\langle T_\alpha, \psi \rangle$ peuvent également être considérés comme les composantes de ψ .

2.4.5 Opérateurs linéaires et matrices

Les définitions données pour les opérateurs dans les espaces vectoriels de dimension finie s'appliquent aux opérateurs dans les espaces de Hilbert de dimension infinie. Cependant, certaines propriétés des opérateurs dans ces espaces ne sont pas la simple généralisation de celles des opérateurs sur les espaces de dimension finie. Nous nous limitons dans ce paragraphe à signaler quelques points particuliers.

a) Valeurs et vecteurs propres

Dans un espace de dimension finie, tout opérateur admet au moins un vecteur propre et une valeur propre ; le nombre de valeurs propres distinctes est inférieur ou égal à la dimension de l'espace. Pour un opérateur défini dans un espace de Hilbert de

dimension infinie, le nombre de valeurs propres peut être infini et l'ensemble de ces valeurs propres peut être dénombrable ou continu.

D'autre part, dans un espace de Hilbert de dimension infinie, une équation aux valeurs propres : $A\psi = \lambda\psi$, où A est un opérateur linéaire, peut n'avoir aucune solution ψ différente de zéro.

Pour un espace de dimension finie, le nombre de vecteurs propres linéairement indépendants associés à une même valeur propre est évidemment égal ou inférieur à la dimension de l'espace. Par contre, pour un espace de Hilbert de dimension infinie, il peut exister une suite infinie de vecteurs propres, linéairement indépendants, pour une même valeur propre dont la dégénérescence est alors infinie.

Les propriétés essentielles des opérateurs hermitiens définis dans un espace de Hilbert de dimension infinie sont conservées : s'il existe des vecteurs propres associés à des valeurs propres distinctes, ces vecteurs sont alors linéairement indépendants ; les valeurs propres sont réelles ; les vecteurs propres associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

b) Matrices infinies

Les éléments matriciels a_{ji} d'une matrice d'un opérateur A agissant sur les vecteurs d'un espace de Hilbert \mathcal{H} de dimension infinie sont donnés par l'expression (2.3.7) obtenue pour les espaces de dimension finie. Notons φ_j les vecteurs d'une base orthonormée de \mathcal{H} , on a :

$$a_{ji} = \langle \varphi_j, A\varphi_i \rangle \quad (2.4.16)$$

On obtient une infinité d'éléments matriciels qui servent à former une matrice infinie avec la même règle de disposition que pour la matrice (2.3.6). Les opérations de conjugaison complexe, de transposition, etc., s'étendent aux matrices infinies.

En ce qui concerne l'existence d'une matrice inverse, contrairement au cas des matrices finies, le fait que $AB = \mathbb{1}$, n'entraîne pas nécessairement que $BA = \mathbb{1}$. Il faut que les deux relations soient simultanément vérifiées pour qu'on puisse affirmer que les matrices A et B sont inverses l'une de l'autre.

EXERCICES

Exercice 2.1. Commutateurs

1. Utilisons la notation suivante des opérateurs qui, selon la convention définie précédemment, seront toujours représentés par des lettres majuscules en italique.

Soit le rayon vecteur : $\mathbf{r} = (x, y, z)$; notons X, Y, Z les opérateurs qui appliqués à une fonction f la multiplie par une variable, soit : $Xf = xf$, $Yf = yf$, $Zf = zf$. L'opérateur noté \mathbf{R} est le vecteur ayant pour composantes les opérateurs X, Y, Z . Notons le vecteur $\mathbf{P} = -i\hbar \nabla = (P_x, P_y, P_z)$.

Calculer le commutateur $[X, P_x^2]$. En déduire l'expression du commutateur $[\mathbf{R}, \mathbf{P}^2]$.

2. Montrer que le commutateur d'une somme d'opérateurs est égal à la somme des commutateurs, soit :

$$\left[\sum_i A_i, \sum_k B_k \right] = \sum_{i,k} [A_i, B_k] \quad (1)$$

Solution.

1. L'opérateur P_x^2 a pour expression :

$$P_x^2 = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2)$$

Faisons agir l'opérateur $[X, P_x^2] = (XP_x^2 - P_x^2X)$ sur une fonction $f(x, y, z)$. Le calcul des dérivées donne :

$$[X, P_x^2] = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} = 2i\hbar P_x \quad (3)$$

Les autres composantes $[Y, P_y^2]$, $[Z, P_z^2]$ du commutateur $[\mathbf{R}, \mathbf{P}^2]$ ont des expressions analogues, d'où :

$$[\mathbf{R}, \mathbf{P}^2] = 2i\hbar \mathbf{P} \quad (4)$$

2. Le développement du commutateur nous donne :

$$\begin{aligned} \left[\sum_i A_i, \sum_k B_k \right] &= \sum_i A_i \sum_k B_k - \sum_k B_k \sum_i A_i \\ &= \sum_{i,k} A_i B_k - \sum_{k,i} B_k A_i = \sum_{i,k} (A_i B_k - B_k A_i) = \sum_{i,k} [A_i, B_k] \end{aligned} \quad (5)$$

Exercice 2.2. Opérateurs hermitiens

Sur l'espace vectoriel des fonctions de carré intégrable, à valeurs complexes $f(x)$ de la variable réelle x , on définit un produit scalaire :

$$\langle f, g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) g(x) dx \quad (1)$$

1. Calculer l'opérateur adjoint de l'opérateur X défini par : $Xf = xf$. Cet opérateur est-il hermitien ?
2. Calculer l'opérateur adjoint de d/dx . L'opérateur id/dx est-il hermitien ?
3. Montrer que l'opérateur laplacien est hermitien.

Solution.

1. Pour l'opérateur $A = X$, la définition (2.1.16) s'écrit : $\langle Xf, g \rangle = \langle f, X^\dagger g \rangle$. Le produit scalaire $\langle Xf, g \rangle$ donne :

$$\langle Xf, g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (xf(x))^* g(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) x g(x) dx = \langle f, Xg \rangle \quad (2)$$

d'où : $\langle f, X^\dagger g \rangle = \langle f, Xg \rangle$. L'opérateur adjoint X^\dagger de X est donc égal à X , soit : $X^\dagger = X$. L'opérateur x est donc hermitien. Il en sera de même pour tout opérateur multiplication par une fonction $V(x)$ à valeurs réelles.

2. On a le produit scalaire suivant qu'on intègre par parties :

$$\left\langle \frac{d}{dx} f, g \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d}{dx} f(x) \right)^* g(x) dx = [f^*(x) g(x)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \frac{d}{dx} g(x) dx \quad (3)$$

Les fonctions $f(x)$ et $g(x)$ étant de carré intégrable, deviennent nulles à l'infini et le terme intégré disparaît, d'où :

$$\left\langle \frac{d}{dx} f, g \right\rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \frac{d}{dx} g(x) dx = \left\langle f, -\frac{d}{dx} g(x) \right\rangle \quad (4)$$

Puisque $\left\langle \frac{d}{dx} f, g \right\rangle = \left\langle f, \left(\frac{d}{dx} \right)^\dagger g \right\rangle$, l'opérateur adjoint de d/dx est :

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^\dagger = -\frac{d}{dx} \quad (5)$$

Selon (2.1.22), on a $(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger$, d'où :

$$\left(i \frac{d}{dx} \right)^\dagger = i^* \left(\frac{d}{dx} \right)^\dagger = i \frac{d}{dx} \quad (6)$$

L'opérateur id/dx est donc un opérateur hermitien.

3. Le produit de deux opérateurs hermitiens qui commutent est un opérateur hermitien puisqu'on a : $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA = AB$. Le produit d'un opérateur hermitien par lui-même est donc hermitien et, par suite, l'opérateur $(i\partial/\partial x)^2 = -\partial^2/\partial x^2$ est hermitien, de même que $\partial^2/\partial x^2$. Il en est de même pour $\partial^2/\partial y^2$ et $\partial^2/\partial z^2$. En conséquence l'opérateur laplacien Δ est hermitien.

Exercice 2.3. Opérateur unitaire

1. Soit A un opérateur unitaire. Déterminer les valeurs propres de A .
2. Démontrer que deux vecteurs propres associées à deux valeurs propres de A différentes sont orthogonales entre elles.
3. Soit $A(\varepsilon)$ un opérateur unitaire dépendant d'une quantité réelle infiniment petite ε . Par hypothèse $A(\varepsilon) \rightarrow \mathbb{1}$ lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$. Si l'on développe $A(\varepsilon)$ en série de puissance de ε sous la forme : $A(\varepsilon) = \mathbb{1} + \varepsilon G + \dots$, montrer que l'opérateur G est antihermitien.
4. Écrire l'opérateur infinitésimal $A(\varepsilon)$ au voisinage de l'opérateur unité en fonction d'un opérateur hermitien que l'on déterminera.

Solution.

1. Si λ est une valeur propre de A , les vecteurs propres ψ sont tels que : $A\psi = \lambda\psi$. L'opérateur A étant unitaire, on a :

$$\langle A\psi, A\psi \rangle = \langle \psi, A^\dagger A\psi \rangle = \langle \psi, \psi \rangle \quad (1)$$

D'autre part :

$$\langle A\psi, A\psi \rangle = \langle \lambda\psi, \lambda\psi \rangle = |\lambda|^2 \langle \psi, \psi \rangle \quad (2)$$

Les relations (1) et (2) donnent : $|\lambda|^2 = 1$. Les valeurs propres de A sont donc les nombres complexes $e^{i\alpha}$.

2. Par hypothèse, $A\psi_1 = \lambda_1\psi_1$, $A\psi_2 = \lambda_2\psi_2$ avec $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Effectuons le produit scalaire :

$$\langle A\psi_1, A\psi_2 \rangle = \langle \psi_1, \psi_2 \rangle = \langle \lambda_1\psi_1, \lambda_2\psi_2 \rangle = \lambda_1^* \lambda_2 \langle \psi_1, \psi_2 \rangle \quad (3)$$

Pour que l'égalité (3) soit vérifiée entre le deuxième et le dernier terme, il faut que $\lambda_1^* \lambda_2 = 1$ ou $\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = 0$. Les valeurs propres étant de la forme $e^{i\alpha}$, on a $\lambda_1 = \exp(i\alpha_1)$, $\lambda_2 = \exp(i\alpha_2)$, et la relation (3) nous donne :

$$\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = \exp(i(\alpha_2 - \alpha_1)) \langle \psi_1, \psi_2 \rangle \quad (4)$$

Dans le cas général, la quantité $(\alpha_2 - \alpha_1)$ est quelconque, et l'on a $\lambda_1^* \lambda_2 \neq 1$, d'où : $\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = 0$. Par contre, lorsque $(\alpha_2 - \alpha_1) = 2n\pi$, où n est un entier, on a : $\lambda_1^* \lambda_2 = 1$. Dans ce cas, les valeurs propres sont nécessairement égales, soit $\lambda_1 = \lambda_2$, ce qui est contraire à l'hypothèse, et par suite : $\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = 0$. Les vecteurs propres ψ_1 et ψ_2 sont bien orthogonaux entre eux.

3. L'adjoint $A^\dagger(\varepsilon)$ a pour développement au voisinage de l'opérateur unité :

$$A^\dagger(\varepsilon) = \mathbb{I} + \varepsilon G^\dagger + \dots \quad (5)$$

Utilisons la propriété (2.1.33) d'unitarité de $A(\varepsilon)$ en formant les produits :

$$A(\varepsilon)A^\dagger(\varepsilon) = A^\dagger(\varepsilon)A(\varepsilon) = \mathbb{I} + \varepsilon(G + G^\dagger) + \dots = \mathbb{I} \quad (6)$$

Il en résulte que : $(G + G^\dagger) = 0$. L'opérateur G est donc antihérmiteen.

4. Posons : $F = iG$; on obtient ainsi : $F - F^\dagger = 0$, ce qui montre que F est hermitien. L'opérateur unitaire infinitésimal $A(\varepsilon)$ peut donc être écrit sous la forme :

$$A(\varepsilon) = \mathbb{I} - i\varepsilon F \quad (7)$$

Exercice 2.4. Fonction $\exp(\mathbf{A})$ d'une matrice carrée \mathbf{A}

Soit \mathbf{A} une matrice carrée d'ordre n et d'éléments a_{ij} ; on notera $a_{ij}^{(k)}$ les éléments de la matrice \mathbf{A}^k .

1. De la majoration évidente $|a_{ij}| \leq M$, quels que soient i et j , déduire une majoration pour $a_{ij}^{(2)}$, $a_{ij}^{(3)}$, puis pour $a_{ij}^{(k)}$.

2. Si les n^2 séries numériques : $S_{ij} = \delta_{ij} + \frac{a_{ij}}{1!} + \frac{a_{ij}^{(2)}}{2!} + \dots + \frac{a_{ij}^{(k)}}{k!} + \dots$ convergent, on dira que la série matricielle :

$$\exp(\mathbf{A}) = \mathbb{I} + \frac{\mathbf{A}}{1!} + \frac{\mathbf{A}^2}{2!} + \dots + \frac{\mathbf{A}^k}{k!} + \dots \quad (1)$$

converge et on notera $\exp(\mathbf{A})$ la matrice formée par la somme de cette série. En utilisant la majoration des $a_{ij}^{(k)}$ montrer que la série notée $\exp(\mathbf{A})$ converge pour toute matrice \mathbf{A} d'ordre fini.

3. Montrer qu'une condition suffisante pour que les matrices A et B commutent est :

$$\exp(A)\exp(B) = \exp(A+B) \quad (2)$$

Solution.

1. Les éléments de A^2 sont donnés par : $a_{ij}^{(2)} = \sum_{k=1}^n a_{ik}a_{kj}$. La majoration $|a_{ij}| \leq M$ entraîne :

$|a_{ij}^{(2)}| \leq \sum_{k=1}^n |a_{ik}| |a_{kj}| \leq nM^2$. De même : $|a_{ij}^{(3)}| \leq n^2M^3$, d'où par récurrence :

$$|a_{ij}^{(k)}| \leq n^{k-1}M^k \quad (3)$$

2. La série S_{ij} est majorée en module par la série :

$$1 + \frac{M}{1!} + \frac{nM^2}{2!} + \dots + \frac{n^{k-1}M^k}{k!} + \dots \quad (4)$$

qui peut aussi s'écrire : $\frac{n-1}{n} + \frac{1}{n} \left(1 + \frac{nM}{1!} + \frac{n^2M^2}{2!} + \dots + \frac{n^kM^k}{k!} + \dots \right)$. Cette dernière série converge vers :

$$\frac{n-1}{n} + \frac{1}{n}e^{nM} \quad (5)$$

et la série S_{ij} converge absolument. Par conséquent, puisque pour toute matrice A d'ordre fini on peut trouver un majorant tel que $|a_{ij}| \leq M$, la matrice $\exp(A)$ est parfaitement définie pour toute matrice A d'ordre n .

3. Supposons que les matrices A et B commutent ; on en déduit :

$$(A+B)^2 = A^2 + 2AB + B^2 \text{ et par récurrence : } (A+B)^m = \sum_{k=0}^m C_m^k A^k B^{m-k}.$$

On a d'autre part pour les éléments matriciels :

$$(e^A e^B)_{ij} = \sum_{k=1}^n (e^A)_{ik} (e^B)_{kj} \quad (6)$$

Les deux quantités du second membre sont représentées par des séries de la forme S_{ij} , chacune étant absolument convergente ; on peut donc effectuer la multiplication de ces deux séries. Si l'on effectue directement le produit des matrices, on obtient :

$$e^A e^B = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^k}{k!} \right) \left(\sum_{l=0}^{\infty} \frac{B^l}{l!} \right) = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\sum_{k=0}^m C_m^k A^k B^{m-k} \right) \frac{1}{m!} \quad (7)$$

On voit apparaître le terme $(A+B)^m$ calculé précédemment, d'où :

$$e^A e^B = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(A+B)^m}{m!} = e^{A+B} \quad (8)$$

Chapitre 3

Formalisme de la mécanique quantique

3.1 RÉALISATIONS DES FONCTIONS D'ONDE

3.1.1 Espace vectoriel des fonctions d'onde

Les fonctions d'onde, dont la norme décrit une réalité physique, sont des fonctions de carré intégrable. Pour une particule dont l'état est décrit par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, la quantité $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ représente la probabilité de trouver cette particule dans un volume d^3r autour du point \mathbf{r} , à l'instant t . Par suite, la probabilité totale de trouver la particule dans tout l'espace est égale à l'unité, d'où :

$$\int \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3r = 1 \quad (3.1.1)$$

où l'intégration est étendue à tout l'espace.

Nous avons vu que les fonctions de carré intégrable peuvent constituer un espace vectoriel $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ de dimension infinie. En général, les fonctions d'onde possèdent certaines propriétés qui permettent de les considérer comme formant un sous-espace de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Les fonctions d'onde seront supposées continues, possédant des dérivées premières et secondes continues, de carré intégrable sur leur domaine de définition. Ces fonctions constituent un sous-espace vectoriel, noté \mathcal{F} , de l'espace $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$.

On pourra se limiter aux fonctions à support borné lorsqu'on étudiera des particules localisées dans un espace fini et l'intégration (3.1.1) sera faite sur un domaine limité.

► Produit scalaire

Soient $\psi(\mathbf{r})$ et $\phi(\mathbf{r})$ deux vecteurs de \mathcal{F} . On munit l'espace vectoriel \mathcal{F} du produit scalaire défini par :

$$\langle \psi(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r}) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.1.2)$$

Puisque $\psi(\mathbf{r})$ et $\phi(\mathbf{r})$ sont de carré intégrable, l'intégrale (3.1.2) existe.

3.1.2 Réalisation- φ_n

Une *réalisation* est un mode de description des vecteurs d'un espace vectoriel obtenu en choisissant une base, discrète ou continue, de cet espace. La *réalisation- φ_n* des vecteurs de \mathcal{F} est celle qui consiste à choisir une base discrète formée de fonctions d'onde φ_n .

Soit $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ une suite orthonormée de fonctions. Si toute fonction $\psi(\mathbf{r})$ de l'espace \mathcal{F} peut être développée d'une manière unique sous la forme d'une série convergente, donnée par (2.4.8) :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (3.1.3)$$

alors l'ensemble $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ constitue une base orthonormée de \mathcal{F} . La suite $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ forme un système orthonormé total et on a :

$$a_n = \langle \varphi_n, \psi \rangle = \int \varphi_n^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.1.4)$$

Les coefficients a_n sont les composantes de $\psi(\mathbf{r})$ sur la base $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$. La connaissance de la base $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ et de l'ensemble des composantes est équivalente à celle de $\psi(\mathbf{r})$; l'ensemble de ces composantes constitue la *réalisation- φ_n* de la fonction d'onde de la particule sur la base $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$.

3.1.3 Réalisation-p

Le développement d'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ sur une base discrète n'est pas le seul type possible de décomposition. D'autres types de « bases » peuvent être utilisés.

a) Utilisation de la transformée de Fourier

Considérons, par exemple, la transformée de Fourier d'une fonction $\psi(x)$:

$$F(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)e^{-ipx/\hbar} dx \quad (3.1.5)$$

Soit $f_p(x)$, la fonction définie par :

$$f_p(x) = \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (3.1.6)$$

L'intégrale (3.1.5) peut alors s'écrire sous la forme du produit scalaire :

$$F(p) = \langle f_p, \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_p^*(x) \psi(x) dx \quad (3.1.7)$$

D'autre part, la transformée inverse de Fourier s'écrit :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(p) f_p(x) dp \quad (3.1.8)$$

b) Base continue

Comparant la relation (3.1.8) à l'expression (3.1.3), on peut considérer que l'ensemble $\{f_p(x)\}$ constitue une « base » continue — chaque fonction de cette base étant repérée par un indice continu — sur laquelle on a développé la fonction $\psi(x)$. La somme (3.1.3) se trouve alors remplacée par une intégrale ; la composante $F(p)$ correspond au vecteur de base $f_p(x)$ et est obtenue par le produit scalaire (3.1.7). L'analogie est ainsi complète entre le développement sous forme d'une somme discrète et celui sous forme d'une intégrale. L'ensemble $\{f_p(x)\}$ peut donc être considéré comme une *base continue*.

Remarquons que les fonctions $f_p(x)$ ne sont pas de carré intégrable puisque l'intégrale de $|f_p(x)|^2$, de $-\infty$ à ∞ , diverge. Ces fonctions n'appartiennent donc pas à l'espace \mathcal{F} des fonctions d'onde mais elles peuvent néanmoins servir de base de développement pour les vecteurs de \mathcal{F} . C'est une particularité des espaces de dimension infinie.

c) Réalisation- \mathbf{p} à trois dimensions

Les fonctions $f_p(x)e^{-iEt/\hbar} = Ae^{i(px-Et)/\hbar}$ peuvent être interprétées comme des ondes planes d'amplitude $A = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$, de vecteur d'onde p/\hbar , et de pulsation E/\hbar . La connaissance des composantes $F(p)$ est équivalente à celle de $\psi(x)$; on dit que $F(p)$ constitue la *réalisation- p* de la fonction d'onde de la particule sur la base $\{f_p(x)\}$.

Pour des fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$, on peut définir de même la transformée de Fourier $F(\mathbf{p})$, où \mathbf{p}/\hbar est le vecteur d'onde. On a :

$$F(\mathbf{p}) = \langle f_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar) d^3r \quad (3.1.9)$$

La fonction $F(\mathbf{p})$ constitue la *réalisation- \mathbf{p}* de la fonction d'onde de la particule sur la base $\{f_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\}$.

3.1.4 Réalisation- \mathbf{r}

Considérons les distributions propres δ_α de l'opérateur Q , opérateur multiplication par x , défini par (2.4.12). Si $\psi(x)$ est une fonction de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, la distribution δ_α est telle que : $\langle \delta_\alpha, \psi \rangle = \psi(\alpha)$. Le caractère total, défini par (2.4.10), de la suite des

distributions propres de Q est donné par l'égalité :

$$\|\psi\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\langle \delta_\alpha, \psi \rangle|^2 d\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\alpha)|^2 d\alpha \quad (3.1.10)$$

Remarquons que le symbole $\langle \delta_\alpha, \psi \rangle$ n'est pas ici un produit scalaire et ne peut donc pas être représenté par une intégrale d'une quelconque fonction. Puisque le nombre α prend toutes les valeurs sur \mathbb{R} , on peut remplacer α par x et écrire :

$$\langle \delta_x, \psi \rangle = \psi(x) \quad (3.1.11)$$

Les valeurs $\psi(x)$ peuvent donc être considérées comme les composantes de la fonction ψ sur la base $\{\delta_x\}$. On dit que $\psi(x)$ constitue la *réalisation- x* de la fonction d'onde de la particule sur la base $\{\delta_x\}$.

Pour une fonction $\psi(\mathbf{r})$ définie dans l'espace à trois dimensions, on peut utiliser de même une base formée par les distributions à trois dimensions $\delta_{\mathbf{r}}$ telles que :

$$\langle \delta_{\mathbf{r}}, \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) \quad (3.1.12)$$

On dit que $\psi(\mathbf{r})$ constitue la *réalisation- \mathbf{r}* de la fonction d'onde de la particule sur la base $\{\delta_{\mathbf{r}}\}$; cette réalisation est encore appelée la *réalisation-coordonnées*.

3.1.5 Réalisation- φ_α

Un opérateur A peut avoir un spectre continu de valeurs propres α . À toute valeur de α correspond une fonction propre φ_α et ces fonctions forment un ensemble continu.

De même que les fonctions $f_p(x)$ données par (3.1.6) forment une base continue de l'espace vectoriel \mathcal{F} , les fonctions φ_α peuvent éventuellement former une base continue de \mathcal{F} . Un état arbitraire $\psi(\mathbf{r})$ peut être développé sur cette base sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \int c_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{r}) d\alpha \quad (3.1.13)$$

l'intégration étant étendue à l'ensemble des valeurs que peut prendre α . Les coefficients sont obtenus sous la forme :

$$c_\alpha = \langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}) \rangle = \int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.1.14)$$

formule qui généralise l'expression (3.1.4). Les coefficients c_α peuvent être considérés comme les composantes de $\psi(\mathbf{r})$ et constituent la *réalisation- φ_α* de la fonction d'onde sur la base $\{\varphi_\alpha(\mathbf{r})\}$.

► Normalisation des fonctions propres

La normalisation des fonctions propres du spectre continu est plus délicate car la condition d'égalité à l'unité de l'intégrale du carré du module de la fonction n'est pas réalisable dans ce cas. Les fonctions d'onde $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ sont alors normalisées de sorte que $|c_\alpha|^2 d\alpha$ représente la probabilité que la grandeur physique considérée ait, dans l'état

décrit par $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$, sa valeur comprise dans l'intervalle situé entre α et $\alpha + d\alpha$. C'est la généralisation du spectre discret pour lequel le carré $|a_n|^2$ définit la probabilité de la valeur propre α_n . La somme des probabilités étant égale à l'unité, on a :

$$\int |c_\alpha|^2 d\alpha = 1 \quad (3.1.15)$$

En fait, pour traiter de manière rigoureuse le spectre continu, il faut définir les opérateurs de la mécanique quantique comme des opérateurs agissant sur des distributions ; les solutions propres d'un opérateur hermitien sont alors des distributions particulières. Comme nous étudierons essentiellement les spectres discrets, nous ne développerons pas le cas des spectres continus.

► Spectre discret et continu

Il existe également des opérateurs A possédant à la fois un spectre discret pour certaines valeurs propres et un spectre continu pour d'autres. C'est alors l'ensemble de ces « fonctions » propres des deux spectres qui forme une base de l'espace \mathcal{F} des fonctions d'onde. Une fonction $\psi(\mathbf{r})$ quelconque de \mathcal{F} s'écrit sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\mathbf{r}) + \int c_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{r}) d\alpha \quad (3.1.16)$$

où la sommation sur n est étendue au spectre discret et l'intégration au spectre continu.

Les fonctions propres de l'opérateur A , bien qu'en nombre infini, ne forment pas une base de \mathcal{F} . Cependant, l'équation aux valeurs propres :

$$AT_\alpha = \lambda T_\alpha \quad (3.1.17)$$

peut admettre des solutions qui sont des distributions propres et qui « complètent » la suite des fonctions propres, en ce sens que l'ensemble des solutions de l'équation (3.1.17) forme une base de \mathcal{F} .

3.2 ESPACE DES ÉTATS QUANTIQUES

3.2.1 Vecteur d'état

Une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, associée à une particule, représente une certaine réalité physique qui est l'état quantique dans lequel se trouve cette particule. Nous venons de voir que cette fonction d'onde peut être représentée sous diverses formes mathématiques mais ces dernières ne font évidemment que décrire une seule réalité physique.

On peut donc noter par un symbole l'état quantique d'une particule sans se référer à une réalisation particulière. C'est ce qu'on va faire : tout état quantique d'une particule sera caractérisé par le symbole $|\ \rangle$ que nous appellerons le *vecteur d'état* de la particule.

Pour noter un état quantique particulier, nous mettrons à l'intérieur de ce symbole un ou plusieurs chiffres ou lettres. Par exemple, si $\psi_n(\mathbf{r})$ est une fonction d'onde d'une particule, nous associerons à $\psi_n(\mathbf{r})$ un vecteur d'état noté :

$$|\psi_n\rangle \quad \text{ou} \quad |n\rangle \quad (3.2.1)$$

Remarquons qu'il n'apparaît plus dans le symbole $|\psi_n\rangle$ de dépendance par rapport à la variable \mathbf{r} mais seulement la notation ψ_n qui caractérise un état quantique particulier. À chaque fonction d'onde, on peut ainsi faire correspondre un vecteur d'état. Les vecteurs d'état possèdent des propriétés générales indépendantes d'une réalisation particulière, ce qui fait leur intérêt. De plus, cette notion de vecteur d'état permet une généralisation à des états non descriptibles par des fonctions classiques.

Un vecteur d'état est appelé un *vecteur ket* ou simplement un *ket*, dénomination introduite par Dirac.

► Principe de superposition

Pour construire la théorie quantique à partir de la notion de vecteur d'état, il faut poser comme principe fondamental le *principe de superposition* des états quantiques. Cela signifie que toute combinaison linéaire des vecteurs d'état redonne un vecteur d'état. On transpose ainsi une propriété fondamentale des fonctions d'onde.

Soit, par exemple, deux vecteurs d'états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, et deux nombres complexes λ_1 et λ_2 ; la combinaison linéaire :

$$|\psi_3\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle \quad (3.2.2)$$

est un vecteur d'état. L'ensemble des vecteurs d'état forme un espace vectoriel ; nous noterons \mathcal{E}_r cet espace vectoriel. C'est un espace abstrait qui est isomorphe à l'espace \mathcal{F} des fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$. Par suite de cette correspondance biunivoque entre les deux espaces, les propriétés de l'espace de Hilbert \mathcal{F} se retrouvent dans l'espace \mathcal{E}_r .

3.2.2 Produit scalaire

a) Espace de Hilbert

A tout couple de vecteurs d'état $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$, pris dans cet ordre, on peut associer un produit scalaire. Dans l'espace \mathcal{E}_r , le produit scalaire de deux vecteurs d'état est, par définition, égal à celui défini par (3.1.2) pour les fonctions d'onde. On a donc :

$$\langle |\phi\rangle, |\psi\rangle \rangle = \langle \phi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.2.3)$$

L'espace \mathcal{E}_r muni du produit scalaire est un espace abstrait de Hilbert de dimension infinie. Pour un système quantique quelconque, on notera simplement \mathcal{E} l'espace de Hilbert de ses vecteurs d'état.

b) Espace dual

Soit F une *forme linéaire* qui à tout vecteur $|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ fait correspondre un nombre complexe noté $F(|\psi\rangle)$. L'ensemble des formes F constitue l'*espace dual* de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, noté $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}^*$; ce dernier est également un espace vectoriel. Les formes linéaires sont encore appelées des fonctionnelles linéaires.

On notera par le symbole $\langle \quad |$ tout élément de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}^*$; ainsi $\langle F|$ désigne la forme linéaire F . Un élément quelconque de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}^*$ est appelé un *vecteur bra* ou simplement un *bra*, dénomination donnée par Dirac. On a :

$$\langle \quad | = \text{vecteur bra} \quad (3.2.4)$$

Les termes bra et ket viennent du symbole $\langle \quad | \quad \rangle$ qui, en anglais, s'appelle *bracket* signifiant crochet.

c) Expression du produit scalaire

Tout vecteur ket $|\phi\rangle$ permet de définir une forme linéaire qui à tout ket $|\psi\rangle$ fait correspondre linéairement le nombre complexe égal au produit scalaire $\langle \phi |, |\psi\rangle$.

Cette forme linéaire est un vecteur de l'espace dual et nous la noterons $\langle \phi |$. Utilisons alors la notation $\langle \phi | \psi \rangle$ pour désigner le nombre complexe égal au produit scalaire. On a donc, par définition, selon (3.2.3) :

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle |\phi\rangle, |\psi\rangle \rangle = \langle \phi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.2.5)$$

Écrivons les propriétés (2.1.9) à (2.1.12) du produit scalaire pour les vecteurs d'état, en utilisant la notation de Dirac. On obtient :

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* \quad (3.2.6)$$

$$\langle \phi | \psi + \eta \rangle = \langle \phi | \psi \rangle + \langle \phi | \eta \rangle \quad (3.2.7)$$

$$\langle \phi | \lambda \psi \rangle = \lambda \langle \phi | \psi \rangle \quad (3.2.8)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle > 0 \text{ si } |\phi\rangle \neq 0 \quad (3.2.9)$$

La propriété (2.1.14) du produit scalaire s'écrit :

$$\langle \lambda \phi | \psi \rangle = \lambda^* \langle \phi | \psi \rangle \quad (3.2.10)$$

Si $|\psi\rangle$ est un vecteur ket, alors $\lambda|\psi\rangle$ est également un ket qu'on peut noter $|\lambda\psi\rangle$, soit :

$$\lambda|\psi\rangle = |\lambda\psi\rangle \quad (3.2.11)$$

Au vecteur $|\lambda\psi\rangle$ correspond le vecteur bra $\langle \lambda\psi |$ mais la propriété (3.2.10) montre qu'on doit écrire :

$$\langle \lambda\psi | = \lambda^* \langle \psi | \quad (3.2.12)$$

3.2.3 Opérateurs linéaires

Toutes les définitions et propriétés des opérateurs linéaires ont été données, au cours du chapitre 2, pour des vecteurs quelconques et elles restent donc valables pour les vecteurs d'état ; seule la notation doit être adaptée en remplaçant \langle , \rangle par $\langle \ | \ \rangle$.

Un opérateur linéaire A qui agit sur un ket $|\psi\rangle$ donne un vecteur $A|\psi\rangle$ que nous noterons également $|A\psi\rangle$. On a donc les notations équivalentes :

$$A|\psi\rangle = |A\psi\rangle \quad (3.2.13)$$

Le produit scalaire des deux vecteurs $|\phi\rangle$ et $|A\psi\rangle$ s'écrit alors de deux manières équivalentes :

$$\langle \phi | A\psi \rangle = \langle \phi | A | \psi \rangle \quad (3.2.14)$$

Ainsi, la propriété (2.1.27) d'un opérateur hermitien A s'écrit :

$$\langle \phi | A | \psi \rangle = \langle A\phi | \psi \rangle = \langle \psi | A\phi \rangle^* = \langle \psi | A | \phi \rangle^* \quad (3.2.15)$$

► Notation de Dirac d'un opérateur

Considérons un vecteur bra $\langle \phi |$ et un vecteur ket $|\psi\rangle$. Nous allons voir qu'on peut donner une signification au symbole :

$$|\psi\rangle \langle \phi | \quad (3.2.16)$$

Pour cela utilisons formellement cette expression en l'appliquant à un vecteur ket $|\eta\rangle$; on obtient :

$$|\psi\rangle \langle \phi | \eta \rangle \quad (3.2.17)$$

Cette dernière expression fait apparaître le produit scalaire $\langle \phi | \eta \rangle$ qui est un nombre complexe, multiplié par le vecteur ket $|\psi\rangle$. Le symbole $|\psi\rangle \langle \phi |$ appliqué à un vecteur $|\eta\rangle$ nous donne ainsi un autre vecteur ; c'est donc un opérateur écrit en notation de Dirac.

► Observable

Soit A un opérateur hermitien et soit $\{|\varphi_j\rangle\}$ un système orthonormé de vecteurs propres de A , vérifiant la relation (2.3.18) et formant une base propre de A .

L'opérateur hermitien A est appelé une *observable* si ce système de vecteurs orthonormés forme une base de l'espace \mathcal{E} des vecteurs d'état.

Autrement dit, puisque \mathcal{E} est un espace de Hilbert, le système orthonormé $\{|\varphi_j\rangle\}$ est total et tout vecteur de l'espace \mathcal{E} peut être développé en série sur cette base.

3.2.4 Opérateurs de projection

a) Projecteur sur un vecteur

Considérons un vecteur $|\phi\rangle$ de norme unité, soit $\langle \phi | \phi \rangle = 1$. L'opérateur P_ϕ défini par :

$$P_\phi = |\phi\rangle \langle \phi | \quad (3.2.18)$$

appliqué à un vecteur d'état $|\psi\rangle$ quelconque, nous donne :

$$P_\phi|\psi\rangle = |\phi\rangle \langle\phi|\psi\rangle \quad (3.2.19)$$

On obtient un vecteur proportionnel à $|\phi\rangle$ dont le coefficient de proportionnalité $\langle\phi|\psi\rangle$ est le produit scalaire de $|\psi\rangle$ par $|\phi\rangle$. Or, pour deux vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} de norme unité de la géométrie classique, le produit scalaire $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ est égal au cosinus de leur angle. Par analogie avec de tels vecteurs classiques, on peut dire que le vecteur $P_\phi|\psi\rangle$ est la « projection orthogonale » de $|\psi\rangle$ sur le vecteur $|\phi\rangle$.

L'opérateur P_ϕ est l'opérateur de projection sur le vecteur $|\phi\rangle$ ou encore le *projecteur* sur $|\phi\rangle$. Une nouvelle application de P_ϕ sur le vecteur projeté doit redonner le même vecteur ; on doit donc avoir : $P_\phi^2 = P_\phi$; en effet :

$$P_\phi^2 = |\phi\rangle \langle\phi|\phi\rangle \langle\phi| = |\phi\rangle \langle\phi| = P_\phi \quad (3.2.20)$$

où l'on a utilisé le fait que $|\phi\rangle$ est un vecteur de norme unité.

b) Projecteur sur un sous-espace

Soient $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_p\rangle, p$ vecteurs formant un sous-espace \mathcal{E}_p de l'espace \mathcal{E} des vecteurs d'état. Montrons que l'opérateur P_p défini par :

$$P_p = \sum_{i=1}^p |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \quad (3.2.21)$$

est un opérateur de projection qui projette sur le sous-espace \mathcal{E}_p . En effet, pour tout ket $|\phi\rangle$ de \mathcal{E} , on a :

$$P_p|\phi\rangle = \sum_{i=1}^p |\psi_i\rangle \langle\psi_i|\phi\rangle \quad (3.2.22)$$

On obtient une combinaison linéaire des vecteurs $|\psi_i\rangle$ et le vecteur $P_p|\phi\rangle$ appartient donc à l'espace \mathcal{E}_p ; les kets $\langle\psi_i|\phi\rangle|\psi_i\rangle$ sont les projections de $|\phi\rangle$ sur les divers kets $|\psi_i\rangle$. L'opérateur P_p est donc bien un projecteur sur le sous-espace \mathcal{E}_p .

c) Relation de fermeture

Soient $\{|\psi_i\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{E} et $|\phi\rangle$ un vecteur quelconque de \mathcal{E} ; on a :

$$|\phi\rangle = \sum_j c_j |\psi_j\rangle \quad (3.2.23)$$

L'application de l'opérateur suivant :

$$P = \sum_{i=1}^{\infty} |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \quad (3.2.24)$$

au vecteur $|\phi\rangle$ nous donne, en remplaçant $|\phi\rangle$ par son développement et en utilisant le fait que les vecteurs sont orthonormés :

$$P|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \sum_j c_j |\psi_j\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle = |\phi\rangle \quad (3.2.25)$$

Le vecteur $|\phi\rangle$ étant quelconque, l'opérateur P est égal à l'unité, d'où :

$$\sum_{i=1}^{\infty} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \mathbb{1} \quad (3.2.26)$$

Cette dernière égalité est appelée *relation de fermeture*. Réciproquement, cette relation exprime que l'ensemble $\{|\psi_i\rangle\}$ forme une base de \mathcal{E} .

3.2.5 Réalisations

Ainsi que nous l'avons vu pour les fonctions d'onde, une réalisation est un mode de description d'un état quantique obtenu en choisissant une base, discrète ou continue. Des réalisations analogues existent pour les vecteurs d'état.

a) Réalisation- $|\varphi_n\rangle$

La réalisation- φ_n des fonctions d'onde de l'espace \mathcal{F} est une réalisation obtenue en choisissant une base $\{\varphi_n\}$ discrète. On peut faire correspondre à chacune des fonctions $\varphi_n(\mathbf{r})$ un vecteur d'état $|\varphi_n\rangle$, ce qui permet de définir une base de \mathcal{E}_r . Les composantes d'un ket quelconque $|\psi\rangle$ sont alors données par :

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

L'ensemble des composantes $\langle \varphi_n | \psi \rangle$ forme une réalisation du ket $|\psi\rangle$ et cette dernière est appelée la réalisation- $|\varphi_n\rangle$. Ces composantes sont évidemment identiques à celles de la réalisation- φ_n de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$.

b) Réalisation- $|\mathbf{p}\rangle$

La réalisation- \mathbf{p} des fonctions d'onde de l'espace \mathcal{F} est obtenue en introduisant la base formée des fonctions :

$$f_p(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (3.2.27)$$

Puisque toute fonction de \mathcal{F} peut être développée sur cette base, nous pouvons faire correspondre à chacun des éléments $f_p(\mathbf{r})$ un vecteur ket que nous noterons $|\mathbf{p}\rangle$. On définit ainsi une base de \mathcal{E}_r , notée $\{|\mathbf{p}\rangle\}$.

Le produit scalaire des vecteurs kets nous donne :

$$\langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \langle |\mathbf{p}\rangle, |\psi\rangle \rangle = \langle f_p, \psi \rangle = F(\mathbf{p}) \quad (3.2.28)$$

La transformée de Fourier $F(\mathbf{p})$ est donc donnée par :

$$F(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (3.2.29)$$

Nous pouvons donc interpréter la « fonction d'onde dans l'espace des impulsions », $F(\mathbf{p})$, comme la composante du ket $|\psi\rangle$ sur le vecteur de base $|\mathbf{p}\rangle$. Nous dirons que $F(\mathbf{p})$ est la réalisation- $|\mathbf{p}\rangle$ du vecteur d'état $|\psi\rangle$.

c) Réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$

La réalisation- \mathbf{r} des fonctions d'onde de l'espace \mathcal{F} s'obtient en introduisant une base formée des distributions de Dirac $\delta_{\mathbf{r}}$. Faisons correspondre à chaque distribution $\delta_{\mathbf{r}}$, un vecteur ket noté $|\mathbf{r}\rangle$. Nous définissons ainsi dans l'espace $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ des vecteurs formant une base de cet espace, notée $\{|\mathbf{r}\rangle\}$.

Le produit scalaire des vecteurs kets nous donne :

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle |\mathbf{r}\rangle, |\psi\rangle \rangle = \langle \delta_{\mathbf{r}}, \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) \quad (3.2.30)$$

La fonction d'onde, dans l'espace des coordonnées, s'écrit alors :

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (3.2.31)$$

Nous pouvons interpréter les nombres $\psi(\mathbf{r})$ comme étant les composantes du ket $|\psi\rangle$ sur le vecteur de base $|\mathbf{r}\rangle$. Nous dirons que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ constitue la réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$ du vecteur d'état $|\psi\rangle$.

d) Réalisation- $|\varphi_{\alpha}\rangle$

Aux fonctions d'onde $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ associées à un spectre continu de valeurs propres α , on fait correspondre les vecteurs d'état $|\varphi_{\alpha}\rangle$. Les composantes d'un ket quelconque $|\psi\rangle$ sont alors données par :

$$c_{\alpha} = \langle \varphi_{\alpha} | \psi \rangle = \langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}) \rangle$$

Les composantes c_{α} forment la réalisation- $|\varphi_{\alpha}\rangle$ du vecteur d'état $|\psi\rangle$.

Remarque : La réalisation particulière d'un vecteur est également appelée sa *représentation*. Ainsi on dira que $F(\mathbf{p})$ est la représentation- $|\mathbf{p}\rangle$ du vecteur $|\psi\rangle$. Cependant, le terme « représentation » est classiquement utilisé en mathématiques pour la représentation des groupes ; il semble donc préférable d'utiliser le terme « réalisation » pour qualifier un mode de description des états quantiques.

3.2.6 Opérateurs R et P

Nous allons définir des opérateurs qui agissent dans l'espace des vecteurs d'état, $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$. Ces opérateurs vont être obtenus en les faisant correspondre à ceux qui agissent sur les fonctions d'onde.

a) Opérateurs X, Y, Z

Soit $\psi'(\mathbf{r})$ une fonction d'onde telle que : $\psi'(\mathbf{r}) = x \psi(\mathbf{r})$. Par définition, X est l'opérateur qui, agissant sur le ket $|\psi\rangle$, donne le ket $|\psi'\rangle$, soit :

$$|\psi'\rangle = X |\psi\rangle \quad (3.2.32)$$

L'action de l'opérateur X coïncide donc, en réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$, avec la multiplication par x appliquée aux fonctions d'onde. Selon (3.2.31), on peut écrire : $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ et

$\psi'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$. La définition (3.2.32) est donc équivalente à la relation :

$$\langle \mathbf{r} | X | \psi \rangle = x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (3.2.33)$$

On définit de façon analogue les opérateurs Y et Z par les formules :

$$\langle \mathbf{r} | Y | \psi \rangle = y \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad ; \quad \langle \mathbf{r} | Z | \psi \rangle = z \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (3.2.34)$$

Le vecteur \mathbf{R} , encore appelé opérateur vectoriel, est alors défini comme le vecteur ayant pour composantes les opérateurs X , Y et Z .

b) Opérateurs composantes de l'impulsion

À la fonction $\psi(\mathbf{r})$, l'opérateur impulsion $-i\hbar \partial/\partial x$ fait correspondre la fonction :

$$\psi'(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.2.35)$$

Par définition, P_x est l'opérateur qui, agissant sur le ket $|\psi\rangle$, donne le ket $|\psi'\rangle$, soit :

$$|\psi'\rangle = P_x |\psi\rangle \quad (3.2.36)$$

L'action de l'opérateur P_x coïncide, en réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$, avec l'action de l'opérateur $-i\hbar \partial/\partial x$ appliqué aux fonctions d'onde. On a :

$$\langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = \langle \mathbf{r} | P_x | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (3.2.37)$$

On définit de façon analogue les opérateurs P_y et P_z par :

$$\langle \mathbf{r} | P_y | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad ; \quad \langle \mathbf{r} | P_z | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (3.2.38)$$

On démontre, au cours de l'exercice 3.1, que l'action de l'opérateur P_x , en réalisation- $|p_x\rangle$, sur un vecteur ket quelconque est égale à la multiplication par le nombre p_x , soit :

$$P_x |\psi\rangle = p_x |\psi\rangle \quad (3.2.39)$$

où p_x est la composante selon Ox de l'impulsion \mathbf{p} . On a donc :

$$\langle \mathbf{p} | P_x | \psi \rangle = p_x \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (3.2.40)$$

On a des relations analogues pour P_y et P_z , soit :

$$\langle \mathbf{p} | P_y | \psi \rangle = p_y \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad ; \quad \langle \mathbf{p} | P_z | \psi \rangle = p_z \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (3.2.41)$$

Le vecteur \mathbf{P} a pour composantes les opérateurs P_x , P_y et P_z .

c) Opérateurs hermitiens

Les opérateurs ainsi définis sur l'espace des vecteurs d'état possèdent des propriétés analogues à celles qui leur correspondent dans l'espace des fonctions d'onde.

En particulier, les opérateurs \mathbf{R} et \mathbf{P} sont hermitiens. Pour l'opérateur X , par exemple, on a, compte tenu de $x^* = x$:

$$\begin{aligned} \langle \psi | X | \phi \rangle &= \langle \psi(\mathbf{r}), x\phi(\mathbf{r}) \rangle = \langle \phi(\mathbf{r}), x\psi(\mathbf{r}) \rangle^* = \langle \phi | X | \psi \rangle^* \\ &= \langle X^\dagger \phi | \psi \rangle^* = \langle \psi | X^\dagger \phi \rangle \end{aligned} \quad (3.2.42)$$

On obtient : $X = X^\dagger$. Une démonstration identique peut être faite pour P_x en utilisant les fonctions d'onde $F(\mathbf{p})$.

3.3 SYSTÈME COMPLET D'OBSERVABLES QUI COMMUTENT

3.3.1 Observables qui commutent

a) Base de l'espace des vecteurs d'état

Théorème. Si deux observables commutent, elles possèdent un système de vecteurs propres communs formant une base de l'espace des vecteurs d'état.

Pour démontrer ce théorème, considérons les vecteurs propres $|\varphi_k^{(\beta)}\rangle$ formant une base propre de l'opérateur B ; ces vecteurs vérifient la relation (2.3.18). L'indice k caractérise la valeur propre associée b_k , et l'indice β , le degré de dégénérescence g_k : $\beta = 1, 2, \dots, g_k$.

Un vecteur propre $|\psi_a\rangle$ de A , associé à la valeur propre a , peut alors être décomposé sous la forme :

$$|\psi_a\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\beta=1}^{g_k} \langle \varphi_k^{(\beta)} | \psi_a \rangle |\varphi_k^{(\beta)}\rangle \quad (3.3.1)$$

Notons $|\phi_k(a)\rangle$ le vecteur suivant, relatif à une seule valeur propre b_k :

$$|\phi_k(a)\rangle = \sum_{\beta=1}^{g_k} \langle \varphi_k^{(\beta)} | \psi_a \rangle |\varphi_k^{(\beta)}\rangle \quad (3.3.2)$$

Notons que les vecteurs $|\phi_k(a)\rangle$ sont des vecteurs propres de B relatifs à la valeur propre b_k . Le développement de $|\psi_a\rangle$ s'écrit :

$$|\psi_a\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |\phi_k(a)\rangle \quad (3.3.3)$$

Montrons que les vecteurs $|\phi_k(a)\rangle$ sont également vecteurs propres de A . En effet, comme A et B commutent, on a :

$$B(A - a) |\phi_k(a)\rangle = (A - a)B |\phi_k(a)\rangle = b_k(A - a) |\phi_k(a)\rangle \quad (3.3.4)$$

Les vecteurs $(A - a) |\phi_k(a)\rangle$ sont donc des vecteurs propres de B ; les valeurs propres correspondantes b_k étant toutes distinctes, ces vecteurs sont linéairement indépendants. Cependant, on a également :

$$\sum_k (A - a) |\phi_k(a)\rangle = (A - a) |\psi_a\rangle = 0 \quad (3.3.5)$$

Comme $|\psi_a\rangle$ est donné par (3.3.3), l'égalité (3.3.5) n'est possible que si chacun des vecteurs $(A - a) |\phi_k(a)\rangle$ est nul, soit :

$$(A - a) |\phi_k(a)\rangle = 0 \quad (3.3.6)$$

En conséquence, les vecteurs $|\phi_k(a)\rangle$ sont aussi vecteurs propres de A . Les résultats précédents s'appliquent à tout vecteur propre $|\psi_n^{(\alpha)}\rangle$ de A associé à la valeur propre a_n , de dégénérescence g_n , avec $\alpha = 1, 2, \dots, g_n$. On a la décomposition :

$$|\psi_n^{(\alpha)}\rangle = \sum_k |\phi_k^{(\alpha)}(a_n)\rangle \quad (3.3.7)$$

où les vecteurs $|\phi_k^{(\alpha)}(a_n)\rangle$ sont des vecteurs propres communs à A et B . Il existe éventuellement plusieurs vecteurs $|\phi_k^{(\alpha)}(a_n)\rangle$, pour un même couple de valeurs propres (a_n, b_k) , qui peuvent ne pas être linéairement indépendants. Cependant, il est possible de construire une suite de vecteurs orthonormés $|\eta_k^{(\gamma)}(a_n)\rangle$ correspondant au même couple de valeurs propres et tels que les vecteurs $|\phi_k^{(\alpha)}(a_n)\rangle$ soient des combinaisons linéaires de ces vecteurs :

$$|\phi_k^{(\alpha)}(a_n)\rangle = \sum_{\gamma} c_{\alpha\gamma} |\eta_k^{(\gamma)}(a_n)\rangle \quad (3.3.8)$$

L'ensemble $\{|\eta_k^{(\gamma)}(a_n)\rangle\}$ constitue un système orthonormé de vecteurs communs à A et B . De plus, l'ensemble $\{|\eta_k^{(\gamma)}(a_n)\rangle\}$ est un système total car tout vecteur Ψ est développable en série des vecteurs $|\eta_k^{(\gamma)}(a_n)\rangle$. En effet, il suffit de développer Ψ sur la base $\{|\psi_n^{(\alpha)}\rangle\}$, puis de transformer chaque $|\psi_n^{(\alpha)}\rangle$ à l'aide de son développement (3.3.7) et enfin de substituer aux $|\phi_k^{(\alpha)}(a_n)\rangle$ leur développement (3.3.8). Le théorème se trouve ainsi démontré ; sa réciproque se démontre également.

Ce théorème s'étend à un nombre quelconque N d'observables qui commutent deux à deux. Par conséquent, si N observables commutent deux à deux, elles possèdent au moins un système orthonormé total de vecteurs propres communs et réciproquement.

b) Observables compatibles

Soient A et B deux observables qui commutent et soient a_j et b_k des valeurs propres respectives de A et B . Notons $|a_j, b_k, \alpha\rangle$ les vecteurs formant une base commune de l'espace des états ; l'indice α spécifie les différents vecteurs correspondant à un même couple a_j, b_k .

L'état $|a_j, b_k, \alpha\rangle$ étant associé à la valeur propre a_j de A , il existe au moins un état pour lequel une mesure de A permettra d'obtenir la valeur a_j . Pour ce même état,

une mesure de B permettra d'obtenir la valeur b_k . Si l'on effectue simultanément une mesure de A et B , on peut, dans ce cas, obtenir des valeurs parfaitement déterminées. Lorsqu'il en est ainsi, on dit que ces observables sont *compatibles*.

Lorsque deux observables ne commutent pas, elles ne pourront pas avoir de base commune et un état ne pourra pas être un vecteur propre simultanément de ces deux observables, sauf éventuellement pour quelques vecteurs particuliers. On dira que ces observables sont *incompatibles*.

3.3.2 Système complet d'observables qui commutent

La notion de *système complet d'observables qui commutent* — dont le sigle est noté « SCOC » — est importante en mécanique quantique car elle correspond à l'idée que, pour un système donné, on a trouvé un ensemble d'observables dont les valeurs et les vecteurs propres spécifient toutes les grandeurs expérimentales mesurables, pour une technique de mesure donnée.

Considérons une observable A agissant dans \mathcal{E} et une base propre de A . Lorsque aucune des valeurs propres de A n'est dégénérée, cette base propre est unique, en convenant évidemment de considérer comme identique des vecteurs qui ne diffèrent entre eux que par leur phase. On dit alors que l'observable A constitue, à elle seule, un SCOC.

Supposons à présent que l'observable A ait un spectre dont l'une au moins des valeurs propres soit dégénérée. Notons a cette valeur dégénérée et \mathcal{E}_a le sous-espace propre formé par les vecteurs propres associés à la valeur propre a . On peut choisir à l'intérieur de \mathcal{E}_a une base quelconque et la base propre de A n'est plus unique.

Soit alors B une autre observable qui commute avec A . On peut former une base orthonormée de vecteurs propres communs à A et B puisque nous en avons démontré l'existence. Si cette base est unique, c'est-à-dire si à chacun des couples de valeurs propres a_j, b_k , il correspond un seul vecteur de base de \mathcal{E} , on dit alors que les observables A et B forment un SCOC.

De manière générale, des observables A, B, \dots, M qui commutent deux à deux forment un SCOC si elles possèdent un système de base commun et un seul.

Remarquons que pour un système physique donné, on peut choisir plusieurs SCOC différents. En particulier, on peut ajouter d'autres observables qui commutent avec ceux d'un SCOC ; on obtient alors un autre SCOC. On utilisera généralement le nombre minimal d'observables permettant de former un SCOC.

3.3.3 Mesures expérimentales et SCOC

Les grandeurs physiques représentées par les observables d'un SCOC peuvent être toutes mesurées simultanément avec précision et forment un *système complet de grandeurs compatibles*. Le vecteur d'état du système est un vecteur propre des observables A, B, \dots, M , correspondant aux valeurs propres a, b, \dots, m , trouvées lors de l'opération de mesure. Comme il n'existe qu'un seul vecteur propre possédant

cette propriété, la donnée de ces mesures définit complètement le vecteur d'état du système physique.

En pratique, pour un système donné et certains résultats expérimentaux, le physicien doit trouver, à partir de diverses hypothèses, les observables nécessaires de telle sorte que les éléments matriciels des matrices de ces observables concordent avec les valeurs expérimentales de celles-ci.

La question de savoir en quoi consiste un SCOC *n'est donc pas purement mathématique*. Si une expérience fournit plus de valeurs qu'on peut en obtenir à l'aide d'un système donné d'opérateurs qui commutent, alors ce système n'est pas complet et on doit augmenter le nombre d'opérateurs qui commutent.

Pour un même système, selon les énergies en jeu, par exemple, il faudra éventuellement considérer des SCOC différents. Une augmentation de la précision des mesures peut également nécessiter des complications du modèle initial afin de rendre compte de la nouvelle structure d'un spectre, par exemple, ce qui entraînera l'élargissement du SCOC qui satisfaisait à des mesures de moindre précision.

3.4 POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Les résultats auxquels nous avons abouti au cours du chapitre 1, en utilisant le formalisme des fonctions d'onde, vont être énoncés sous forme de postulats en utilisant la notion de vecteur d'état.

3.4.1 Postulats fondamentaux

a) État d'un système

L'état quantique d'une particule peut être caractérisé par un vecteur d'état $|\psi\rangle$ de l'espace vectoriel \mathcal{E} . On postule qu'il en est de même pour tout système quantique.

Postulat I. À tout instant t , l'état d'un système quantique est décrit par un vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ appartenant à l'espace vectoriel \mathcal{E} des états quantiques.

b) Opérateur correspondant à une grandeur physique

Outre l'énergie des particules qui figure dans l'équation de Schrödinger, des grandeurs physiques comme l'impulsion, le moment cinétique, etc., peuvent être définies en mécanique quantique. Nous avons vu, par exemple, qu'à l'impulsion classique \mathbf{p} , on fait correspondre l'opérateur $-i\hbar \nabla$; à l'énergie, l'opérateur hamiltonien. Cette règle de correspondance se généralise.

Postulat II. À toute grandeur physique mesurable \mathcal{A} , on peut faire correspondre un opérateur A qui agit sur les vecteurs d'état de l'espace \mathcal{E} ; cet opérateur est une observable.

c) Mesure des grandeurs physiques

L'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ est une équation dont les énergies E sont les valeurs propres de l'opérateur H . De même, toutes les grandeurs physiques mesurables vont être des valeurs propres de l'opérateur correspondant. La mesure d'une grandeur physique étant nécessairement un nombre réel, l'opérateur correspondant doit être hermitien.

Postulat III. Les valeurs propres de l'observable A , correspondant à une grandeur physique \mathcal{A} , sont les seules valeurs mesurables.

d) Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger (1.1.15) :

$$H\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \partial\psi(\mathbf{r}, t)/\partial t \quad (3.4.1)$$

est écrite en réalisation- \mathbf{r} . Pour les vecteurs d'état, l'opérateur hamiltonien H sera construit en utilisant les opérateurs \mathbf{R} et \mathbf{P} agissant dans l'espace \mathcal{E} . Pour un système quantique quelconque, l'opérateur hamiltonien H sera obtenu à partir de l'expression de la fonction classique de Hamilton.

Postulat IV. L'opérateur hamiltonien H d'un système est l'observable associée à l'énergie totale de ce système. L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$H|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \quad (3.4.2)$$

3.4.2 Construction de l'opérateur hamiltonien

L'opérateur hamiltonien H d'un système sera construit à partir de la fonction de Hamilton dans laquelle figurent diverses grandeurs physiques de la mécanique classique relatives au système.

a) Observables décrivant des grandeurs physiques

Les grandeurs de la mécanique classique sont exprimées en fonction des vecteurs position \mathbf{r} et impulsion \mathbf{p} . Ces vecteurs seront remplacés par les observables \mathbf{R} et \mathbf{P} .

Par exemple, l'opérateur associé à l'énergie cinétique $\mathbf{p}^2/2m$ est obtenu en remplaçant \mathbf{p}^2 par l'observable $\mathbf{P}^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$. L'opérateur associé à l'énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ est simplement $V(\mathbf{R})$.

Il n'est cependant pas toujours possible de remplacer directement dans l'expression classique, les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{p} par les opérateurs correspondants. Par exemple, considérons une grandeur physique classique telle que le produit scalaire $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = xp_x + yp_y + zp_z = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = p_x x + p_y y + p_z z \quad (3.4.3)$$

Si le produit scalaire classique est commutatif, il n'en est pas de même des produits d'opérateurs $\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}$ et $\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}$; de plus, ces produits ne sont pas des opérateurs hermitiens. Pour avoir un opérateur hermitien, il faut former la combinaison suivante :

$$\frac{1}{2}(\mathbf{R} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}) \quad (3.4.4)$$

On dira que l'opérateur a été *symétrisé*. De manière générale, l'observable qui décrit une grandeur physique doit être convenablement symétrisée lorsque cette grandeur fait intervenir des produits d'opérateurs qui ne commutent pas entre eux.

b) Opérateur hamiltonien

Dans le cas d'une particule de masse m dans un potentiel scalaire, l'hamiltonien classique s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (3.4.5)$$

L'hamiltonien correspondant agissant dans l'espace des vecteurs d'état s'écrit :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \quad (3.4.6)$$

Pour un ensemble de particules, l'hamiltonien classique est la somme des hamiltoniens relatifs à chacune des particules. Il en sera alors de même pour l'hamiltonien H du système.

3.4.3 Probabilité d'obtention d'une valeur propre lors d'une mesure

a) Mesure de l'énergie

Considérons un système qui se trouve dans un état quelconque décrit par le vecteur $|\psi\rangle$ normé. Notons $|u_n\rangle$ les vecteurs propres orthonormés de l'hamiltonien du système, correspondant aux états stationnaires de celui-ci, associés aux valeurs propres E_n , non dégénérées. Le vecteur $|\psi\rangle$ peut s'écrire sur la base $\{|u_n\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \quad (3.4.7)$$

Dans un état stationnaire, l'énergie E_n du système est donnée par l'élément matriciel suivant de l'hamiltonien H :

$$E_n = \langle u_n | H | u_n \rangle \quad (3.4.8)$$

Cherchons à présent le sens physique qu'il faut attribuer à un élément du même type pour un système dans un état non stationnaire, c'est-à-dire :

$$W = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (3.4.9)$$

Substituant le développement (3.4.7) de ψ dans l'expression (3.4.9) et tenant compte de l'équation $H|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle$, on obtient :

$$W = \left\langle \sum_n c_n |u_n\rangle \middle| H \middle| \sum_j c_j |u_j\rangle \right\rangle = \sum_{n,j} c_n^* c_j E_j \langle u_n | u_j \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \quad (3.4.10)$$

Selon le postulat III, les seules valeurs mesurables sont les valeurs E_n . Or si l'on effectue un grand nombre N de mesures de l'énergie sur un système dans un état quelconque $|\psi\rangle$, on obtiendra un certain nombre de fois, n_j , la valeur E_j . Lorsque N devient très grand, le rapport n_j/N devient peu différent de la probabilité théorique $P(E_j)$ d'obtenir la valeur E_j lors d'une mesure, soit :

$$P(E_j) \simeq \frac{n_j}{N} \quad (3.4.11)$$

Or, la valeur moyenne, $\langle W_{\text{exp}} \rangle$, des valeurs obtenues à partir de ces N mesures est la somme des valeurs expérimentales divisée par N , soit en tenant compte de (3.4.11) :

$$\langle W_{\text{exp}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j n_j E_n \simeq \sum_j P(E_j) E_j \quad (3.4.12)$$

Comparant les expressions (3.4.10) et (3.4.12), on voit que W peut être interprété comme une valeur moyenne de l'énergie en considérant $|c_n|^2$ comme la probabilité d'obtenir pour résultat E_n lors d'une mesure. Cette interprétation est confortée par le fait que la somme des probabilités est bien égale à l'unité, puisqu'on a précisément, en utilisant la relation (3.4.7) :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (3.4.13)$$

$|\psi\rangle$ étant de norme unité.

b) Valeurs propres non dégénérées

L'interprétation précédente des quantités $|c_n|^2$ peut être étendue à toutes les observables. Considérons une observable A dont le spectre ne comporte que des valeurs propres a_n non dégénérées et soit $|u_n\rangle$ le vecteur propre normé associé à a_n . L'ensemble des vecteurs d'état $|u_n\rangle$ forme une base de l'espace \mathcal{E} et un vecteur $|\psi\rangle$ quelconque peut être développé sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \quad (3.4.14)$$

Comme on l'a fait pour l'énergie, on postule que $|c_n|^2$ représente la probabilité, notée $P(a_n)$, d'obtenir la valeur propre a_n comme résultat d'une mesure de la grandeur physique \mathcal{A} à laquelle correspond l'observable A .

Postulat V. Soit \mathcal{A} une grandeur physique d'un système quantique et A l'observable correspondante dont le spectre ne comporte que des valeurs propres non dégénérées a_n associées aux vecteurs propres orthonormés $|u_n\rangle$. Lorsqu'on mesure \mathcal{A} sur le système dans l'état quelconque $|\psi\rangle$ de norme unité, la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat de mesure a_n est donnée par :

$$P(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2 \quad (3.4.15)$$

c) Valeurs propres dégénérées

Dans le cas d'un spectre comportant des valeurs propres a_n dégénérées g_n fois, il correspond à chaque valeur propre g_n vecteurs propres orthonormés $|u_n^k\rangle$, avec $k = 1, 2, \dots, g_n$. Le vecteur d'état $|\psi\rangle$ peut être développé sur la base orthonormée $\{|u_n^k\rangle\}$ sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{k=1}^{g_n} c_n^k |u_n^k\rangle \quad (3.4.16)$$

Puisqu'on a g_n états $|u_n^k\rangle$ correspondant à la même valeur propre a_n , la probabilité d'obtenir a_n comme résultat d'une mesure doit être égale à la somme des probabilités relatives à chaque état $|u_n^k\rangle$, soit :

$$P(a_n) = \sum_{k=1}^{g_n} |c_n^k|^2 \quad (3.4.17)$$

Postulat VI. Soit \mathcal{A} une grandeur physique d'un système et A l'observable correspondante ; soit a_n une valeur propre de A dégénérée g_n fois et associée aux vecteurs propres orthonormés $|u_n^k\rangle$. Lorsqu'on mesure \mathcal{A} sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ de norme unité, la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat de mesure a_n est donnée par :

$$P(a_n) = \sum_{k=1}^{g_n} |\langle u_n^k | \psi \rangle|^2 \quad (3.4.18)$$

3.4.4 Valeurs moyennes d'une observable

Les postulats V et VI ont été obtenus en généralisant le raisonnement effectué sur la valeur moyenne de l'énergie donnée par (3.4.9). Réciproquement, partant des postulats V et VI, on doit retrouver, pour une observable quelconque A , une expression analogue à (3.4.9) pour la valeur moyenne de A .

Considérons un système quantique dans un état quelconque $|\psi\rangle$. La valeur moyenne, notée $\langle A \rangle_\psi$, d'une observable A est donnée par :

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_n P(a_n) a_n \quad (3.4.19)$$

En reportant dans cette dernière relation l'expression de $P(a_n)$ donnée par (3.4.18), on obtient :

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_n \sum_{k=1}^{g_n} |\langle u_n^k | \psi \rangle|^2 a_n = \sum_n \sum_{k=1}^{g_n} \langle \psi | a_n u_n^k \rangle \langle u_n^k | \psi \rangle \quad (3.4.20)$$

Puisqu'on a : $A |u_n^k\rangle = a_n |u_n^k\rangle$, la relation précédente devient :

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_n \sum_{k=1}^{g_n} \langle \psi | A u_n^k \rangle \langle u_n^k | \psi \rangle = \langle \psi | A \left(\sum_n \sum_{k=1}^{g_n} |u_n^k\rangle \langle u_n^k| \right) | \psi \rangle \quad (3.4.21)$$

La base $\{|u_n^k\rangle\}$ étant orthonormée, le terme entre parenthèses dans la relation qui précède est égal à l'opérateur unité donné par (3.2.26). On obtient alors :

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (3.4.22)$$

Lorsqu'un système se trouve dans un état quelconque $|\psi\rangle$ de norme unité, la valeur moyenne de l'observable A est donnée par (3.4.22). Cette expression étant une conséquence du postulat V, on peut évidemment poser comme postulat l'expression de la valeur moyenne (3.4.22) et en déduire l'expression des probabilités données par (3.4.18).

3.5 PROPRIÉTÉS DES OBSERVABLES

3.5.1 Évolution de la valeur moyenne d'une observable

Considérons un système dans un état $|\psi(t)\rangle$, dont la norme est unité à l'instant $t = 0$, c'est-à-dire :

$$\langle \psi(0) | \psi(0) \rangle = 1 \quad (3.5.1)$$

et soit $A(t)$ une observable associée à une grandeur physique $\mathcal{A}(t)$, soit :

$$\mathcal{A}(t) \rightarrow A(t) \quad (3.5.2)$$

Supposons que la valeur moyenne $\langle A \rangle$ dépende du temps, ce qu'on note $\langle A \rangle(t)$; on a :

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | A(t) | \psi(t) \rangle \quad (3.5.3)$$

Cette valeur moyenne dépend du temps parce que le vecteur $|\psi(t)\rangle$ en dépend mais aussi éventuellement l'opérateur $A(t)$. Dérivons l'expression (3.5.3) par rapport à t ; il vient :

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle(t) = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) | A | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | A | \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right) \quad (3.5.4)$$

Transformons cette dernière équation, d'une part en utilisant la dérivée de $|\psi\rangle$ donnée par l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d}{dt} | \psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} H | \psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} | H \psi \rangle \quad (3.5.5)$$

d'autre part en calculant la dérivée de $\langle \psi |$. Pour cela, remarquons que l'opérateur H est hermitien ; il vient, en utilisant (3.5.5) et (3.2.12) :

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | = \frac{i}{\hbar} \langle \psi H | = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | H^\dagger = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | H \quad (3.5.6)$$

Compte tenu de (3.5.6), l'expression (3.5.4) donne pour $A = \mathbb{1}$:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | H | \psi(t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | H | \psi(t) \rangle = 0 \quad (3.5.7)$$

On en déduit que la norme de l'état du système reste indépendante du temps. Cela signifie que, lorsqu'à l'instant zéro le vecteur d'état $|\psi\rangle$ du système est normalisé à

l'unité, son état $|\psi(t)\rangle$ conserve à tout instant sa norme, justifiant ainsi la conservation de la probabilité de présence.

L'équation (3.5.4) s'écrit alors, compte tenu de (3.5.5) et (3.5.6) :

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle(t) = -\frac{i}{\hbar}\langle \psi | AH - HA | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle \quad (3.5.8)$$

Les termes de droite de cette dernière équation font apparaître les valeurs moyennes des opérateurs $[A, H]$ et $\partial A/\partial t$, d'où :

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle(t) = -\frac{i}{\hbar}\langle [A(t), H] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (3.5.9)$$

3.5.2 Constante du mouvement

Si A ne dépend pas explicitement du temps, alors $\langle \partial A/\partial t \rangle$ est nul. La dérivée de la valeur moyenne donnée par (3.5.9) montre que la dérivée totale de $\langle A \rangle$ se réduit alors à :

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle(t) = -\frac{i}{\hbar}\langle [A, H] \rangle \quad (3.5.10)$$

Les grandeurs physiques pour lesquelles on a simultanément :

$$\left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle = 0 \quad ; \quad \langle [A, H] \rangle = 0 \quad (3.5.11)$$

donnent pour expression de (3.5.9) :

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle(t) = 0 \quad (3.5.12)$$

Dans ce cas, quel que soit l'état $|\psi\rangle$ du système, la valeur moyenne de A dans cet état n'évolue pas au cours du temps. Lorsqu'il en est ainsi, on dit que l'observable A est une *constante du mouvement*.

En particulier, si le système est conservatif H ne dépend pas de t , et l'hamiltonien H est lui-même une constante du mouvement.

3.5.3 Théorème d'Ehrenfest

Appliquons la formule (3.5.9) aux observables \mathbf{R} et \mathbf{P} pour un système formé d'une particule de masse m , plongée dans un potentiel scalaire $V(\mathbf{R})$. On a :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{R}) \quad (3.5.13)$$

L'observable \mathbf{R} ne dépendant pas du temps et puisque $[\mathbf{R}, \mathbf{P}^2] = 2i\hbar\mathbf{P}$,

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{R} \rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle [\mathbf{R}, H] \rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle [\mathbf{R}, \frac{\mathbf{P}^2}{2m}] \rangle = \frac{1}{m}\langle \mathbf{P} \rangle \quad (3.5.14)$$

De même, l'observable $\mathbf{P} = -i\hbar\nabla$ ne dépend pas du temps et l'on a :

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{P} \rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle [\mathbf{P}, H] \rangle = -\frac{i}{\hbar}\langle [\mathbf{P}, V(\mathbf{R})] \rangle = -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.5.15)$$

Les équations (3.5.14) et (3.5.15) constituent le *théorème d'Ehrenfest*.

► Passage de la mécanique quantique à la mécanique classique

Les équations d'Ehrenfest ont une forme qui rappelle les équations classiques de Hamilton-Jacobi pour une particule :

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r} = \frac{1}{m}\mathbf{p} \quad ; \quad \frac{d}{dt}\mathbf{p} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (3.5.16)$$

qui, dans ce cas simple, permettent d'obtenir l'équation de Newton :

$$m\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (3.5.17)$$

Le théorème d'Ehrenfest va permettre de faire le rapprochement entre les mécaniques quantique et classique. Pour cela, considérons un paquet d'ondes représentant l'onde associée au corpuscule. Appelons centre du paquet d'ondes, à l'instant t , le point de coordonnées $\langle \mathbf{R} \rangle(t)$. L'ensemble de ces points, au cours du temps, constitue la trajectoire suivie par le centre du paquet d'ondes, analogue à la trajectoire de la particule. Le mouvement de ce centre vérifie-t-il les équations de la mécanique classique ? Compte tenu des relations (3.5.14) et (3.5.15), on a :

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle \mathbf{R} \rangle = -\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.5.18)$$

Or la force classique est égale à $\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r})$ et, en général :

$$\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle \neq \nabla V(\mathbf{r}) \quad (3.5.19)$$

En conséquence, on n'a pas, en toute rigueur $m(d^2/dt^2)\langle \mathbf{R} \rangle$ égal à \mathbf{F} . Cependant, $\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle$ devient pratiquement identique à $\nabla V(\mathbf{r})$ pour des paquets d'ondes très localisés. En effet :

$$\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle = \langle \psi | \nabla V(\mathbf{r}) | \psi \rangle \quad (3.5.20)$$

Or, si le paquet d'ondes est très localisé au voisinage de $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ ne prend de valeurs notables que dans un domaine très petit où $\nabla V(\mathbf{r})$ varie très peu. On peut donc le considérer comme constant dans ce domaine, d'où :

$$\langle \nabla V(\mathbf{r}) \rangle \simeq [\nabla V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0} \langle \psi | \psi \rangle = [\nabla V(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0} \quad (3.5.21)$$

La valeur moyenne est alors égale au gradient de $V(\mathbf{r})$, donc à la force \mathbf{F} classique. On peut donc dire que la mécanique quantique rejoint la mécanique classique lorsque l'on considère certaines conditions limites.

3.5.4 Courant de probabilité

L'équation de Schrödinger d'une particule de masse m dans un potentiel $V(\mathbf{r})$, s'écrit en réalisation- \mathbf{r} :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.5.22)$$

Prenant le complexe conjugué des termes de cette équation, il vient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V\right) \psi^*(\mathbf{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}, t) \quad (3.5.23)$$

Multipliant les termes de (3.5.22) par ψ^* et ceux de (3.5.23) par ψ , puis retranchant les deux équations ainsi obtenues, il vient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi = \frac{\hbar^2}{2m} (\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi) \quad (3.5.24)$$

Utilisant l'identité $(\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi) = \text{div}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$, l'équation (3.5.24) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 + \frac{i\hbar}{2m} \text{div}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = 0 \quad (3.5.25)$$

Si $\psi(\mathbf{r}, t)$ est de norme unité, la quantité $|\psi|^2$ est la densité de probabilité de présence. Posons :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi|^2 \quad ; \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = \text{Re} \left(\psi^* \frac{\mathbf{P}}{m} \psi \right) \quad (3.5.26)$$

L'équation (3.5.25) s'écrit avec ces notations :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.5.27)$$

Sous cette forme, l'équation (3.5.27) est identique à l'équation classique de continuité dans un fluide de masse volumique $\rho(\mathbf{r}, t)$ et de vecteur densité de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. On peut alors interpréter la fonction $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ comme la densité volumique d'un « fluide de probabilité » dont la conservation locale est donnée par l'équation (3.5.27). Le vecteur $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ est appelé la densité du *courant de probabilité*.

3.5.5 Écart quadratique moyen

Lorsqu'on a une dispersion statistique de données expérimentales x_j , on mesure cette dispersion par l'*écart quadratique moyen* σ , défini par :

$$\sigma = \sqrt{\langle (x_j - \langle x \rangle)^2 \rangle} \quad (3.5.28)$$

où $\langle x \rangle$ est la valeur moyenne des grandeurs x_j .

Considérons un système quantique dans l'état $|\psi\rangle$, dont on mesure les valeurs propres d'un opérateur A . L'opérateur qui va décrire l'écart par rapport à la moyenne, écart qu'on note δA , est l'opérateur défini par :

$$\delta A = A - \langle A \rangle = A - \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (3.5.29)$$

Le carré de l'opérateur δA est donné par : $(\delta A)^2 = (A - \langle A \rangle)^2$. La valeur moyenne de $(\delta A)^2$ s'obtient par :

$$\langle (\delta A)^2 \rangle = \langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 | \psi \rangle \quad (3.5.30)$$

L'écart quadratique moyen, que nous noterons ΔA , est alors défini par :

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\delta A)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 | \psi \rangle} \quad (3.5.31)$$

Une application importante de cette dernière formule est celle où l'on considère les observables X et P_x . On démontre, à titre d'exercice, que le produit des écarts quadratiques moyens $\Delta X \Delta P_x$ est tel que :

$$\Delta X \Delta P_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.5.32)$$

On obtient naturellement des expressions analogues pour Y, P_y et Z, P_z . Ce sont les trois inégalités de Heisenberg.

EXERCICES

Exercice 3.1. Opérateur impulsion P_x en réalisation- $|p_x\rangle$

1. On se propose de déterminer l'action de l'opérateur P_x en réalisation- p_x sur les fonctions d'onde. Écrire l'expression de la valeur moyenne de P_x en réalisation- x et en réalisation- p_x .
2. Calculer la valeur moyenne $\langle P_x \rangle$ en réalisation- x , en remplaçant la fonction $\psi(x)$ par sa transformée de Fourier.
3. Par comparaison entre les valeurs moyennes dans les deux réalisations, en déduire l'expression de l'opérateur P_x en réalisation- p_x .
4. Déterminer l'action de l'opérateur P_x agissant sur les vecteurs d'état, en réalisation- $|p_x\rangle$.

Solution.

1. La valeur moyenne de l'opérateur P_x est donnée en réalisation- x , par :

$$\langle P_x \rangle = \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx \quad (1)$$

Notons $F(p_x)$ la transformée de Fourier de $\psi(x)$; l'opérateur P_x en réalisation- p_x doit donner une valeur moyenne égale à (1), soit :

$$\langle P_x \rangle = \int F^*(p_x) p_x F(p_x) dp_x \quad (2)$$

2. Remplaçant $\psi(x)$ par sa transformée de Fourier, il vient :

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} &= -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \frac{\partial}{\partial x} F(p_x) e^{ip_x x/\hbar} dp_x \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int p_x F(p_x) e^{ip_x x/\hbar} dp_x \end{aligned} \quad (3)$$

En reportant le dernier terme de (3) dans l'intégrale (1), il vient :

$$\int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \iint p_x \psi^*(x) F(p_x) e^{ip_x x/\hbar} dp_x dx \quad (4)$$

3. Les termes dans l'intégrale double font apparaître la conjuguée de la transformée de Fourier de $\psi(x)$, d'où :

$$\int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx = \int F^*(p_x) p_x F(p_x) dp_x \quad (5)$$

Comparant cette dernière expression avec la valeur moyenne (2), on voit que l'opérateur impulsion P_x se réduit, dans la réalisation- p_x , à la multiplication par p_x .

4. À la fonction d'onde $p_x \psi = P_x \psi$, on associe le vecteur d'état $p_x |\psi\rangle$. L'action de l'opérateur P_x , en réalisation- $|p_x\rangle$, sur les kets $|\psi\rangle$ est donc également une multiplication par p_x , soit $P_x |\psi\rangle = p_x |\psi\rangle$.

Exercice 3.2. Opérateur X en réalisation- $|p_x\rangle$

■ Déterminer l'action de l'opérateur X en réalisation- $|p_x\rangle$.

Solution.

Le principe du calcul est analogue à celui effectué pour l'opérateur P_x au cours de l'exercice 3.1. La valeur moyenne de X s'écrit, en réalisation- x :

$$\langle X \rangle = \int \psi^* x \psi dx \quad (1)$$

Le calcul de $x\psi(x)$ s'écrit en remplaçant $\psi(x)$ par sa transformée de Fourier et en intégrant par parties :

$$x\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int x F(p_x) e^{ip_x x/\hbar} dp_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int i\hbar e^{ip_x x/\hbar} \frac{\partial F(p_x)}{\partial p_x} dp_x \quad (2)$$

On trouve que l'action de l'opérateur X en réalisation- $|p_x\rangle$ sur les vecteurs d'état coïncide avec celle de l'opérateur $i\hbar(\partial/\partial p_x)$ appliqué aux fonctions $F(p_x)$.

Exercice 3.3. Inégalité position-impulsion de Heisenberg

Soit $|\phi\rangle$ un ket tel que : $|\phi\rangle = (X + i\lambda P_x)|\psi\rangle$, où λ est un paramètre réel.

1. Calculer le carré de la norme de $|\phi\rangle$. En déduire que $\langle X^2 \rangle \langle P_x^2 \rangle \geq \hbar^2/4$.

2. Soient :

$$P'_x = P_x - \langle P_x \rangle \quad ; \quad X' = X - \langle X \rangle \quad (1)$$

Calculer la valeur minimale du produit des écarts quadratiques moyens des opérateurs X et P_x .

Solution.

1. Le carré de la norme $\langle \phi|\phi \rangle$ nous donne avec $|\phi\rangle = (X + i\lambda P_x)|\psi\rangle$:

$$\langle \phi|\phi \rangle = \langle \psi|(X - i\lambda P_x)(X + i\lambda P_x)|\psi \rangle = \langle X^2 \rangle + i\lambda \langle [X, P_x] \rangle + \lambda^2 \langle P_x^2 \rangle \quad (2)$$

Le commutateur $[X, P_x]$ est égal à $i\hbar$ et le produit scalaire $\langle \phi | \phi \rangle$ est positif ou nul, d'où :

$$\langle X^2 \rangle - \lambda \hbar + \lambda^2 \langle P_x^2 \rangle \geq 0 \quad (3)$$

On obtient un trinôme du deuxième degré en λ qui est toujours positif ou nul. Il en résulte que ce trinôme possède ou bien deux racines complexes conjuguées, ou bien une racine réelle double. Par suite, le discriminant du trinôme est négatif ou nul :

$$\hbar^2 - 4\langle X^2 \rangle \langle P_x^2 \rangle \leq 0 \quad (4)$$

d'où :

$$\langle X^2 \rangle \langle P_x^2 \rangle \geq \hbar^2 / 4 \quad (5)$$

2. Les opérateurs P'_x et X' vérifient le commutateur : $[X', P'_x] = i\hbar$. Les résultats (2) à (5) sont donc identiques pour ces opérateurs et l'on a :

$$\langle X'^2 \rangle \langle P_x'^2 \rangle \geq \hbar^2 / 4 \quad (6)$$

Les définitions de X' et P'_x montrent qu'on a les écarts quadratiques moyens suivants :

$$\Delta X = \sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle X'^2 \rangle} \quad ; \quad \Delta P_x = \sqrt{\langle (P_x - \langle P_x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle P_x'^2 \rangle} \quad (7)$$

Les relations (6) et (7) donnent :

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \hbar / 2 \quad (8)$$

Le produit des écarts moyens quadratiques ne peut être inférieur à $\hbar/2$. C'est l'inégalité de Heisenberg ; elle se généralise pour tous les opérateurs A et B tels que $[A, B] = i\hbar$.

Exercice 3.4. Vecteurs propres communs à deux opérateurs qui commutent

Deux opérateurs A et B ont pour matrices représentatives sur une base canonique $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle$ de l'espace vectoriel \mathcal{E}_3 :

$$A = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & -a & 0 \\ 0 & 0 & -a \end{bmatrix} \quad ; \quad B = \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

où a et b sont des constantes réelles.

1. Calculer le commutateur $[A, B]$. Les opérateurs A et B sont-ils hermitiens ?
2. Calculer les valeurs et vecteurs propres de A et B .
3. Déterminer une base de \mathcal{E}_3 formée de vecteurs propres communs à A et B .

Solution.

1. On obtient : $[A, B] = 0$; les opérateurs A et B commutent. Les éléments matriciels a_{jk} de la matrice A vérifient la relation (2.3.13) : $a_{jk} = a_{kj}^*$; la matrice A est donc hermitienne et il en est de même pour B . Les opérateurs A et B sont donc hermitiens.

2. L'équation caractéristique de A s'écrit :

$$(a - \lambda)(a + \lambda)^2 = 0 \quad (2)$$

La valeur propre a est simple et $-a$ est double. Les vecteurs propres de A ont pour composantes :

$$- \text{ pour la valeur propre } a : \quad |\phi_a\rangle = (\alpha, 0, 0) \quad (3)$$

$$- \text{ pour la valeur propre } -a : \quad |\phi_{-a}\rangle = (0, \beta, \gamma) \quad ; \quad |\phi'_{-a}\rangle = (0, \beta', \gamma') \quad (4)$$

On vérifie aisément $\langle \phi_a | \phi_{-a} \rangle = \langle \phi_a | \phi'_{-a} \rangle = 0$.

Les valeurs propres de B sont égales à b et $-b$. La valeur b est double et $-b$ est simple. Les vecteurs propres de B ont pour composantes :

$$- \text{ pour la valeur propre } b : \quad |\phi_b\rangle = (\lambda, \mu, \mu) \quad ; \quad |\phi'_b\rangle = (\lambda', \mu', \mu') \quad (5)$$

$$- \text{ pour la valeur propre } -b : \quad |\phi_{-b}\rangle = (0, \nu, -\nu) \quad (6)$$

On vérifie également $\langle \phi_b | \phi_{-b} \rangle = \langle \phi'_b | \phi_{-b} \rangle = 0$.

3. Les seules valeurs des constantes $\alpha, \beta, \beta', \gamma, \gamma', \lambda, \lambda', \mu, \mu', \nu$ permettant de spécifier trois vecteurs propres de A , dont la forme générale est donnée par les expressions (3) et (4), identiques à trois vecteurs propres de B et figurant dans les relations (5) et (6), sont :

$$\beta = \nu ; \gamma = -\nu ; \beta' = \gamma' = \mu' ; \lambda = \alpha ; \mu = 0 ; \lambda' = 0 \quad (7)$$

Puisque les vecteurs résultants doivent être normés à l'unité, on en déduit : $\alpha = \lambda = 1 ; \nu = 1/\sqrt{2} ; \mu' = 1/\sqrt{2}$. Il vient :

$$\begin{aligned} |\phi_a\rangle &= |\phi_b\rangle = (1, 0, 0) \\ |\phi_{-a}\rangle &= |\phi_{-b}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 1, -1) \\ |\phi'_{-a}\rangle &= |\phi'_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 1, 1) \end{aligned} \quad (8)$$

Par hypothèse la base initiale $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle$ est une base canonique, c'est-à-dire de la forme :

$$|\psi_1\rangle = (1, 0, 0) \quad ; \quad |\psi_2\rangle = (0, 1, 0) \quad ; \quad |\psi_3\rangle = (0, 0, 1) \quad (9)$$

La nouvelle base orthonormée constituée de vecteurs propres communs aux matrices A et B est alors :

$$|\Psi_1\rangle = |\psi_1\rangle \quad ; \quad |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_2\rangle + |\psi_3\rangle) \quad ; \quad |\Psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_2\rangle - |\psi_3\rangle) \quad (10)$$

Chapitre 4

Oscillateur harmonique

4.1 APPROXIMATION HARMONIQUE

4.1.1 L'oscillateur harmonique en physique

L'exemple le plus classique d'un oscillateur harmonique est celui d'une masse m qui se déplace le long d'une droite Ox , sous l'action d'une force de rappel $\mathbf{F} = -k\mathbf{x}$, au voisinage d'une position d'équilibre stable qu'on peut prendre comme origine. Cette masse a pour énergie potentielle :

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (4.1.1)$$

De très nombreux systèmes physiques peuvent être assimilés, en première approximation, à de tels oscillateurs harmoniques dits linéaires. C'est le cas, par exemple, des atomes ou des ions d'un cristal qui peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Les vibrations des atomes d'une molécule diatomique peuvent aussi être modélisées, en première approximation, par un oscillateur harmonique à une dimension.

L'oscillateur harmonique joue également un rôle important dans la description d'un ensemble de bosons — particules qu'on définit au cours du chapitre 12 — se trouvant tous dans le même état quantique. D'autre part, on démontre que le champ électromagnétique est formellement équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants : c'est la base de la théorie de la quantification du champ. Le modèle de l'oscillateur harmonique est donc très important en mécanique quantique.

► Petites oscillations

De manière générale, considérons un potentiel $V(x)$ qui présente un minimum en un point qu'on prend pour origine des déplacements. Le développement de $V(x)$ en série

de Taylor au voisinage de $x = 0$ se réduit, au second ordre, à :

$$V(x) = V(0) + \frac{x^2}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x=0} + \dots = V(0) + \frac{k}{2} x^2 + \dots \quad (4.1.2)$$

puisque $(dV/dx)_{x=0} = 0$. La force qui dérive du potentiel est donnée, dans l'approximation harmonique, par :

$$F(x) = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad (4.1.3)$$

Comme $V(x)$ possède un minimum en $x = 0$, le coefficient k est positif. Par suite, x et $F(x)$ sont de signe contraire et la force est toujours dirigée vers le point d'équilibre, ce qui correspond à une position d'équilibre stable.

Lorsque les déplacements autour du point d'équilibre sont suffisamment petits, on peut négliger les termes d'ordre supérieur à deux dans le développement (4.1.2). Le potentiel $V(x)$ peut être considéré comme nul au point d'équilibre. On obtient alors un potentiel correspondant à celui d'un oscillateur harmonique donné par (4.1.1).

4.1.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger des états stationnaires d'un oscillateur harmonique à une dimension s'écrit, en réalisation $-x$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (4.1.4)$$

où m est la masse de la particule oscillante. C'est une équation aux valeurs propres où l'hamiltonien H a pour expression en réalisation $-x$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \quad (4.1.5)$$

Le problème consiste à déterminer les valeurs propres et fonctions propres de H . À partir de considérations générales, on peut prévoir quelques propriétés des solutions cherchées :

- La particule oscillante devant rester au voisinage de son point d'équilibre, on a des états liés et, par conséquent, un spectre discret de valeurs propres. Celles-ci ne sont pas dégénérées car le système n'a qu'un seul degré de liberté.

- L'énergie potentielle étant positive ou nulle en tout point où se trouve la particule, les valeurs propres ne peuvent être que positives. En effet, la valeur $E = 0$ est exclue par suite de l'inégalité de Heisenberg : $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$; si l'énergie nulle était autorisée, la particule serait immobile au fond du puits de potentiel, et, par conséquent sa position et son impulsion seraient bien déterminées, ce qui est contraire à l'inégalité de Heisenberg.

- L'énergie potentielle étant paire : $V(x) = V(-x)$, les fonctions d'onde ont une parité définie : elles sont paires ou impaires, car les valeurs propres ne sont pas dégénérées.

4.2 NIVEAUX D'ÉNERGIE

4.2.1 Opérateurs

Nous allons chercher les valeurs propres de l'hamiltonien H en utilisant le formalisme des vecteurs d'état. L'opérateur H agissant sur les vecteurs d'état s'obtient en remplaçant x et p_x par les observables X et P_x , d'où :

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k X^2 \quad (4.2.1)$$

Afin de simplifier l'expression de H , posons : $\omega = \sqrt{k/m}$ où ω est la pulsation des oscillations sinusoïdales. D'autre part, introduisons les opérateurs sans dimension suivants :

$$Q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X; \quad P = \frac{P_x}{\sqrt{m\hbar\omega}}; \quad H_1 = \frac{H}{\hbar\omega} \quad (4.2.2)$$

Avec ces notations, l'équation de Schrödinger $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ s'écrit :

$$H_1|\psi\rangle = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2)|\psi\rangle = \frac{E}{\hbar\omega}|\psi\rangle \quad (4.2.3)$$

On obtient une équation qui est sans dimension. La recherche du spectre de H conduit à définir deux nouveaux opérateurs qui facilitent cette recherche, soit :

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP); \quad A^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP) \quad (4.2.4)$$

Remarquons que A n'est pas un opérateur hermitien puisqu'il est différent de son adjoint A^\dagger . Les opérateurs A et A^\dagger sont classiquement notés par des lettres minuscules, a et a^\dagger , mais nous conserverons ici notre convention de notation des opérateurs par des majuscules. Effectuons le calcul du produit $A^\dagger A$; on obtient, compte tenu de $[Q, P] = i$:

$$A^\dagger A = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2) + \frac{i}{2}[Q, P] = H_1 - \frac{1}{2}\mathbb{I} \quad (4.2.5)$$

Définissons l'opérateur N par : $N = A^\dagger A$; cet opérateur est hermitien puisqu'on a : $N^\dagger = (A^\dagger A)^\dagger = A^\dagger A = N$. L'équation (4.2.5) nous donne :

$$H_1 = N + \frac{1}{2}\mathbb{I} \quad (4.2.6)$$

L'hamiltonien H_1 est, à une constante additive près, identique à N . Par suite, ses vecteurs propres sont les mêmes que ceux de N et ses valeurs propres s'obtiendront à partir de celles de N en ajoutant $1/2$. Nous allons donc chercher le spectre et les vecteurs propres de N .

4.2.2 Vecteurs propres de N

Puisque le spectre de H est discret, désignons par ν les valeurs propres de N et notons $|\nu\rangle$ ses vecteurs propres orthonormés ; on a ainsi :

$$N|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle \quad (4.2.7)$$

Pour déterminer explicitement les valeurs propres ν , nous allons d'abord étudier l'action de l'opérateur A sur un vecteur propre de N . Pour cela, calculons le commutateur $[A, A^\dagger]$ qui nous donne, compte tenu de $[Q, P] = i$:

$$[A, A^\dagger] = \mathbb{I} \quad (4.2.8)$$

Cette dernière relation nous permet d'obtenir aisément les commutateurs suivants :

$$[N, A^\dagger] = A^\dagger ; \quad [N, A] = -A \quad (4.2.9)$$

Montrons que les valeurs propres ν sont positives ou nulles. En effet :

$$\langle \nu | N | \nu \rangle = \langle \nu | A^\dagger A | \nu \rangle = \langle A \nu | A \nu \rangle \quad (4.2.10)$$

D'autre part, on a : $\langle \nu | N | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle = \nu$, d'où :

$$\nu = \langle A \nu | A \nu \rangle = \|A|\nu\rangle\|^2 \geq 0 \quad (4.2.11)$$

a) Action de A sur les vecteurs propres de N

Montrons que le vecteur $A|\nu\rangle$ est un vecteur propre de N pour la valeur propre $(\nu - 1)$. Selon (4.2.9), on a :

$$[N, A]|\nu\rangle = NA|\nu\rangle - AN|\nu\rangle = -A|\nu\rangle \quad (4.2.12)$$

Puisque $|\nu\rangle$ est vecteur propre de N , l'équation (4.2.12) nous donne :

$$NA|\nu\rangle = (\nu - 1)A|\nu\rangle \quad (4.2.13)$$

Cette dernière relation montre que $A|\nu\rangle$ est vecteur propre de N pour la valeur propre $(\nu - 1)$. Notons $|\nu - 1\rangle$ le vecteur propre de N relatif à la valeur propre $(\nu - 1)$. Puisque les valeurs propres de H_1 , donc de N , ne sont pas dégénérées, le vecteur $A|\nu\rangle$ est proportionnel à $|\nu - 1\rangle$, soit :

$$A|\nu\rangle = \alpha|\nu - 1\rangle \quad (4.2.14)$$

On obtient pour le produit scalaire suivant :

$$\langle \nu | A^\dagger A | \nu \rangle = \langle \nu | N | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle = \alpha \alpha^* \langle \nu - 1 | \nu - 1 \rangle \quad (4.2.15)$$

Les vecteurs $|\nu\rangle$ étant tous normalisés, on obtient : $\alpha \alpha^* = |\alpha|^2 = \nu$, d'où :

$$|\alpha| = \sqrt{\nu} \quad (4.2.16)$$

Puisque les vecteurs d'état sont définis à un facteur de phase près, on peut choisir ce facteur de sorte que α soit réel, d'où :

$$A|\nu\rangle = \sqrt{\nu}|\nu - 1\rangle \quad (4.2.17)$$

Des vecteurs propres successifs de N peuvent alors être obtenus en appliquant plusieurs fois l'opérateur A sur un vecteur $|\nu\rangle$. À chaque application de A , la valeur propre associée diminue d'une unité.

b) Action de A^\dagger sur les vecteurs propres de N

Montrons que l'application de A^\dagger à un vecteur $|\nu\rangle$ permet également d'obtenir des vecteurs propres de N mais pour des valeurs propres qui augmentent à chaque application de A^\dagger d'une unité. En effet, selon (4.2.9) :

$$[N, A^\dagger]|\nu\rangle = NA^\dagger|\nu\rangle - A^\dagger N|\nu\rangle = A^\dagger|\nu\rangle \quad (4.2.18)$$

Puisque $|\nu\rangle$ est vecteur propre de N , l'équation (4.2.18) nous donne :

$$NA^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)A^\dagger|\nu\rangle \quad (4.2.19)$$

Cette relation montre que $A^\dagger|\nu\rangle$ est vecteur propre de N , et un calcul analogue à celui effectué pour l'action de A nous donne, avec un choix identique de phase :

$$A^\dagger|\nu\rangle = \sqrt{\nu + 1}|\nu + 1\rangle \quad (4.2.20)$$

Des applications successives de A^\dagger à un vecteur propre de N permettent d'obtenir une suite de vecteurs propres de N associés à des valeurs propres qui augmentent d'une unité à chaque application de A^\dagger .

4.2.3 Spectre des valeurs propres

La relation (4.2.13) : $NA|\nu\rangle = (\nu - 1)A|\nu\rangle$ est vérifiée lorsque $A|\nu\rangle$ est un vecteur propre de N mais également lorsque $A|\nu\rangle = 0$, où 0 est le vecteur nul.

Compte tenu de (4.2.11), la norme de $A|\nu\rangle$ est égale à $\sqrt{\nu}$ puisque les vecteurs $|\nu\rangle$ sont normés ; si le vecteur $A|\nu\rangle$ est le vecteur nul, sa norme est nécessairement nulle et on a : $\nu = 0$. Cette valeur est la valeur propre minimale puisque, selon (4.2.11) :

$$\nu \geq 0 \quad (4.2.21)$$

Le vecteur propre de N , associée à la valeur propre zéro, est noté $|0\rangle$ et on a :

$$A|0\rangle = 0 \quad (4.2.22)$$

Par applications successives de l'opérateur A^\dagger au vecteur $|0\rangle$, on obtient tous les vecteurs propres $|\nu\rangle$ de l'opérateur N . Puisque les valeurs propres augmentent d'une unité, à partir de zéro, à chaque application de A^\dagger , les valeurs propres de N sont donc les entiers successifs :

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.2.23)$$

Implicitement, nous avons supposé que le vecteur $|0\rangle$ existe, mais nous verrons que cette hypothèse est réaliste puisque nous obtiendrons aisément la représentation $-|\mathbf{r}\rangle$ du vecteur $|0\rangle$.

a) Action de l'opérateur A^\dagger

Montrons que les vecteurs $A^\dagger|n\rangle$ sont toujours différents de zéro quel que soit n . Pour cela, calculons le carré de la norme de $A^\dagger|n\rangle$, soit :

$$\|A^\dagger|n\rangle\|^2 = \langle A^\dagger n | A^\dagger n \rangle = \langle n | AA^\dagger n \rangle \quad (4.2.24)$$

Utilisons la relation de commutation (4.2.8) : $AA^\dagger = A^\dagger A + \mathbb{1}$; il vient :

$$\langle n | AA^\dagger n \rangle = \langle n | A^\dagger A n \rangle + \langle n | n \rangle = \|A|n\rangle\|^2 + \| |n\rangle \|^2 > 0 \quad (4.2.25)$$

La quantité précédente est strictement positive pour tout vecteur $|n\rangle \neq 0$. Par suite, si $|0\rangle$ existe, il en est de même pour tous les vecteurs $A^\dagger|n\rangle$.

b) Valeurs propres de l'hamiltonien

Puisque $H_1 = N + 1/2$, les vecteurs propres de N sont également ceux de H_1 et les valeurs propres de H_1 sont égales à $n + 1/2$. D'autre part, $H = \hbar \omega H_1$; les valeurs propres de H , c'est-à-dire les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique, sont données par :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) ; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.2.26)$$

Le nombre n est appelé *nombre quantique* de l'oscillateur harmonique. Ainsi que prévu, on obtient un spectre discret et les niveaux d'énergie sont positifs. Le niveau le plus bas, ou niveau fondamental, est égal à :

$$E_0 = \frac{\hbar \omega}{2} \quad (4.2.27)$$

On remarque que même dans son état de plus basse énergie, l'oscillateur harmonique est animé d'une certaine vibration. On retrouve la prévision faite précédemment que l'énergie ne peut être nulle ainsi qu'il résulte de l'inégalité de Heisenberg.

4.2.4 Opérateurs de création et d'annihilation

On peut donner une interprétation physique des opérateurs A et A^\dagger , en étudiant le résultat de l'action de ces opérateurs sur les niveaux d'énergie de l'oscillateur.

L'application de A^\dagger sur un état $|n\rangle$ d'énergie E_n le fait passer sur l'état $|n + 1\rangle$ d'énergie E_{n+1} . On peut dire que l'opérateur A^\dagger « crée » une quantité d'énergie $\hbar \omega = E_{n+1} - E_n$, d'où son appellation d'*opérateur de création*.

L'opérateur A fait au contraire passer le système d'un état E_n à un état E_{n-1} et « détruit » ainsi un quantum d'énergie $\hbar \omega$; A est appelé *opérateur d'annihilation*.

Ces opérateurs jouent un rôle extrêmement important en théorie quantique des champs, permettant de décrire la création ou l'annihilation de particules, ce qu'on observe expérimentalement pour divers systèmes quantiques.

4.3 VECTEURS D'ÉTAT

4.3.1 Réalisation $|n\rangle$

Nous admettons que le système de vecteurs propres de l'hamiltonien H constitue une base $\{|n\rangle\}$ de l'espace \mathcal{E}_x des vecteurs d'état de l'oscillateur harmonique. Ceci peut être démontré à partir des expressions explicites des fonctions d'onde que nous calculerons par la suite. L'hamiltonien H est donc une observable et, comme le spectre n'est pas dégénéré, H forme à lui seul un SCOC.

Nous avons vu que des applications successives de A^\dagger à un vecteur propre de N permettent d'obtenir une suite de vecteurs propres associés à des valeurs propres qui augmentent d'une unité à chaque application. La relation (4.2.20) nous donne :

$$A^\dagger|n-1\rangle = \sqrt{n}|n\rangle \quad (4.3.1)$$

On peut donc obtenir tous les vecteurs $|n\rangle$ à partir de l'état fondamental $|0\rangle$, soit, en itérant la formule précédente :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(A^\dagger)^n|0\rangle \quad (4.3.2)$$

4.3.2 Matrices des opérateurs

Calculons, sur la base $\{|n\rangle\}$, les éléments matriciels des opérateurs utilisés précédemment. La relation (4.3.1) a été obtenue en supposant que les vecteurs $|n\rangle$ sont normalisés ; on obtient alors pour les éléments matriciels de A^\dagger :

$$\langle p|A^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{p,n+1} \quad (4.3.3)$$

De même, la relation (4.2.17) nous donne :

$$\langle p|A|n\rangle = \sqrt{n}\delta_{p,n-1} \quad (4.3.4)$$

Les opérateurs X et P_x sont obtenus à partir des définitions (4.2.4) des opérateurs A et A^\dagger . On obtient :

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(A + A^\dagger); \quad P_x = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(A^\dagger - A) \quad (4.3.5)$$

Les éléments matriciels s'obtiennent immédiatement à partir de (4.3.3) et (4.3.4) :

$$\langle p|X|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n+1}\delta_{p,n+1} + \sqrt{n}\delta_{p,n-1} \right) \quad (4.3.6)$$

$$\langle p|P_x|n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \left(\sqrt{n+1}\delta_{p,n+1} - \sqrt{n}\delta_{p,n-1} \right) \quad (4.3.7)$$

Les matrices représentant X et P_x sont toutes deux hermitiennes puisque ces deux opérateurs sont eux-mêmes hermitiens.

4.4 FONCTION D'ONDE

4.4.1 État fondamental

Pour déterminer explicitement les états propres de l'oscillateur harmonique, plaçons-nous dans la réalisation $-x$, c'est-à-dire cherchons les fonctions d'onde $\psi(x)$ du système.

Le vecteur de l'état fondamental, $|0\rangle$, vérifie l'équation (4.2.22), à savoir :

$$A|0\rangle = 0 \quad (4.4.1)$$

Compte tenu de l'expression de A , l'équation (4.4.1) s'écrit :

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} X + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} P_x \right) |0\rangle = 0 \quad (4.4.2)$$

Notons ψ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental, avec $\psi_0(x) = \langle x | 0 \rangle$. En réalisation $-x$, l'équation (4.4.2) s'écrit :

$$\left(\frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{d}{dx} \right) \psi_0 = 0 \quad (4.4.3)$$

C'est une équation différentielle qu'on peut mettre sous la forme $dy/y = ax dx$. On obtient ainsi pour solution :

$$\psi_0(x) = C \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \quad (4.4.4)$$

La constante d'intégration C est obtenue par normalisation de la fonction d'onde, soit :

$$|C|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \quad (4.4.5)$$

Puisque $\psi_0(x)$ est définie à un coefficient de phase près, on peut choisir une valeur réelle pour C , d'où :

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \quad (4.4.6)$$

C'est la fonction d'onde représentant l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. La densité de probabilité de présence $|\psi_0(x)|^2$ donne l'extension spatiale des oscillations.

4.4.2 Fonctions propres

Afin de déterminer les fonctions d'onde des états propres de l'oscillateur, utilisons la variable Q , définie par (4.2.2), permettant d'obtenir des expressions plus simples qu'avec la variable x . L'équation (4.4.3) s'écrit :

$$\left(\frac{d}{dQ} + Q \right) \psi_0(Q) = 0 \quad (4.4.7)$$

et la fonction d'onde $\psi_0(Q)$, normalisée dans l'espace Q , prend la forme :

$$\psi_0(Q) = \pi^{-1/4} \exp\left(\frac{-Q^2}{2}\right) \quad (4.4.8)$$

L'opérateur A^\dagger a pour expression en fonction de la variable Q :

$$A^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Q - \frac{d}{dQ} \right) \quad (4.4.9)$$

Une relation identique à (4.3.2) existe pour les fonctions d'onde, soit :

$$\psi_n(Q) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (A^\dagger)^n \psi_0(Q) \quad (4.4.10)$$

En remplaçant A^\dagger par son expression (4.4.9), on obtient les fonctions d'onde :

$$\psi_n(Q) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right)^{1/2} \left(Q - \frac{d}{dQ} \right)^n \exp\left(\frac{-Q^2}{2}\right) \quad (4.4.11)$$

Utilisons l'identité suivante entre opérateurs :

$$Q - \frac{d}{dQ} = -\exp(Q^2/2) \frac{d}{dQ} \exp(-Q^2/2) \quad (4.4.12)$$

Appliquons n fois cette identité (exercice 4.3) et reportons dans l'expression (4.4.11) de $\psi_n(Q)$; on obtient :

$$\psi_n(Q) = (\sqrt{\pi} 2^n n!)^{-1/2} \exp(-Q^2/2) H_n(Q) \quad (4.4.13)$$

où les fonctions $H_n(Q)$ sont les *polynômes d'Hermite* définis par :

$$H_n(Q) = (-1)^n \exp(Q^2) \frac{d^n}{dQ^n} \exp(-Q^2) \quad (4.4.14)$$

► Densité de probabilité de présence

La fonction propre (4.4.6) donne pour expression de la probabilité de présence de la particule oscillante dans son état fondamental :

$$|\psi_0(x)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar} x^2\right) \quad (4.4.15)$$

Cette expression est représentée par une courbe de Gauss ; la probabilité de présence maximale se situe en sa position d'équilibre, $x = 0$.

Lorsqu'on considère des états $\psi_n(x)$ correspondant à des niveaux d'énergie de plus en plus élevés, la fréquence des oscillations s'accroît. On constate alors que les maxima de probabilité de présence se situent au voisinage des positions extrêmes d'oscillation.

4.5 SYSTÈME DE DEUX PARTICULES EN INTERACTION

L'étude des vibrations des noyaux d'une molécule diatomique est une application simple des résultats obtenus pour l'oscillateur harmonique. Nous allons voir qu'on peut en effet ramener le problème des vibrations des deux noyaux atomiques de la molécule à celui plus simple d'une masse fictive vibrant dans un potentiel harmonique.

Pour cela, nous allons d'abord étudier le problème général de deux particules en interaction qui ne sont soumises à aucune force extérieure, ce qui est le cas précisément de l'oscillateur harmonique.

En mécanique classique, le problème du mouvement de deux particules en interaction peut être réduit à celui d'une seule particule, en séparant le mouvement du centre de masse et celui autour de ce centre. Nous allons voir qu'une séparation analogue peut être réalisée en mécanique quantique.

4.5.1 Équation de Schrödinger

Considérons deux particules de masses respectives m_1 et m_2 ; soient \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 les rayons vecteurs des particules (Figure 4.1); notons \mathbf{r} le vecteur :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (4.5.1)$$

Supposons que le système ne soit soumis à aucune force extérieure et que l'interaction entre les particules ne dépende que de leur distance relative $r = \|\mathbf{r}\|$. Notons $V(r)$ l'énergie potentielle d'interaction. L'opérateur hamiltonien de ce système s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(r) \quad (4.5.2)$$

où Δ_1 et Δ_2 sont les laplaciens relatifs aux coordonnées respectives de chaque particule. Introduisons le rayon vecteur \mathbf{R} du centre d'inertie défini par :

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (4.5.3)$$

Notons X, Y, Z les composantes de \mathbf{R} ; x, y, z , celles de \mathbf{r} ; x_1, y_1, z_1 , les composantes de \mathbf{r}_1 et x_2, y_2, z_2 , celles de \mathbf{r}_2 . Les anciennes variables x_i, y_i, z_i sont liées aux nouvelles par les relations (4.5.1) et (4.5.3). On a, par exemple :

$$x = x_1 - x_2; \quad X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad (4.5.4)$$

et des relations analogues pour les autres variables. Ce changement de variables permet d'exprimer les laplaciens qui figurent dans l'hamiltonien (4.5.2) en fonction des

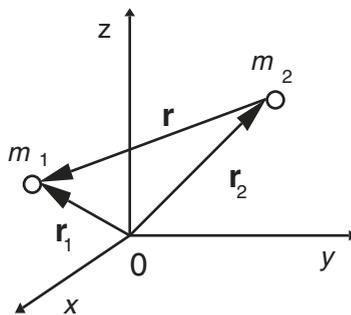


Figure 4.1

nouvelles variables. Utilisons les notations suivantes :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}; \quad \Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \quad (4.5.5)$$

L'hamiltonien H donné par (4.5.2) s'écrit en fonction des nouvelles variables :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_R + V(r) \quad (4.5.6)$$

où μ est la masse réduite du système définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.5.7)$$

L'équation de Schrödinger du système s'écrit alors avec l'hamiltonien sous sa nouvelle forme (4.5.6) :

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.5.8)$$

où Ψ dépend des nouvelles variables : $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(x, y, z; X, Y, Z)$.

4.5.2 Séparation des variables

L'énergie potentielle $V(r)$ ne dépendant que des variables x, y, z , nous allons voir qu'on peut utiliser la méthode de séparation des variables pour simplifier la résolution de l'équation (4.5.8). Pour cela, cherchons une solution sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (4.5.8)$$

Substituant l'expression (4.5.8) dans l'équation de Schrödinger, on obtient par séparation des variables, les deux équations :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E_1 \psi(\mathbf{r}) \quad (4.5.9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_R \phi(\mathbf{R}) = E_2 \phi(\mathbf{R}) \quad (4.5.10)$$

avec $E_1 + E_2 = E$. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ décrit le mouvement relatif des deux particules en tant que mouvement d'une particule fictive de masse μ dans un potentiel $V(r)$. L'équation (4.5.9) est l'équation de Schrödinger de ces mouvements relatifs et E_1 est l'énergie du système résultant de l'interaction des deux particules.

La fonction $\phi(\mathbf{R})$ décrit le mouvement du centre de masse en tant que mouvement libre d'une particule de masse totale $(m_1 + m_2)$. L'équation (4.5.10) est l'équation de Schrödinger décrivant ce mouvement ; E_2 est l'énergie de translation de l'ensemble des deux particules.

4.6 VIBRATIONS D'UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE

4.6.1 Énergie potentielle d'interaction

Considérons une molécule formée de deux atomes de masses respectives m_1 et m_2 . L'interaction entre ces atomes est complexe puisque les noyaux et les électrons interagissent entre eux. L'expression de l'énergie potentielle d'interaction, $V(r)$, où r est la distance séparant les noyaux atomiques considérés comme ponctuels, est donc difficile à déterminer. Cependant, son allure générale peut être obtenue à partir de quelques remarques simples.

Puisque la molécule est supposée stable, son énergie potentielle va présenter un minimum (Figure 4.2) correspondant à la position d'équilibre, notée r_0 , des noyaux. Lorsque r devient très grand, l'interaction entre les deux atomes doit devenir nulle et nous prendrons une valeur nulle pour le potentiel lorsque r devient infini.

Lorsque r tend vers zéro, l'énergie potentielle tend vers l'infini par suite d'une compression de la liaison chimique.

Le puits de potentiel obtenu est disymétrique mais, au voisinage de la position d'équilibre r_0 , il peut être décrit en première approximation par un puits parabolique en utilisant un développement limité au second ordre de $V(r)$ au voisinage de r_0 , soit :

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}V''(r_0)(r - r_0)^2 \quad (4.6.1)$$

► Oscillateur harmonique

On est ainsi ramené à l'étude d'un oscillateur harmonique à une dimension. Pour cela, on utilise l'équation de Schrödinger (4.5.9) décrivant les mouvements oscillatoires des deux noyaux atomiques. La variable x de l'équation est, dans ce cas, égale à : $x = r - r_0$. Le coefficient k qui figure dans l'équation de l'oscillateur harmonique est donné par : $k = V''(r_0)$.

La profondeur du puits de potentiel est égale à $V(r_0)$. La valeur $V(r_0)$ de l'énergie d'interaction est celle qu'il faut fournir aux atomes pour les éloigner suffisamment l'un de l'autre et, donc, pour dissocier la molécule ; c'est l'énergie de dissociation de la molécule.

Les niveaux d'énergie des états vibratoires de la molécule sont donnés par la formule (4.2.26), soit, en tenant compte du potentiel à l'équilibre :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + V(r_0) \quad (4.6.2)$$

où la valeur de $V(r_0)$ est négative.

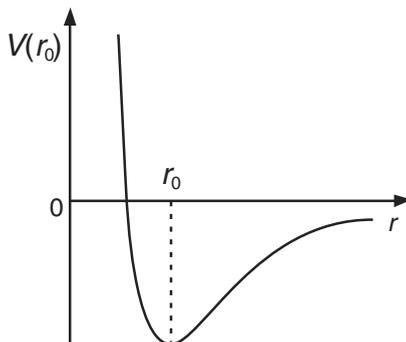


Figure 4.2

4.6.2 Spectres infrarouges

a) Interaction molécule-rayonnement

Considérons une molécule diatomique hétéropolaire, c'est-à-dire une molécule constituée de deux atomes différents. Par suite de la charge des noyaux atomiques, les électrons sont attirés différemment par les noyaux, et il apparaît, en général, un moment dipolaire qui dépend de la distance internucléaire, variable au cours des vibrations. Ces variations peuvent être en phase avec le champ électrique de la radiation électromagnétique agissant sur la molécule. Lorsqu'il en est ainsi, chaque vibration du champ tend à augmenter les oscillations de la molécule et peut engendrer le passage à un niveau d'énergie différent.

b) Transitions énergétiques

Lorsque la molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , ce passage d'un niveau à un autre peut se faire par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. On démontrera, au chapitre 15, que la probabilité de transition d'un état vibratoire $|n\rangle$ à un autre état $|n'\rangle$ n'est pas nulle lorsque :

$$\Delta n = n' - n = \pm 1 \quad (4.6.3)$$

C'est ce qu'on appelle la *règle de sélection* pour les transitions d'un niveau vibratoire à un autre. La variation d'énergie de vibration ΔE est donnée par la relation de Planck :

$$\Delta E = h\nu \quad (4.6.4)$$

La mesure expérimentale de la fréquence ν permet de calculer ΔE . Or la variation théorique d'énergie peut être déterminée à partir de la formule (4.6.2). Pour un passage du niveau E_n au niveau suivant E_{n+1} , la variation d'énergie est :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar \omega \quad (4.6.5)$$

Les fréquences des vibrations moléculaires sont habituellement exprimées en nombre d'ondes, noté $\bar{\nu}$, c'est-à-dire en inverse de la longueur d'onde. De manière générale, les fréquences des vibrations des molécules diatomiques se situent entre quelques dizaines et quelques milliers de cm^{-1} , ce qui correspond au domaine de l'infrarouge.

Considérons, par exemple, la molécule d'oxyde de carbone CO. On observe une absorption à $\bar{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$. Ceci correspond à une longueur d'onde de $4,67 \text{ }\mu\text{m}$ qui se situe dans l'infrarouge.

c) Coefficient k

Connaissant la variation d'énergie expérimentale ΔE , on en déduit la valeur de ω en utilisant l'expression théorique de l'énergie (4.6.5).

Le coefficient k qui apparaît dans l'expression de l'énergie potentielle (4.1.1) de l'oscillateur harmonique peut alors être calculé, puisqu'on a :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.6.6)$$

où μ est la masse réduite de la molécule. Les valeurs de k , pour différentes molécules diatomiques, permettent de comparer la solidité de la liaison chimique entre les atomes constitutifs.

4.6.3 Spectrophotomètres

Les spectres infrarouges de vibrations moléculaires sont étudiés à l'aide de *spectrophotomètres à absorption*. En fait, ce type d'appareil peut couvrir un domaine spectral extrêmement étendu allant de l'ultraviolet aux micro-ondes, et concerne donc de très nombreuses applications. Non seulement les laboratoires de recherche les utilisent mais les industries les plus diverses en font usage pour contrôler chaque jour leur fabrication.

a) Structure générale

Dans un spectrophotomètre à absorption, on trouve toujours cinq sous-structures fondamentales (Figure 4.3).

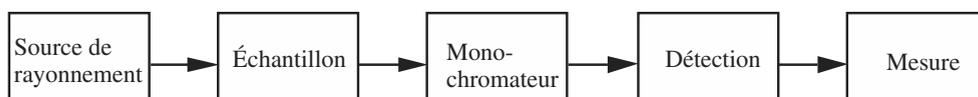


Figure 4.3

- Une *source de rayonnement* qui fournit dans tout le domaine spectral d'analyse de l'appareil un rayonnement continu.

Les sources courantes dans le domaine infrarouge entre 1 et 50 μm sont des sources thermiques. Ce peut être, par exemple, un filament incandescent de matériau réfractaire, souvent à base de zircon, porté dans une ampoule à une température de l'ordre de 2 000 K. Un autre type de lampe (globar) utilise un barreau de carbure de silicium à une température d'environ 1 500 K.

Dans d'autres domaines spectraux, on utilise des lampes à arc. Ainsi la lampe à arc dans le xénon rayonne dans un domaine étendu compris sensiblement entre 250 nm et 2,5 μm .

- Une *cellule* contenant l'*échantillon* étudié qui est semi-transparent : gaz, liquides, solides divers. L'échantillon est traversé par le rayonnement émis par la source et il en absorbe une certaine proportion.

La cellule doit posséder deux fenêtres transparentes dans le domaine spectral étudié. Elle doit naturellement être étanche, ce qui pose de nombreux problèmes techniques à hautes pression et température.

- Un *monochromateur* qui sélectionne d'étroites bandes spectrales du rayonnement après traversée de l'échantillon, et balaye de manière continue tout le domaine spectral étudié.

Le monochromateur comporte des éléments dispersifs qui peuvent être des prismes, des réseaux ou des combinaisons des deux. Pour l'infrarouge, les prismes sont en chlorure de sodium, bromure de potassium ou de césium. Pour le visible, ils sont en verre, et en quartz pour l'ultraviolet.

Dans des appareils simplifiés pour les contrôles industriels courants, le monochromateur est remplacé par une série de filtres interférentiels à bande étroite, de l'ordre de 2 nm à 10 nm.

- Un système de *détection* du rayonnement issu de la fente de sortie du monochromateur, qui transforme ce rayonnement en courant électrique.

Dans l'infrarouge, il s'agit, par exemple, d'une cellule photorésistante ou d'une pile thermoélectrique. Dans l'ultraviolet et le visible, on utilise des cellules photoémissoires, des photopiles ou des photomultiplicateurs.

- Un système de *mesure* qui reçoit le courant délivré par le système de détection, généralement après amplification.

La mesure peut être réalisée par un enregistreur analogique dont la plume est commandée par le courant délivré par le système de détection. Un enregistrement numérique des données spectrales est également devenu classique grâce aux microordinateurs.

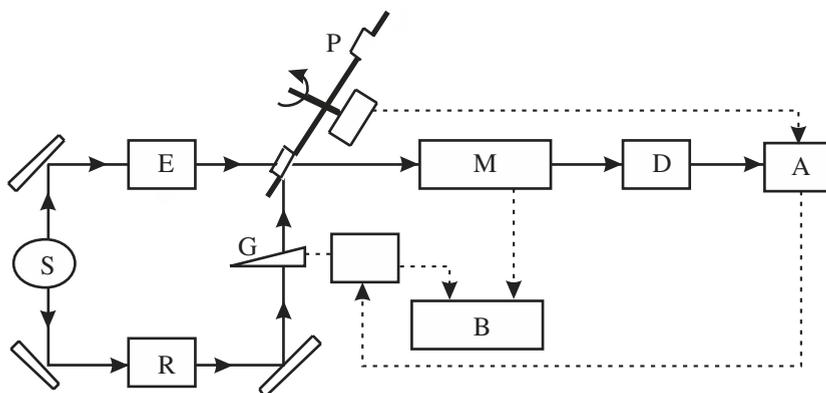
On obtient ainsi le spectre d'absorption propre de l'échantillon étudié. C'est une courbe où sont portés en abscisse les nombres d'ondes $\bar{\nu}$, exprimés habituellement en cm^{-1} , et, en ordonnée, les intensités du rayonnement après absorption, en pourcentage par rapport à l'intensité de la source.

b) Spectrophotomètre à double faisceau

L'intensité de la source de rayonnement n'est pas identique pour chaque longueur d'onde. Afin de comparer cette intensité à celle absorbée, on utilise deux faisceaux issus de la même source dont l'un sert de référence et l'autre traverse l'échantillon, ainsi que le montre la figure 4.4. Divers systèmes mécaniques ou électroniques permettent d'obtenir, pour toutes les longueurs d'onde, des mesures comparables.

Sur la figure 4.4, les trajets des faisceaux optiques sont représentés en traits pleins alors que les liaisons électriques sont en traits pointillés.

Les flux de rayonnement issus de l'échantillon E et de la référence R sont modulés à basse fréquence à l'aide d'une platine tournante P. La platine laisse passer par une partie évidée le faisceau venant de l'échantillon, ce qui donne un premier signal ; elle réfléchit ensuite une autre partie du faisceau issue de la référence, donnant un second



S : source ; E : échantillon ; P : platine tournante ; M : monochromateur ; D : détecteur ;
R : référence ; B : enregistreur ; A : amplificateur ; G : atténuateur

Figure 4.4

signal. Ainsi, durant une période de rotation, le monochromateur M reçoit successivement, décalés d'une demi-période, les flux qui proviennent de l'échantillon et de la référence.

Après amplification, le rapport entre les signaux de référence et ceux de l'échantillon est enregistré pour chaque longueur d'onde, donnant le spectre d'absorption.

c) Spectres d'absorption

L'étude des vibrations des molécules diatomiques à l'état libre est, du point de vue de la théorie quantique, la plus simple puisqu'elle se ramène, en première approximation, à celle de l'oscillateur harmonique.

Cependant, des mouvements de rotation des molécules en phase gazeuse ont lieu en même temps que leurs vibrations (voir chapitre 6). Les variations d'énergie de vibration, lors de l'absorption des quanta du rayonnement, peuvent donc être simultanées avec celles des énergies de rotation.

La figure 4.5 montre le spectre d'absorption de la molécule d'oxyde de carbone, CO, à température ambiante, correspondant à la transition vibrationnelle $n = 0 \rightarrow n = 1$ à laquelle se superposent de nombreuses transitions rotationnelles.

Cette combinaison d'effets de rotation et de vibration peut être évitée en mettant en solution les molécules étudiées au lieu de les utiliser en phase gazeuse. Ainsi, par exemple, l'oxyde de carbone CO peut être dissout dans un solvant inerte comme le tétrachlorure de carbone, CCl_4 . Les molécules du liquide voisines d'une molécule de CO empêchent les rotations de cette dernière tout en affectant en partie les vibrations de CO à l'état libre.

On obtient alors une bande unique d'absorption, correspondant à la transition vibrationnelle $n = 0 \rightarrow n = 1$, et présentant un maximum à $2\,140\text{ cm}^{-1}$.

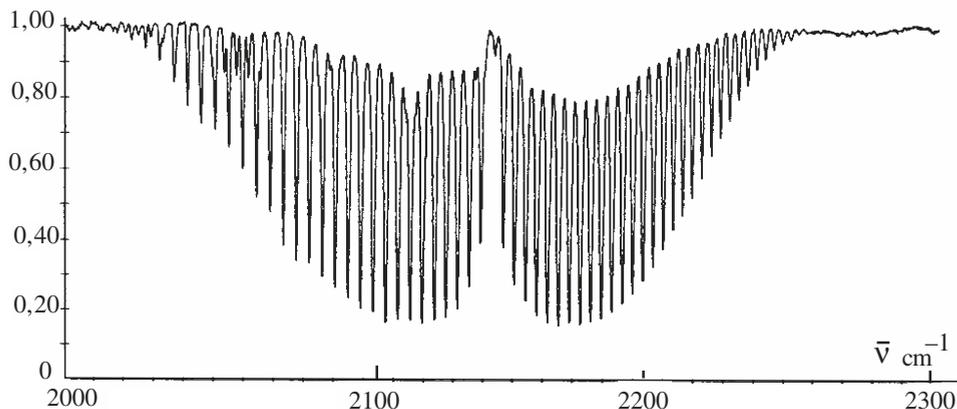


Figure 4.5

EXERCICES

Exercice 4.1. Oscillateur harmonique tridimensionnel isotrope

Un oscillateur harmonique est formé d'une particule de masse m pouvant se déplacer dans l'espace à trois dimensions supposé isotrope. Cette masse est soumise à une force centrale de rappel $\mathbf{F} = -k\mathbf{r}$, \mathbf{r} étant le rayon vecteur indiquant la position de la particule.

1. Déterminer l'énergie potentielle de la particule.
2. Écrire l'opérateur hamiltonien du système sous la forme d'une somme de trois opérateurs indépendants.
3. Déterminer les valeurs propres et les vecteurs d'état de l'oscillateur. En déduire, en représentation $-\lvert\mathbf{r}\rangle$, les fonctions d'onde associées.
4. Calculer la dégénérescence des niveaux d'énergie.

Solution.

1. Le champ de forces dérive de l'énergie potentielle :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}k\mathbf{r}^2 = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2); \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

où l'on a supposé $V(0) = 0$.

2. L'hamiltonien classique est la somme des énergies cinétique et potentielle, d'où l'opérateur hamiltonien :

$$H = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(X^2 + Y^2 + Z^2) = H_x + H_y + H_z \quad (2)$$

avec $H_x = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$ et des définitions analogues pour H_y et H_z .

3. Les opérateurs H_x, H_y, H_z commutent entre eux et chacun commute avec H . En conséquence, on peut résoudre l'équation aux valeurs propres $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ en cherchant les vecteurs propres de H qui sont également vecteurs propres de H_x, H_y, H_z .

Considérons un oscillateur à une dimension, se déplaçant selon la direction Ox , et notons $|n_x\rangle$ les vecteurs d'état de ce système. On a :

$$h_x|n_x\rangle = \hbar\omega\left(n_x + \frac{1}{2}\right)|n_x\rangle \quad (3)$$

où h_x est l'hamiltonien opérant sur les vecteurs $|n_x\rangle$ qui engendrent l'espace vectoriel noté \mathcal{E}_x . Pour des oscillateurs unidimensionnels vibrant selon les axes Oy et Oz , et d'hamiltoniens respectifs h_y et h_z , nous noterons \mathcal{E}_y et \mathcal{E}_z les espaces vectoriels engendrés respectivement par leurs vecteurs propres $|n_y\rangle$ et $|n_z\rangle$. Formons l'espace produit tensoriel :

$$\mathcal{E}_r = \mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z \quad (4)$$

ayant pour base $\{|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle\}$ et montrons que ces vecteurs de base sont des vecteurs propres communs à H, H_x, H_y, H_z .

Puisque l'opérateur H_x dépend seulement de X et P_x , c'est en fait le prolongement de l'opérateur h_x agissant sur les vecteurs de \mathcal{E}_x et on peut faire des remarques analogues pour H_y et H_z . On a donc les prolongements :

$$H_x = h_x \otimes \mathbb{1}_{yz}; \quad H_y = \mathbb{1}_x \otimes h_y \otimes \mathbb{1}_z; \quad H_z = \mathbb{1}_{xy} \otimes h_z \quad (5)$$

où les opérateurs unité $\mathbb{1}$ agissent sur les espaces indiqués en indice ; ces prolongements possèdent les propriétés (2.1.42). Appliqués aux vecteurs $|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle$, les prolongements donnent, par exemple, compte tenu de (3) :

$$\begin{aligned} H_x|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle &= (h_x \otimes \mathbb{1}_{yz})|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \\ &= (h_x|n_x\rangle) \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \\ &= \hbar\omega\left(n_x + \frac{1}{2}\right)|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Les vecteurs de l'espace produit tensoriel \mathcal{E}_r sont des vecteurs propres de H_x pour les mêmes valeurs propres que celles de h_x . On obtient des résultats analogues pour H_y et H_z , d'où :

$$H|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \quad (7)$$

Les vecteurs propres de H sont les produits tensoriels des vecteurs propres de h_x, h_y, h_z , et on les note :

$$|n_x, n_y, n_z\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \quad (8)$$

Les valeurs propres E_n de H sont des sommes de valeurs propres des opérateurs H_x, H_y, H_z , soit :

$$E_n = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right) = \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right) \quad (9)$$

où $n = n_x + n_y + n_z$ est un entier positif ou nul. En réalisation $-|\mathbf{r}\rangle$, la fonction d'onde associée à la valeur propre $\hbar\omega(n_x + n_y + n_z + (3/2))$ est :

$$\langle \mathbf{r}|n_x, n_y, n_z\rangle = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z) \quad (10)$$

où les ψ_n sont les fonctions d'onde stationnaires (4.4.13).

4. Les vecteurs d'état $|n_x, n_y, n_z\rangle$ correspondent à une même valeur n :

$$n = n_x + n_y + n_z \quad (11)$$

Le degré de dégénérescence g_n de E_n est donc égal au nombre d'ensembles $\{n_x, n_y, n_z\}$ différents que l'on peut former vérifiant la relation (11). Pour calculer g_n , fixons n et choisissons n_x en lui donnant l'une des valeurs : $n_x = 0, 1, \dots, n$. On a alors : $n_y + n_z = n - n_x$ et il y a $(n - n_x + 1)$ ensembles de couples (n_y, n_z) différents, à savoir :

$$\{0, n - n_x\}; \{1, n - n_x - 1\}; \dots; \{n - n_x, 0\} \quad (12)$$

La dégénérescence est donc égale à :

$$g_n = \sum_{n_x=0}^n (n - n_x + 1) = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \quad (13)$$

Tous les niveaux sont dégénérés, sauf le niveau fondamental.

Exercice 4.2. Charge oscillante soumise à un champ électrique

Une particule de charge q et de masse m soumise à une force de rappel $\mathbf{F} = -k\mathbf{x}$ constitue un oscillateur harmonique linéaire. Celui-ci est plongé dans un champ électrique uniforme $\vec{\mathcal{E}}$, parallèle à la direction Ox des oscillations.

- Déterminer l'énergie potentielle d'interaction entre le champ et la charge.
- Déterminer les valeurs et vecteurs propres de l'oscillateur harmonique, en réalisation $-|x\rangle$.

Solution.

1. La force électrostatique s'écrit : $\mathbf{F}_e = q\mathbf{E}$. Choisissons une énergie potentielle nulle en $x = 0$, d'où l'énergie électrique :

$$V(x) = -q\mathcal{E}x \quad (1)$$

2. En réalisation $-|x\rangle$, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\mathcal{E}x \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2)$$

On peut grouper les termes en x^2 et x sous la forme :

$$\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\mathcal{E}x = \frac{1}{2}m\omega^2 \left(x - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \quad (3)$$

Effectuons le changement de variable suivant : $y = x - (q\mathcal{E}/m\omega^2)$. L'équation de Schrödinger devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 y^2 \right) \psi(y) = \left(E + \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \right) \psi(y) \quad (4)$$

C'est une équation de Schrödinger d'un oscillateur harmonique sans champ électrique et dont les énergies conduisent aux valeurs :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \quad (5)$$

Toutes les énergies de l'oscillateur harmonique sont déplacées par le champ électrique d'une valeur fixe. Les fonctions propres correspondantes sont données par (4.4.13) en changeant la variable x en $[x - (qE/m\omega^2)]$.

Exercice 4.3. Expression de l'opérateur $(A^\dagger)^n$

1. Démontrer l'identité suivante entre opérateurs :

$$A^\dagger = \left(Q - \frac{d}{dQ} \right) = -e^{Q^2/2} \frac{d}{dQ} e^{-Q^2/2} \quad (1)$$

2. Déterminer l'expression de $(A^\dagger)^n$ en fonction de $(d/dQ)^n \exp(-Q^2/2)$.

Solution.

1. Appliquons l'opérateur $-e^{Q^2/2} \frac{d}{dQ} e^{-Q^2/2}$ à une fonction $F(Q)$:

$$-e^{Q^2/2} \frac{d}{dQ} \left(e^{-Q^2/2} F(Q) \right) = \left(Q - \frac{d}{dQ} \right) F(Q) \quad (2)$$

La fonction $F(Q)$ étant quelconque, on obtient bien l'identité (1) entre opérateurs.

2. Calculons les produits $(A^\dagger)^2$ et $(A^\dagger)^3$; on peut généraliser les expressions obtenues sous la forme :

$$(A^\dagger)^n = (-1)^n e^{Q^2/2} \left(\frac{d}{dQ} \right)^n e^{-Q^2/2} \quad (3)$$

L'expression (3) est également vérifiée pour $n = 1$. Le calcul de $A^\dagger(A^\dagger)^n$ nous donne :

$$-e^{Q^2/2} \frac{d}{dQ} e^{-Q^2/2} \left((-1)^n e^{Q^2/2} \left(\frac{d}{dQ} \right)^n e^{-Q^2/2} \right) = (-1)^{n+1} e^{Q^2/2} \left(\frac{d}{dQ} \right)^{n+1} e^{-Q^2/2} \quad (4)$$

L'expression de $(A^\dagger)^n$ est ainsi démontrée par récurrence.

Exercice 4.4. Spectre de vibrations de l'oxyde de carbone

Le spectre d'absorption de la molécule d'oxyde de carbone CO montre un pic d'absorption pour une longueur d'onde $\lambda = 4,673 \mu\text{m}$. Cette absorption correspond à la transition de l'état fondamental $|0\rangle$ à l'état $|1\rangle$.

1. Quelle est l'énergie absorbée lors de cette transition ?
2. Calculer la constante de force k de l'oscillateur harmonique que forme cette molécule (masse de N_A atomes : C = 12 g, O = 16 g).

Solution.

1. $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = 4,25 \times 10^{-20} \text{ J}$.
2. $\Delta E = E_1 - E_0 = \hbar\omega = \hbar\sqrt{k/\mu}$; d'où $k = 18,5 \times 10^2 \text{ N m}^{-1}$.

Exercice 4.5. États quasi-classiques

On étudie quelques propriétés des états propres de l'opérateur

$$A = (Q + iP)/\sqrt{2},$$

appelés états quasi-classiques. Les notations sont celles employées précédemment lors de l'étude de l'oscillateur harmonique.

1. Soit $|n\rangle$ un état propre de l'hamiltonien H de l'oscillateur harmonique ; α un nombre complexe quelconque ; démontrer que l'état :

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (1)$$

est un état propre de A pour la valeur propre α .

2. Calculer la norme de $|\alpha\rangle$.

3. Calculer les valeurs moyennes des opérateurs H , Q et P , lorsque le système se trouve dans un état $|\alpha\rangle$.

4. Déterminer la fonction d'onde $\psi_\alpha(Q)$ correspondant à l'état quasi-classique $|\alpha\rangle$.

5. Soit E_n l'énergie d'un état stationnaire de l'oscillateur harmonique et $|n\rangle$ son état initial correspondant. Déterminer l'expression du vecteur d'état $|\psi_n(t)\rangle$.

6. À l'instant initial $t = 0$, le système est préparé dans l'état $|\psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$. Écrire le développement de $|\psi(t)\rangle$ sur la base $\{|n\rangle\}$.

Solution.

1. La relation (4.2.17) donne : $A|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ d'où, compte tenu de (1) :

$$\begin{aligned} A|\alpha\rangle &= e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} A|n\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n} |n-1\rangle \\ &= \alpha e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle = \alpha |\alpha\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

2. Le carré de la norme de $|\alpha\rangle$ donne :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = e^{-|\alpha|^2} \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{-|\alpha|^2} e^{|\alpha|^2} = 1 \quad (4)$$

3. Valeurs moyennes dans l'état $|\alpha\rangle$:

$$\text{Énergie : } \langle E \rangle = \langle \alpha | H | \alpha \rangle = \hbar \omega \langle \alpha | A^\dagger A + \frac{1}{2} | \alpha \rangle = \hbar \omega \left(|\alpha|^2 + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

$$\text{Position : } \langle Q \rangle = \langle \alpha | Q | \alpha \rangle = \langle \alpha | \frac{A + A^\dagger}{\sqrt{2}} | \alpha \rangle = \frac{\alpha + \alpha^*}{\sqrt{2}} \quad (6)$$

$$\text{Impulsion : } \langle P \rangle = \langle \alpha | \frac{A - A^\dagger}{i\sqrt{2}} | \alpha \rangle = i \frac{\alpha^* - \alpha}{\sqrt{2}} \quad (7)$$

4. La fonction d'onde $\psi_\alpha(Q)$ de l'état quasi-classique $|\alpha\rangle$ est la fonction propre de l'opérateur A en réalisation $-|Q\rangle$, ce dernier figurant dans (4.4.7), soit :

$$A\psi_\alpha(Q) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Q + \frac{d}{dQ} \right) \psi_\alpha(Q) = \alpha\psi_\alpha(Q) \quad (8)$$

d'où :

$$\psi_\alpha(Q) = C \exp \left(-\frac{(Q - \alpha\sqrt{2})^2}{2} \right) \quad (9)$$

5. Les vecteurs propres de H vérifient l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (10)$$

Pour des états stationnaires, on a : $H|\psi_n(t)\rangle = E_n|\psi_n(t)\rangle$, d'où :

$$|\psi_n(t)\rangle = |n\rangle \exp \left(-\frac{iE_n t}{\hbar} \right) \quad (11)$$

6. Si $|\psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$, les expressions (1) et (11) nous donnent :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (12)$$

Exercice 4.6. Forces de Van der Waals

Cristaux de gaz rares

Les gaz rares (néon, argon, krypton, etc.) forment des cristaux, à basse température, où les atomes s'empilent d'une manière aussi compacte que possible : les structures cristallines sont cubiques à faces centrées.

Les couches électroniques externes des atomes étant complètement remplies, la distribution des charges dans l'atome libre est à symétrie sphérique. Si la distribution des charges sur les atomes était fixe, l'interaction entre ces derniers serait nulle, le potentiel électrostatique du noyau compensant celui de la distribution électronique sphérique. Les atomes du gaz inerte ne pourraient alors manifester aucune cohésion entre eux et ne se condenseraient pas sous forme solide. Mais la mobilité des charges des atomes induit entre eux des moments dipolaires qui engendrent une attraction entre les atomes. Cette force d'attraction est appelée *force de Van der Waals*.

L'exercice suivant a pour but d'étudier ce phénomène d'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes, en considérant un modèle linéaire simplifié.

Oscillateurs harmoniques couplés

Deux atomes sont assimilés à deux oscillateurs harmoniques linéaires identiques portant chacun des charges $\pm q$ distantes respectivement entre elles de x_1 et x_2 , ainsi que le montre la figure 4.6.

1. Écrire l'hamiltonien H_0 du système de deux oscillateurs harmoniques sans charge, donc sans interaction mutuelle. On note P_1 et P_2 les opérateurs d'impulsion de chaque atome oscillant.
2. Écrire l'hamiltonien H_{12} représentant l'énergie de couplage entre les deux oscillateurs chargés.
3. Calculer le développement limité de H_{12} dans l'approximation de faibles oscillations par rapport à la distance R , en se limitant à l'ordre le plus bas.



Figure 4.6

4. Avec l'approximation calculée dans la question 3, déterminer l'expression de l'hamiltonien $H = H_0 + H_{12}$ en utilisant les transformations suivantes :

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a); \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (1)$$

$$P_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_s + P_a); \quad P_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_s - P_a) \quad (2)$$

5. Déterminer la fréquence propre de chacun des oscillateurs couplés et calculer, au deuxième ordre, une approximation pour chaque fréquence.
6. Déterminer l'énergie d'interaction entre les oscillateurs dans leur état fondamental.

Solution.

1. L'hamiltonien du système de deux oscillateurs sans interaction est :

$$H_0 = \frac{1}{2m}P_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2m}P_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 \quad (3)$$

où P_1 et P_2 sont les opérateurs d'impulsion respectifs des atomes 1 et 2 de masse m chacun. Les constantes k de rappel sont identiques.

2. Les charges $\pm q$ exercent entre elles des interactions dont l'énergie est :

$$H_{12} = q^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right) \quad (4)$$

3. Le développement en série de chaque terme de H_{12} , en fonction de x_1/R et x_2/R donne, à l'ordre le plus bas :

$$H_{12} \simeq -\frac{2q^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (5)$$

4. L'hamiltonien $H = H_0 + H_{12}$ s'écrit avec les nouvelles variables et les nouveaux opérateurs :

$$H = \left[\frac{1}{2m} P_s^2 + \frac{1}{2} \left(k - \frac{2q^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} P_a^2 + \frac{1}{2} \left(k + \frac{2q^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (6)$$

5. L'hamiltonien H est la somme de deux hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques dont les fréquences respectives sont :

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k - 2q^2/R^3}{m}}; \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{k + 2q^2/R^3}{m}} \quad (7)$$

Posons : $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. Un développement limité des racines carrées au deuxième ordre donne pour approximation des fréquences :

$$\omega_1 \simeq \omega_0 \left[1 - \frac{q^2}{kR^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{kR^3} \right)^2 \right]; \quad \omega_2 \simeq \omega_0 \left[1 + \frac{q^2}{kR^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{kR^3} \right)^2 \right] \quad (8)$$

6. S'il n'y avait pas de couplage, l'énergie la plus basse du système des deux oscillateurs serait : $E_0 = \hbar \omega_0$. Or, par suite du couplage, l'énergie la plus basse du système diminue. En effet, l'hamiltonien H a pour plus petite valeur propre :

$$E_0^c = \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 + \omega_2) = \hbar \omega_0 - \frac{\hbar \omega_0}{2} \left(\frac{q^2}{kR^3} \right)^2 \quad (9)$$

L'énergie d'interaction entre les oscillateurs chargés est donc égale à :

$$\Delta E = E_0^c - E_0 = -\frac{\hbar \omega_0}{2} \left(\frac{q^2}{kR^3} \right)^2 = -\frac{C}{R^6} \quad (10)$$

avec :

$$C = \frac{\hbar \omega_0 q^4}{2k^2} \quad (11)$$

La force d'interaction est attractive et varie en R^{-7} ; cette force est appelée force de Van der Waals ou force d'interaction dipôle-dipôle. C'est la principale force attractive dans les cristaux de gaz rares.

Chapitre 5

Les groupes et leurs représentations

5.1 DÉFINITION D'UN GROUPE

5.1.1 Intérêt de la théorie des groupes

Nombre de systèmes physiques, classiques ou quantiques, possèdent des propriétés de symétrie. Ainsi un atome isolé reste identique à lui-même lors d'une rotation par rapport à un axe passant par le centre de son noyau. Il en est de même pour toute réflexion dans un plan passant également par son centre.

La connaissance des propriétés géométriques fondamentales des transformations de symétrie permet de déterminer certaines propriétés quantiques et d'en avoir ainsi une compréhension approfondie. Or ces opérations de symétrie forment des *groupes*, au sens mathématique du terme. De plus, la théorie des groupes ne se limite pas aux seuls groupes de symétrie mais s'intéresse également aux *permutations* qui jouent un rôle fondamental vis-à-vis des propriétés des systèmes de particules identiques. D'autres groupes, plus abstraits, jouent également des rôles importants en mécanique quantique et nous aurons l'occasion de le voir, par exemple, lors de l'étude des spineurs.

Dès 1927, des théoriciens comme Wigner et von Neumann ont fait un large usage de la théorie des représentations des groupes de permutations et de rotations, mettant en évidence les propriétés de l'équation de Schrödinger. La théorie des groupes intervient dès les fondements de la mécanique quantique ainsi que nous le verrons lors de l'étude du moment cinétique. Les applications des groupes se retrouvent en atomistique, spectroscopie, vibrations moléculaires et cristallines, liaisons chimiques, particules élémentaires, etc. Nous renvoyons le lecteur à notre ouvrage¹ sur la théorie des groupes pour une étude détaillée de ces applications.

1. J. HLADIK. *La théorie des groupes en physique et chimie quantiques*. Masson (1995).

5.1.2 Axiomes de définition d'un groupe

Pour qu'un ensemble d'éléments a, b, c, \dots , forme un groupe mathématique, noté G , il faut que soient vérifiées les règles suivantes.

- Le produit de deux éléments quelconques, a et b , du groupe doit être un élément c du groupe. Celui-ci doit donc être muni d'une loi de composition interne, à savoir :

$$ab = c = \text{élément de } G \quad (5.1.1)$$

- La multiplication des éléments du groupe doit être associative :

$$a(bc) = (ab)c \quad (5.1.2)$$

- Il doit exister un élément du groupe qui commute avec tous les autres et les laisse inchangés. On note cet élément par la lettre e ; c'est l'élément *identité* ou élément *neutre*. On a donc pour tout élément a quelconque de G :

$$ea = ae = a \quad (5.1.3)$$

- Un élément, noté a^{-1} , est dit *inverse* de a si l'on a :

$$a^{-1}a = aa^{-1} = e \quad (5.1.4)$$

Chaque élément a doit avoir un élément inverse qui appartienne aussi à G .

5.1.3 Propriétés élémentaires des groupes

Le nombre d'éléments d'un groupe fini est appelé son *ordre*. Le produit d'un élément a quelconque d'un groupe G avec lui-même doit évidemment être un élément du groupe, soit : $aa =$ élément de G . Le produit aa peut être appelé le carré de a et noté a^2 .

a) Élément neutre

L'élément neutre d'un groupe est unique. En effet, si e et e' satisfont tous deux à la définition (5.1.3), on a :

$$e = e'e = ee' = e' \quad (5.1.5)$$

b) Inverse

L'inverse a^{-1} d'un élément a est déterminé de manière unique. En effet, si b est un inverse de a , on a selon la définition (5.1.4) :

$$ba = ab = e$$

d'où :

$$b = eb = (a^{-1}a)b = a^{-1}(ab) = a^{-1}e = a^{-1} \quad (5.1.6)$$

On a le théorème suivant relatif à l'inverse d'un produit :

L'inverse d'un produit de deux ou plusieurs éléments est égal au produit des inverses pris dans l'ordre inverse.

Si l'on considère, par exemple, trois éléments a, b, c , cela signifie qu'on a pour l'inverse :

$$(abc)^{-1} = c^{-1}b^{-1}a^{-1} \quad (5.1.7)$$

La démonstration de ce théorème est immédiate. Utilisant la propriété d'associativité, il vient :

$$(abc)(c^{-1}b^{-1}a^{-1}) = ab(cc^{-1})b^{-1}a^{-1} = ab(e)b^{-1}a^{-1} = aea^{-1} = e \quad (5.1.8)$$

L'élément $(c^{-1}b^{-1}a^{-1})$ est bien l'inverse de (abc) puisque le produit de ces deux éléments donne l'élément neutre e ; on vérifie ainsi la relation (5.1.7).

c) Commutativité

En général la multiplication entre les éléments d'un groupe n'est pas commutative :

$$ab \neq ba \quad (5.1.9)$$

Si tous les éléments d'un groupe sont commutatifs, un tel groupe est appelé *groupe abélien*.

d) Sous-groupes

À l'intérieur d'un groupe \mathbf{G} , on peut éventuellement trouver divers ensembles d'éléments de \mathbf{G} qui forment des groupes plus petits ; ces sous-ensembles sont appelés des *sous-groupes*.

Ainsi l'élément neutre e est en lui-même un groupe d'ordre un. L'élément neutre appartient évidemment à tous les sous-groupes d'un groupe donné. De manière générale, un élément d'un groupe peut appartenir à différents sous-groupes.

e) Groupe produit

Soient deux groupes finis \mathbf{G} et \mathbf{H} d'ordre respectif g et h , dont les éléments sont respectivement g_1, g_2, \dots, g_g et h_1, h_2, \dots, h_h .

Supposons que tous les éléments de \mathbf{G} soient distincts de ceux de \mathbf{H} , à part l'identité e . Considérons alors toutes les paires (g_i, h_j) . On obtient un nouvel ensemble de gh éléments qui peut être considéré comme un groupe en choisissant comme définition du produit de deux paires quelconques, (g_i, h_j) et (g_k, h_l) , la formule :

$$(g_i, h_j)(g_k, h_l) = (g_i g_k, h_j h_l) = (g_m, h_q) \quad (5.1.10)$$

On appelle *produit direct* de \mathbf{G} par \mathbf{H} ce nouvel ensemble et on le note $\mathbf{G} \otimes \mathbf{H}$; son ordre est égal à gh .

Un cas important de produit direct est celui où les groupes \mathbf{G} et \mathbf{H} sont eux-mêmes des sous-groupes d'un même groupe dont tous les éléments de \mathbf{G} et de \mathbf{H} commutent. Dans ce cas, les paires (g_i, h_j) s'identifient aux produits $g_i h_j$, au sens de la loi du groupe. Le produit de deux paires quelconques vérifie évidemment la formule (5.1.10) :

$$(g_i h_j)(g_k h_l) = g_i h_j g_k h_l = (g_i g_k)(h_j h_l) = (g_m h_q) \quad (5.1.11)$$

f) Groupes isomorphes

Soient deux groupes \mathbf{G} et \mathbf{H} de même ordre tels qu'à chaque élément g_i de \mathbf{G} on puisse faire correspondre un élément h_i de \mathbf{H} avec une correspondance biunivoque. De plus cette correspondance doit conserver le produit, c'est-à-dire être telle que si g_i correspond à h_i et g_j à h_j , alors à l'élément $g_i g_j$ correspond l'élément $h_i h_j$. Dans ce cas, on dit que les groupes \mathbf{G} et \mathbf{H} sont des *groupes isomorphes*.

g) Groupes homomorphes

Considérons un groupe \mathbf{G} à tout élément duquel on peut associer un élément et un seul d'un autre groupe \mathbf{H} . Par contre, à tout élément de \mathbf{H} peut être associé au moins un élément du groupe \mathbf{G} et donc éventuellement plusieurs. Si de plus cette correspondance conserve le produit au sens indiqué pour les groupes isomorphes, alors on dit que les deux groupes sont *homomorphes*.

Notons les éléments de \mathbf{G} sous la forme : $g_i = G(h_i)$, rappelant ainsi la correspondance entre les éléments des deux groupes. La conservation du produit entre éléments correspondants s'écrit alors :

$$G(h_i)G(h_j) = G(h_i h_j) \quad (5.1.12)$$

La formule (5.1.12) sera appelée par la suite la *propriété d'homomorphie* des groupes.

5.2 REPRÉSENTATION D'UN GROUPE

5.2.1 Exemple de représentation

Considérons les rotations d'un angle α , notées $\mathcal{R}(\alpha)$ dans un plan \mathcal{P} autour d'un axe Δ perpendiculaire à ce plan. On vérifie aisément que l'ensemble des rotations $\mathcal{R}(\alpha)$, $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, forme un groupe qui possède une infinité continue d'éléments.

Une rotation $\mathcal{R}(\alpha)$ transforme un point (x, y) du plan \mathcal{P} en un autre point (x', y') . Écrivons cette transformation sous la forme :

$$\mathcal{R}(\alpha)(x, y) = (x', y') \quad (5.2.1)$$

Soit $F(x, y)$ une fonction définie en chaque point du plan \mathcal{P} . Appelons *opérateur de rotation* $R(\alpha)$, l'opérateur qui agissant sur la fonction $F(x, y)$ la transforme en $F(x', y')$, soit :

$$F(x', y') = R(\alpha)F(x, y) \quad (5.2.2)$$

À chaque rotation $\mathcal{R}(\alpha)$, on peut associer un opérateur de rotation $R(\alpha)$ défini par (5.2.2). On dit que la transformation sur $F(x, y)$ est induite par $\mathcal{R}(\alpha)$ sur le point (x, y) . Remarquons que les rotations $\mathcal{R}(\alpha)$ agissent sur l'espace ponctuel formé par les points du plan alors que l'opérateur associé $R(\alpha)$ agit dans l'espace des fonctions $F(x, y)$.

Considérons un espace de fonctions $F(x, y)$ structuré en espace vectoriel \mathcal{E} ; dans ce cas, les opérateurs $R(\alpha)$ agissent sur les vecteurs de l'espace \mathcal{E} . On dit que l'ensemble des opérateurs $R(\alpha)$, associés aux rotations $\mathcal{R}(\alpha)$, forme une *représentation* du groupe des rotations planes.

5.2.2 Définition d'une représentation d'un groupe

Soit un groupe \mathbf{G} dont les éléments sont notés g . Donnons-nous un espace vectoriel \mathcal{E}_n de dimension finie n . À chaque élément g du groupe, faisons correspondre un opérateur G qui, agissant sur un vecteur ψ de \mathcal{E}_n , donne un vecteur transformé ψ' de \mathcal{E}_n , tel que :

$$\psi' = G\psi \quad (5.2.3)$$

Choisissons de plus un opérateur G linéaire, c'est-à-dire tel que :

$$G(\lambda\psi + \mu\psi) = \lambda G\psi + \mu G\psi \quad (5.2.4)$$

Enfin, imposons aux opérateurs associés G la propriété d'homomorphie (5.1.12). Soient trois éléments de \mathbf{G} : g_i, g_j, g_k , tels que $g_i g_j = g_k$, et soient $G(g_i), G(g_j), G(g_k)$ leurs opérateurs associés respectifs ; ces derniers doivent être tels que, appliqués à un vecteur ψ de \mathcal{E}_n , on ait :

$$G(g_i)[G(g_j)\psi] = G(g_k)\psi = G(g_i g_j)\psi \quad (5.2.5)$$

Autrement dit, les opérateurs associés doivent vérifier la relation d'homomorphie (5.1.12) :

$$G(g_i)G(g_j) = G(g_i g_j) \quad (5.2.6)$$

Ainsi l'opérateur $G(g_k)$ associé au produit $g_i g_j$ de deux éléments du groupe doit correspondre au produit des opérateurs associés respectivement à chacun des éléments g_i et g_j .

Supposons qu'à chaque élément du groupe \mathbf{G} , on ait fait correspondre un opérateur linéaire G pouvant agir sur les éléments d'un espace vectoriel \mathcal{E}_n et vérifiant la propriété (5.2.6). On dit que ces opérateurs représentent le groupe \mathbf{G} ou encore qu'ils forment une *représentation linéaire* du groupe.

L'espace vectoriel \mathcal{E}_n est appelé *espace de représentation* du groupe \mathbf{G} . La dimension de \mathcal{E}_n s'appelle la *dimension* de la représentation. Une représentation est donc un ensemble d'opérateurs que nous noterons généralement par les symboles Γ ou D .

De manière plus générale, si un groupe \mathbf{T} d'opérateurs linéaires agissant sur un espace vectoriel \mathcal{E}_n est homomorphe au groupe \mathbf{G} , on dit que le groupe \mathbf{T} constitue une représentation du groupe \mathbf{G} .

► Représentation matricielle

Les opérateurs agissant sur des vecteurs sont des êtres mathématiques définis indépendamment de toute base de l'espace vectoriel considéré. Le choix d'une base permet d'écrire la matrice d'un opérateur sur cette base comme nous l'avons vu au cours du chapitre 2.

À chaque opérateur $G(g)$ d'une représentation d'un groupe, on peut donc associer une matrice, notée $M(g)$. L'ensemble des matrices associées à chacun des éléments du groupe est appelé une représentation donnée sous forme matricielle ou plus brièvement une *représentation matricielle* du groupe.

La trace d'une matrice $M(g)$ s'appelle le *caractère* de l'élément g du groupe dans la représentation considérée. Le caractère est noté $\chi(g)$, soit :

$$\chi(g) = \text{Tr } M(g) \quad (5.2.7)$$

L'ensemble des caractères relatifs à tous les éléments du groupe constitue le *caractère de la représentation*.

5.2.3 Représentations réductibles et irréductibles

Considérons un espace vectoriel de représentation \mathcal{E}_n d'un groupe G . Notons Γ_n la représentation de G .

Soient \mathcal{F}_1 et \mathcal{F}_2 deux sous-espaces de \mathcal{E}_n . Si tout vecteur ψ de \mathcal{E}_n peut s'écrire de façon unique sous la forme $\psi = \phi_1 + \phi_2$, avec ϕ_1 et ϕ_2 appartenant respectivement à \mathcal{F}_1 et \mathcal{F}_2 , on dit que \mathcal{E}_n est *somme directe* des deux sous-espaces \mathcal{F}_1 et \mathcal{F}_2 et l'on écrit :

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \quad (5.2.8)$$

a) Somme directe de deux représentations

Supposons que toutes les transformations du groupe G appliquées à n'importe quel vecteur ψ_1 du sous-espace \mathcal{F}_1 redonnent un vecteur appartenant à \mathcal{F}_1 . On dit alors que le sous-espace est *stable* par le groupe G .

En conséquence, le sous-espace vectoriel \mathcal{F}_1 peut servir d'espace de représentation pour le groupe G . Notons Γ_1 la représentation définie sur \mathcal{F}_1 . D'autre part, supposons que \mathcal{F}_2 soit également stable par le groupe G et serve à former une représentation de G notée Γ_2 .

On dit que la représentation Γ_n , ayant pour espace de représentation \mathcal{E}_n , est la *somme directe des représentations* Γ_1 et Γ_2 et l'on écrit :

$$\Gamma_n = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \quad (5.2.9)$$

b) Définitions

Si aucun sous-espace vectoriel de \mathcal{E}_n n'est stable par G , on dit que la représentation Γ_n est *irréductible*. En d'autres termes, si Γ_n est une représentation irréductible, elle ne peut pas être décomposée en somme directe de deux ou plusieurs représentations.

Dans le cas contraire, on dit que la représentation est *réductible*. Par définition, toute représentation réductible est donc la somme directe de deux ou plusieurs représentations.

5.2.4 Représentations équivalentes

Soient deux bases $\{\mathbf{e}_j\}$ et $\{\mathbf{e}'_i\}$ d'un espace vectoriel de représentation V_n ; ces bases sont liées entre elles par les relations :

$$\mathbf{e}'_i = \sum_j A_{ji} \mathbf{e}_j \quad ; \quad \mathbf{e}_j = \sum_i (A^{-1})_{ij} \mathbf{e}'_i \quad (5.2.10)$$

Notons A et A^{-1} les matrices ayant respectivement pour éléments A_{ji} et $(A^{-1})_{ij}$. Soient $M(g)$ et $M'(g)$ les matrices formant respectivement les représentations Γ_n et Γ'_n obtenues à partir des bases $\{\mathbf{e}_j\}$ et $\{\mathbf{e}'_i\}$. On a les relations suivantes entre matrices équivalentes :

$$M'(g) = A^{-1}M(g)A \quad (5.2.11)$$

La représentation Γ'_n , donnée sous forme matricielle $M'(g)$, est dite *équivalente* (ou isomorphe) à la représentation Γ_n formée des matrices $M(g)$. Ces deux représentations se déduisant l'une de l'autre par un changement des vecteurs de base ne sont pas essentiellement différentes et elles pourront être identifiées entre elles selon les besoins.

Les caractères de représentations équivalentes sont égaux. En effet, on a :

$$\chi'(g) = \text{Tr} M'(g) = \text{Tr} A^{-1}M(g)A = \text{Tr} A^{-1}AM(g) = \text{Tr} M(g) = \chi(g)$$

5.2.5 Produit direct de représentations

Soient deux espaces de représentation \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q d'un groupe \mathbf{G} ; notons $A(g_i)$ et $B(g_i)$ les opérateurs linéaires associés à un élément g_i de \mathbf{G} , agissant respectivement dans \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q et formant les représentations respectives Γ_p et Γ_q .

Montrons que si l'espace $\mathcal{E}_{pq} = \mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$ est choisi comme espace de représentation de \mathbf{G} , alors l'ensemble des opérateurs :

$$A(g_i) \otimes B(g_i) = (A \otimes B)(g_i) \quad (5.2.12)$$

où g_i parcourt tout le groupe, constitue une représentation de \mathbf{G} . La plupart des propriétés que doit satisfaire une représentation étant aisées à vérifier, il suffit de démontrer la propriété (5.2.6). Or, utilisant la formule du produit tensoriel de deux opérateurs, on obtient :

$$\begin{aligned} [(A \otimes B)(g_i)][(A \otimes B)(g_k)] &= [A(g_i)A(g_k)] \otimes [B(g_i)B(g_k)] \\ &= (A \otimes B)(g_i g_k) \end{aligned} \quad (5.2.13)$$

La représentation réalisée par les opérateurs $(A \otimes B)(g_i)$ s'appelle le *produit tensoriel*, ou encore le *produit direct*, des représentations Γ_p et Γ_q ; cette représentation est notée :

$$\Gamma_{pq} = \Gamma_p \otimes \Gamma_q \quad (5.2.14)$$

a) Décomposition de Clebsch-Gordan

Si les représentations Γ_p et Γ_q sont irréductibles, leur produit direct est en général réductible. La décomposition de ce produit direct $\Gamma_p \otimes \Gamma_q$ sous la forme d'une somme directe de représentations irréductibles Γ_k du groupe :

$$\Gamma_p \otimes \Gamma_q = \sum_k \oplus a_{pqk} \Gamma_k \quad (5.2.15)$$

s'appelle la décomposition de Clebsch-Gordan.

L'espace vectoriel $\mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$ est l'espace de représentation de $\Gamma_p \otimes \Gamma_q$; d'autre part, à chaque représentation Γ_k correspond un espace de représentation \mathcal{E}_k . En conséquence, l'espace $\mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$ se décompose également en une somme directe d'espaces vectoriels \mathcal{E}_k :

$$\mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q = \sum_k \oplus a_{pqk} \mathcal{E}_k \quad (5.2.16)$$

b) Représentation matricielle

Déterminons les matrices des opérateurs $(A \otimes B)(g) = C(g)$ agissant dans l'espace $\mathcal{E}_p \otimes \mathcal{E}_q$. Soient $\{\psi_i\}$ et $\{\phi_j\}$ les bases respectives de \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_q ; notons A et B les matrices des opérateurs $A(g)$ et $B(g)$, dont les éléments matriciels sont définis par :

$$A(g)\psi_i = \sum_k a_{ki}\psi_k \quad ; \quad B(g)\phi_j = \sum_l b_{lj}\phi_l \quad (5.2.17)$$

Utilisant (5.2.17) ainsi que la propriété (2.1.42) du produit tensoriel d'opérateurs, on obtient :

$$C(g)(\psi_i \otimes \phi_j) = \sum_{kl} a_{ki}b_{lj} \psi_k \otimes \phi_l = \sum_{kl} c_{ki,lj} \psi_k \otimes \phi_l \quad (5.2.18)$$

Les quantités $c_{ki,lj} = a_{ki}b_{lj}$ sont les éléments matriciels de la matrice C de l'opérateur $C(g)$. Nous dirons que C est le *produit tensoriel de la matrice A par la matrice B* et nous la noterons $C = A \otimes B$. Les matrices C constituent une représentation matricielle, notée $\Gamma_p \otimes \Gamma_q$, du groupe G.

Les éléments d'une matrice $A \otimes B$ sont classés selon la disposition suivante :

$$C = A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B & \dots & a_{1p}B \\ a_{21}B & a_{22}B & \dots & a_{2p}B \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{p1}B & a_{p2}B & \dots & a_{pp}B \end{bmatrix} \quad (5.2.19)$$

Les sous-matrices $a_{ij}B$ possèdent des éléments $c_{ki,lj} = a_{ki}b_{lj}$ qui sont classés selon l'ordre utilisé dans la matrice B.

c) *Caractère d'un produit direct*

La disposition (5.2.19) des éléments matriciels $c_{ki,lj} = a_{ki}b_{lj}$ montre que la trace de $A \otimes B$ est donnée par :

$$\text{Tr}(A \otimes B) = \sum_i a_{ii} (\text{Tr } B) = (\text{Tr } A) (\text{Tr } B) \quad (5.2.20)$$

Le caractère de la représentation produit direct $\Gamma_p \otimes \Gamma_q$ est égal au produit des caractères des représentations facteurs, soit :

$$\chi(\Gamma_p \otimes \Gamma_q) = \chi(\Gamma_p)\chi(\Gamma_q) \quad (5.2.21)$$

d) *Notation d'une matrice*

Nous noterons les opérateurs et les matrices par le même symbole, celui des opérateurs étant en italique et celui des matrices en caractères droits. Les représentations d'un groupe par des opérateurs ou par leurs matrices sont notées de manière identique.

5.3 REPRÉSENTATION EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

5.3.1 Opérateurs agissant sur des fonctions d'onde

Considérons une transformation géométrique \mathcal{G} — par exemple, une rotation, une symétrie par rapport à un plan, etc. — qui transforme un point (x, y, z) de l'espace tridimensionnel en un point (x', y', z') . Écrivons cette transformation de symétrie sous la forme :

$$(x', y', z') = \mathcal{G}(x, y, z) \quad (5.3.1)$$

Notons \mathbf{r} le point (x, y, z) et \mathbf{r}' le point (x', y', z') ; la transformation précédente s'écrit alors :

$$\mathbf{r}' = \mathcal{G} \mathbf{r} \quad (5.3.2)$$

Soit $\psi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde d'une particule d'un système quantique. Notons $\psi'(\mathbf{r})$ la fonction d'onde de cette même particule après application de la transformation \mathcal{G} au système physique. Ce dernier restant physiquement identique à lui-même après cette transformation, la valeur de la fonction d'onde initiale $\psi(\mathbf{r})$, au point \mathbf{r} , se trouve égale à la valeur de la fonction d'onde $\psi'(\mathbf{r}')$, au point $\mathbf{r}' = \mathcal{G} \mathbf{r}$, soit :

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}) \quad (5.3.3)$$

Puisque $\mathbf{r} = \mathcal{G}^{-1} \mathbf{r}'$, la relation (5.3.3) s'écrit : $\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathcal{G}^{-1} \mathbf{r}')$. Le point \mathbf{r}' étant un point quelconque de l'espace, on peut écrire cette dernière relation sous la forme générale :

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathcal{G}^{-1} \mathbf{r}) \quad (5.3.4)$$

Notons G l'opérateur associé à la transformation \mathcal{G} qui, agissant sur $\psi(\mathbf{r})$, donne une fonction $\psi'(\mathbf{r})$ telle que :

$$\psi'(\mathbf{r}) = G\psi(\mathbf{r}) \quad (5.3.5)$$

Les formules (5.3.4) et (5.3.5) nous donnent finalement pour définition de l'opérateur G :

$$G\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathcal{G}^{-1}\mathbf{r}) \quad (5.3.6)$$

5.3.2 Représentation d'un groupe

Supposons que les fonctions d'onde ψ forment un espace vectoriel \mathcal{E} . Si les transformations \mathcal{G} forment un groupe \mathbf{G} , nous allons voir que l'ensemble des opérateurs G , agissant sur les fonctions d'onde, forment une représentation linéaire de \mathbf{G} , l'espace \mathcal{E} étant l'espace de représentation. Pour cela, il faut vérifier que les opérateurs G satisfont bien aux propriétés exigées pour une représentation linéaire.

a) Opérateur linéaire

La linéarité des opérateurs G associés à une transformation \mathcal{G} résulte de leur définition même. En effet, considérons deux fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et $\phi(\mathbf{r})$; on a selon (5.3.6) :

$$\begin{aligned} G[\lambda\psi + \mu\phi](\mathbf{r}) &= [\lambda\psi + \mu\phi](\mathcal{G}^{-1}\mathbf{r}) = \lambda\psi(\mathcal{G}^{-1}\mathbf{r}) + \mu\phi(\mathcal{G}^{-1}\mathbf{r}) \\ &= \lambda G\psi(\mathbf{r}) + \mu G\phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

ce qui montre la linéarité de l'opérateur G .

b) Propriété d'homomorphie

Les opérateurs d'une représentation doivent vérifier la relation (5.2.6). Notons G_i , G_j et G_k les opérateurs associés respectivement aux transformations \mathcal{G}_i , \mathcal{G}_j et $\mathcal{G}_k = \mathcal{G}_j \mathcal{G}_i$. Appliquons successivement les opérateurs G_i et G_j à une fonction $\psi(\mathbf{r})$; on obtient :

$$\begin{aligned} G_j[G_i\psi](\mathbf{r}) &= [G_i\psi](\mathcal{G}_j^{-1}\mathbf{r}) = \psi[\mathcal{G}_i^{-1}(\mathcal{G}_j^{-1}\mathbf{r})] = \psi[(\mathcal{G}_j\mathcal{G}_i)^{-1}\mathbf{r}] \\ &= \psi(\mathcal{G}_k^{-1}\mathbf{r}) = G_k\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

En termes d'opérateurs, la relation (5.3.8) s'écrit :

$$G_j G_i = G_k \quad (5.3.9)$$

Les opérateurs G conservent donc le produit existant entre les transformations du groupe. Ils peuvent donc constituer une représentation du groupe \mathbf{G} .

Pour un espace de configuration à n coordonnées, x_1, x_2, \dots, x_n , les raisonnements ci-dessus sont identiques. La formule de définition (5.3.6) d'un opérateur, associé à une transformation agissant sur l'espace de configuration, est alors semblable, la fonction ψ étant une fonction à n variables et \mathbf{r} un point de l'espace de configuration.

5.4 GROUPE DES ROTATIONS DANS UN PLAN

5.4.1 Groupe SO(2)

a) Groupes de Lie

Les *groupes de Lie* sont des groupes caractérisés par un ou plusieurs paramètres continus et qui comportent une infinité d'éléments. Ces groupes sont définis de manière générale par un ensemble de propriétés.

Comme nous n'aurons besoin que d'un nombre restreint de groupes de Lie, nous décrirons directement ces groupes sans nous contraindre à une étude générale que nous avons abordée dans notre ouvrage cité précédemment.

b) Groupe des rotations dans un plan

Le premier groupe de Lie que nous allons étudier est celui des rotations dans un plan \mathcal{P} autour d'un axe donné, perpendiculaire à ce plan. Ce groupe est appelé groupe SO(2). L'angle de rotation α est le paramètre continu qui caractérise les éléments du groupe que nous noterons $\mathcal{R}(\alpha)$. Le domaine de variation de α est borné, $0 \leq \alpha \leq 2\pi$. Le produit de deux rotations successives est une rotation du groupe SO(2) telle que :

$$\mathcal{R}(\alpha_1)\mathcal{R}(\alpha_2) = \mathcal{R}(\alpha_1 + \alpha_2) = \mathcal{R}(\alpha_3) \quad (5.4.1)$$

Le produit de deux rotations est commutatif et le groupe est abélien. La transformation inverse de $\mathcal{R}(\alpha)$ est notée $\mathcal{R}^{-1}(\alpha)$ et égale à $\mathcal{R}(-\alpha)$. L'élément identité du groupe est la rotation d'un angle nul, $\mathcal{R}(\alpha = 0)$.

c) Définition analytique d'une rotation

Les rotations $\mathcal{R}(\alpha)$ peuvent être considérées comme des applications qui transforment un point (x, y) de l'espace ponctuel à deux dimensions, en un autre point (x', y') du même espace, de sorte qu'on a :

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \alpha - y \sin \alpha = f_1(x, y ; \alpha) \\ y' &= x \sin \alpha + y \cos \alpha = f_2(x, y ; \alpha) \end{aligned} \quad (5.4.2)$$

Les deux fonctions $f_1(x, y ; \alpha)$ et $f_2(x, y ; \alpha)$ définissent analytiquement la rotation $\mathcal{R}(\alpha)$.

5.4.2 Exemple de représentation

Considérons l'espace vectoriel \mathcal{E}_2 ayant pour base les fonctions d'onde suivantes, exprimées en coordonnées sphériques r, θ, φ décrites sur la figure 5.1 :

$$\begin{aligned} p_x &= f(r) \sin \theta \cos \varphi \\ p_y &= f(r) \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (5.4.3)$$

Considérons une rotation $\mathcal{R}(\alpha)$ autour de l'axe Oz , dans le plan xOy . Utilisons la définition (5.3.6) pour l'opérateur de rotation $R(\alpha)$, associé à la rotation $\mathcal{R}(\alpha)$, agissant sur les fonctions d'onde de \mathcal{E}_2 . On obtient :

$$\begin{aligned} R(\alpha)p_x &= p_x[\mathcal{R}^{-1}(\alpha)] = f(r) \sin \theta \cos(\varphi - \alpha) \\ &= f(r) \sin \theta (\cos \varphi \cos \alpha + \sin \varphi \sin \alpha) \\ &= p_x \cos \alpha + p_y \sin \alpha \end{aligned} \quad (5.4.4)$$

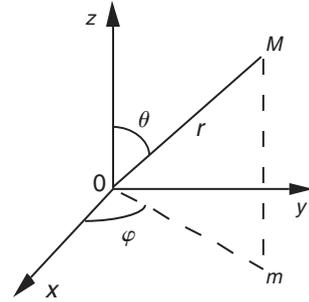


Figure 5.1

On obtient de même :

$$R(\alpha)p_y = p_y[\mathcal{R}^{-1}(\alpha)] = -p_x \sin \alpha + p_y \cos \alpha \quad (5.4.5)$$

Les opérateurs $R(\alpha)$ transforment entre eux les vecteurs de \mathcal{E}_2 selon les relations (5.4.4) et (5.4.5). L'ensemble continu des opérateurs $R(\alpha)$, correspondant chacun à un angle α différent, constitue une représentation du groupe $SO(2)$; l'espace de représentation est l'espace vectoriel \mathcal{E}_2 .

Les éléments matriciels de la matrice $R(\alpha)$ de l'opérateur $R(\alpha)$ sont les composantes des transformées des vecteurs de base, d'où :

$$R(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (5.4.6)$$

L'ensemble continu des matrices $R(\alpha)$ constitue une représentation matricielle, de dimension deux, du groupe $SO(2)$.

Remarque : La matrice de rotation (5.4.6) peut également être obtenue en considérant comme espace de représentation celui formé par les vecteurs du plan dans lequel s'effectue la rotation. Dans ce cas, la distinction entre les rotations $\mathcal{R}(\alpha)$ et les opérateurs de rotation $R(\alpha)$ est cependant moins nette que si l'on considère un espace vectoriel formé de fonctions comme espace de représentation.

5.4.3 Générateur infinitésimal

a) Rotation infinitésimale

Le paramètre α étant continu, on va pouvoir considérer des rotations infinitésimales $\mathcal{R}(d\alpha)$ d'un angle $d\alpha$ infiniment petit. À une rotation $\mathcal{R}(d\alpha)$ on va associer un opérateur infinitésimal $R(d\alpha)$.

Nous allons considérer une rotation infinitésimale $\mathcal{R}(d\alpha)$ au voisinage de l'origine des angles, $\alpha = 0$. Les formules de transformation (5.4.2) des points du plan deviennent alors :

$$\begin{aligned} x' &= x + dx = x \cos(d\alpha) - y \sin(d\alpha) \\ y' &= y + dy = x \sin(d\alpha) + y \cos(d\alpha) \end{aligned} \quad (5.4.7)$$

En développant les fonctions cosinus et sinus au voisinage de $\alpha = 0$ et en se limitant au premier ordre, on obtient :

$$dx = x' - x = -y d\alpha \quad ; \quad dy = y' - y = x d\alpha \quad (5.4.8)$$

D'autre part, considérons une fonction $F(x, y)$ dérivable par rapport à x et y . Utilisons la définition (5.3.6) d'un opérateur $R(d\alpha)$ associé à la rotation $\mathcal{R}(d\alpha)$, agissant sur la fonction $F(x, y)$:

$$\begin{aligned} R(d\alpha)F(x, y) &= F[\mathcal{R}^{-1}(d\alpha)(x, y)] = F(x - dx, y - dy) \\ &= F(x, y) - \frac{\partial F}{\partial x} dx - \frac{\partial F}{\partial y} dy \end{aligned} \quad (5.4.9)$$

En remplaçant dans (5.4.9) dx et dy par leurs expressions respectives (5.4.8), on obtient :

$$R(d\alpha)F(x, y) = \left(1 + y \frac{\partial}{\partial x} d\alpha - x \frac{\partial}{\partial y} d\alpha \right) F(x, y) \quad (5.4.10)$$

La fonction $F(x, y)$ étant quelconque dans cette dernière relation, l'opérateur infinitésimal de rotation a pour expression :

$$R(d\alpha) = \left(1 + y \frac{\partial}{\partial x} d\alpha - x \frac{\partial}{\partial y} d\alpha \right) = \mathbb{1} - L_z d\alpha \quad (5.4.11)$$

avec :

$$L_z = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \quad (5.4.12)$$

L'opérateur L_z est appelé le *générateur infinitésimal* du groupe des rotation planes. Cette appellation vient du fait que tout opérateur de rotation finie $R(\alpha)$ peut s'exprimer en fonction de L_z . L'égalité (5.4.11) donne l'expression de $R(d\alpha)$ au voisinage de l'opérateur unité, la rotation $d\alpha$ étant effectuée au voisinage de $\alpha = 0$.

b) Rotation finie

Considérons à présent une rotation d'un angle fini. L'opérateur $R(\alpha)$ vérifie la relation :

$$R(\alpha + d\alpha) = R(\alpha)R(d\alpha) = R(d\alpha)R(\alpha) \quad (5.4.13)$$

puisque les opérateurs de rotation dans un plan commutent. Reportant l'expression (5.4.11) de $R(d\alpha)$ dans (5.4.13), il vient :

$$R(\alpha + d\alpha) = (\mathbb{1} - L_z d\alpha)R(\alpha) \quad (5.4.14)$$

soit encore :

$$\frac{R(\alpha + d\alpha) - R(\alpha)}{d\alpha} = -L_z R(\alpha) \quad (5.4.15)$$

Lorsque $d\alpha$ tend vers zéro, on obtient l'expression de la dérivée de l'opérateur de rotation par rapport au paramètre α , soit :

$$\frac{dR(\alpha)}{d\alpha} = -L_z R(\alpha) \quad (5.4.16)$$

Pour obtenir une solution de cette équation différentielle, considérons l'opérateur exponentiel défini par la série (2.1.40), à savoir :

$$\exp(-\alpha L_z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha L_z)^n}{n!} \quad (5.4.17)$$

La dérivée terme à terme de cette série, par rapport à α , nous donne, puisque L_z ne dépend pas de α :

$$\frac{d}{d\alpha} \exp(-\alpha L_z) = -L_z \exp(-\alpha L_z) \quad (5.4.18)$$

L'opérateur $\exp(-\alpha L_z)$ est donc une solution de l'équation différentielle (5.4.16) avec la condition initiale $R(\alpha = 0) = \mathbb{1}$, d'où :

$$R(\alpha) = \exp(-\alpha L_z) \quad (5.4.19)$$

L'opérateur infinitésimal L_z apparaît dans cette expression et constitue le « générateur » des rotations finies.

5.4.4 Matrice infinitésimale

Considérons la représentation matricielle de $SO(2)$ donnée par les matrices (5.4.6) des opérateurs $R(\alpha)$. Les éléments de la matrice de l'opérateur $dR(\alpha)/d\alpha$ sont les dérivées des éléments de la matrice représentant l'opérateur $R(\alpha)$. On a donc la matrice :

$$\frac{dR(\alpha)}{d\alpha} = \begin{bmatrix} -\sin \alpha & -\cos \alpha \\ \cos \alpha & -\sin \alpha \end{bmatrix} \quad (5.4.20)$$

qui représente l'opérateur $dR(\alpha)/d\alpha$ sur la base (5.4.3) de l'espace vectoriel \mathcal{E}_2 . Pour $\alpha = 0$, on a $R(\alpha = 0) = \mathbb{1}$ et la relation (5.4.16) nous donne alors :

$$-L_z = \left(\frac{dR(\alpha)}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} \quad (5.4.21)$$

La matrice, notée $-L_z$, représentant l'opérateur $-L_z$ s'obtient donc en faisant $\alpha = 0$ dans l'expression de la matrice (5.4.20), soit :

$$-L_z = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.4.22)$$

On obtient la *matrice infinitésimale* représentant le générateur infinitésimal du groupe $SO(2)$. Le développement de la matrice $R(\alpha)$, pour α très petit, au voisinage de la *matrice unité*, notée $\mathbb{1}$, peut donc s'écrire :

$$R(\alpha) = \mathbb{1} - \alpha L_z \quad (5.4.23)$$

Pour une rotation finie, l'opérateur de rotation $R(\alpha)$ s'écrit sous la forme (5.4.19). Remplaçant l'opérateur infinitésimal L_z par la matrice infinitésimale L_z , on obtient l'expression de la matrice $R(\alpha)$ sous la forme :

$$R(\alpha) = \exp(-\alpha L_z) \quad (5.4.24)$$

5.5 GROUPE DES ROTATIONS SPATIALES

5.5.1 Groupe SO(3)

Une rotation spatiale peut être caractérisée par son axe et son angle de rotation. La direction de l'axe de rotation peut être repérée par deux angles. Compte tenu de l'angle de rotation, il faut donc trois paramètres pour caractériser une rotation spatiale.

L'axe de rotation peut également être donné par un vecteur unitaire \mathbf{u} porté par l'axe. Nous noterons $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\theta)$ une rotation dans l'espace d'un angle θ autour d'un axe défini par un vecteur unitaire \mathbf{u} .

Considérons l'ensemble de toutes les rotations $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\theta)$ autour de tous les axes passant par un point O donné de l'espace et que nous prendrons comme origine des axes. Ces rotations forment un groupe puisque le produit de deux rotations est encore une rotation et que les autres axiomes de définition d'un groupe sont aisément vérifiées. Les éléments du groupe ne sont pas commutatifs :

$$\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\theta)\mathcal{R}_{\mathbf{u}'}(\theta') \neq \mathcal{R}_{\mathbf{u}'}(\theta')\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\theta) \quad (5.5.1)$$

sauf dans le cas de deux rotations successives autour d'un même axe.

Le groupe des rotations $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\theta)$ est appelé le *groupe des rotations spatiales* et noté SO(3).

5.5.2 Représentation matricielle à trois dimensions de SO(3)

Considérons comme espace de représentation \mathcal{E}_3 celui des vecteurs de l'espace géométrique. Notons $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ les vecteurs de base de \mathcal{E}_3 . Une rotation quelconque peut être décomposée en trois rotations successives d'angles α, β, γ autour respectivement des axes Ox, Oy, Oz d'un repère cartésien. Notons $R_x(\alpha), R_y(\beta), R_z(\gamma)$ les opérateurs correspondant respectivement à chacune de ces rotations.

Une rotation $R_z(\gamma)$ autour de l'axe Oz laisse inchangé le vecteur \mathbf{e}_3 , et les vecteurs \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 se transforment selon une rotation plane. On obtient donc la matrice de rotation représentant l'opérateur $R_z(\gamma)$ sur la base de \mathcal{E}_3 :

$$R_z(\gamma) = \begin{bmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.5.2)$$

Les rotations autour de l'axe Ox d'un angle α et autour de Oy d'un angle β correspondent respectivement aux matrices :

$$R_x(\alpha) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} ; \quad R_y(\beta) = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (5.5.3)$$

Remarquons que les signes des éléments matriciels non-diagonaux de la matrice $R_y(\beta)$ sont les opposés de ceux des deux autres matrices $R_x(\alpha)$ et $R_z(\gamma)$. Ceci résulte du sens de la rotation autour de l'axe Oy qui, par convention, est toujours de sens direct.

Une rotation quelconque peut donc être représentée par le produit des matrices :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_x(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma) \quad (5.5.4)$$

5.5.3 Opérateurs infinitésimaux

Pour une rotation $\mathcal{R}_z(\gamma)$, nous pouvons faire un raisonnement identique à celui du paragraphe 5.4.3 en appliquant l'opérateur associé $R_z(\gamma)$ à une fonction $F(x, y, z)$. Puisque z ne varie pas par rotation autour de l'axe Oz , on retrouve le même opérateur de rotation infinitésimale, donné par (5.4.12), soit :

$$L_z = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \quad (5.5.5)$$

Pour des rotations $\mathcal{R}_x(\alpha)$ et $\mathcal{R}_y(\beta)$, un raisonnement analogue à celui utilisé pour les rotations autour de l'axe Oz , nous donne pour les générateurs infinitésimaux correspondants :

$$L_x = y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \quad ; \quad L_y = z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \quad (5.5.6)$$

Introduisons le vecteur \mathbf{L} ayant pour composantes les générateurs infinitésimaux. Ce vecteur peut s'écrire sous la forme du produit vectoriel :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \nabla \quad (5.5.7)$$

Les opérateurs de rotation, pour des angles infinitésimaux de rotation, s'écrivent au voisinage de l'opérateur unité :

$$R_x(\alpha) = \mathbb{1} - L_x \alpha \quad ; \quad R_y(\beta) = \mathbb{1} - L_y \beta \quad ; \quad R_z(\gamma) = \mathbb{1} - L_z \gamma \quad (5.5.8)$$

Les matrices infinitésimales des générateurs infinitésimaux s'obtiennent en prenant les dérivées des matrices (5.5.2) et (5.5.3) pour un angle nul de rotation. On obtient :

$$-L_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad -L_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad -L_z = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.5.9)$$

Les matrices de rotation au voisinage de la matrice unité ont des expressions analogues à (5.5.8), en remplaçant les générateurs infinitésimaux par les matrices infinitésimales correspondantes.

► Relations de commutation

On vérifie aisément que les matrices infinitésimales satisfont aux relations de commutation :

$$\begin{aligned} L_x L_y - L_y L_x &= -L_z \\ L_y L_z - L_z L_y &= -L_x \\ L_z L_x - L_x L_z &= -L_y \end{aligned} \quad (5.5.10)$$

Il en est évidemment de même pour les générateurs infinitésimaux.

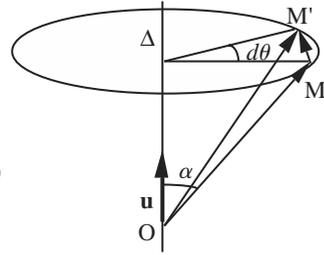


Figure 5.2

5.5.4 Rotation autour d'un axe quelconque

a) Variation infinitésimale d'un vecteur

Considérons un vecteur unitaire \mathbf{u} porté par un axe de rotation Δ (Fig. 5.2).

Soit $\mathbf{r} = \mathbf{OM}$ un vecteur effectuant une rotation d'un angle $d\theta$ infiniment petit autour de Δ . Après rotation, le vecteur \mathbf{r} devient $\mathbf{r}' = \mathbf{OM}'$. Le vecteur $d\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ est tangent au cercle de rayon $r \sin \alpha$, où α est l'angle que font la droite Δ et le vecteur \mathbf{r} . Le produit vectoriel $(\mathbf{u} \times \mathbf{r})$ est perpendiculaire au plan défini par \mathbf{u} et \mathbf{r} . Confondant, à la limite, la longueur de l'arc de courbe et la longueur dr , on obtient :

$$d\mathbf{r} = d\theta(\mathbf{u} \times \mathbf{r}) \quad (5.5.11)$$

b) Opérateur de rotation au voisinage de l'unité

Notons $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(d\theta)$ une rotation d'un angle $d\theta$ autour d'un axe Δ . Soit $R_{\mathbf{u}}(d\theta)$ l'opérateur agissant sur des fonctions $\psi(\mathbf{r})$, d'où :

$$R_{\mathbf{u}}(d\theta)\psi(\mathbf{r}) = \psi[\mathcal{R}_{\mathbf{u}}^{-1}(d\theta)\mathbf{r}] \quad (5.5.12)$$

Développant en série de Taylor et en se limitant au premier ordre, on obtient :

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{u}}(d\theta)\psi(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r} - d\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \frac{\partial\psi}{\partial x}dx - \frac{\partial\psi}{\partial y}dy - \frac{\partial\psi}{\partial z}dz \\ &= \psi(\mathbf{r}) - d\mathbf{r} \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.5.13)$$

L'expression (5.5.11) de $d\mathbf{r}$ nous donne alors :

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{u}}(d\theta)\psi(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}) - d\theta(\mathbf{u} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) \\ &= [1 - d\theta\mathbf{u} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla)]\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.5.14)$$

Le vecteur $(\mathbf{r} \times \nabla)$ est le vecteur \mathbf{L} donné par (5.5.7), d'où l'expression de l'opérateur de rotation infinitésimale au voisinage de l'opérateur unité :

$$R_{\mathbf{u}}(d\theta) = \mathbb{1} - d\theta(\mathbf{u} \cdot \mathbf{L}) \quad (5.5.15)$$

Une expression analogue s'écrit pour la matrice infinitésimale de rotation, le vecteur \mathbf{L} ayant alors pour composantes les matrices infinitésimales (5.5.9).

c) Rotation finie

L'expression (5.5.15) permet d'obtenir une équation différentielle analogue à (5.4.16), soit :

$$\frac{dR_{\mathbf{u}}(\theta)}{d\theta} = -(\mathbf{u} \cdot \mathbf{L})R_{\mathbf{u}}(d\theta) \quad (5.5.16)$$

L'opérateur $(\mathbf{u} \cdot \mathbf{L})$ étant indépendant de la variable θ , on obtient pour solution :

$$R_{\mathbf{u}}(\theta) = \exp(-\theta \mathbf{u} \cdot \mathbf{L}) \quad (5.5.17)$$

Notons u_x, u_y, u_z , les composantes du vecteur \mathbf{u} . La formule précédente s'écrit :

$$R_{\mathbf{u}}(\theta) = \exp[-\theta(u_x L_x + u_y L_y + u_z L_z)] \quad (5.5.18)$$

5.5.5 Relations de structure

La représentation matricielle de dimension trois du groupe $SO(3)$ a pour matrices infinitésimales les matrices (5.5.9). Nous allons démontrer que toutes les représentations matricielles, de dimension quelconque, ont des générateurs infinitésimaux qui vérifient les mêmes relations de commutation que la représentation de dimension trois.

Pour chacune des rotations autour des axes Ox, Oy, Oz , les matrices infinitésimales respectives d'une représentation Γ de dimension quelconque seront notées A_x, A_y, A_z . Ces matrices sont obtenues en dérivant les matrices de la représentation et en prenant leur valeur pour un angle nul de rotation, comme nous l'avons fait ci-dessus pour la représentation de dimension trois. Ces matrices infinitésimales représentent les générateurs infinitésimaux de la représentation Γ .

► Démonstration

Considérons deux rotations : l'une d'un angle α autour de l'un des axes d'un repère cartésien, l'autre d'un angle β autour de l'un des autres axes cartésiens. Notons respectivement $R(\alpha)$ et $R'(\beta)$ les matrices correspondant à ces rotations, dans la représentation d'ordre trois donnée par (5.5.2) et (5.5.3). Formons alors la matrice suivante :

$$N = R(\alpha)R'(\beta)R(-\alpha)R'(-\beta) \quad (5.5.19)$$

Cette matrice est développable selon les puissances de α et β . Elle se réduit à la matrice unité $\mathbb{1}$ pour $\alpha = 0$ et $\beta = 0$, et elle se réduit également à $\mathbb{1}$ pour $\alpha = 0$ ou $\beta = 0$. Par conséquent, tous les termes du développement autre que le premier doivent contenir $\alpha\beta$ en facteur. Le terme du premier ordre de la matrice $N - \mathbb{1}$ sera donc de la forme $\alpha\beta P$, où P est une matrice infinitésimale. Pour obtenir P , il suffit d'effectuer le produit (5.5.19) en se limitant dans chaque facteur au terme du premier ordre. On a pour chaque matrice le développement au voisinage de la matrice unité, donné par (5.5.8) :

$$\begin{aligned} R(\alpha) &= \mathbb{1} - \alpha L_1 & ; & & R(-\alpha) &= \mathbb{1} + \alpha L_1 \\ R'(\beta) &= \mathbb{1} - \beta L_2 & ; & & R'(-\beta) &= \mathbb{1} + \beta L_2 \end{aligned} \quad (5.5.20)$$

où L_1 et L_2 sont des matrices infinitésimales L_x , L_y , ou L_z . Le produit de ces matrices nous donne, en se limitant au premier ordre :

$$N = \mathbb{1} + \alpha\beta(L_1L_2 - L_2L_1) + \dots \quad (5.5.21)$$

On aboutit ainsi au résultat suivant : si L_1 et L_2 sont des matrices infinitésimales, la matrice $(L_1L_2 - L_2L_1)$ est également une matrice infinitésimale. C'est ce que vérifient directement les formules (5.5.10).

La démonstration qui précède conduit cependant à un résultat plus général. En effet, notons A_1 et A_2 les matrices infinitésimales correspondant aux rotations considérées. D'après la manière même dont la matrice $(L_1L_2 - L_2L_1)$ a été obtenue, il lui correspond, dans la nouvelle représentation, la matrice $(A_1A_2 - A_2A_1)$ et cette dernière est également une matrice infinitésimale. Ainsi les trois matrices : $(A_xA_y - A_yA_x)$, $(A_yA_z - A_zA_y)$, $(A_zA_x - A_xA_z)$, étant des matrices infinitésimales, sont des combinaisons linéaires de A_x , A_y , A_z et les coefficients de ces combinaisons linéaires sont les mêmes pour toutes les représentations linéaires du groupe $SO(3)$. Les formules de commutation (5.5.10) nous montrent donc qu'on a :

$$A_xA_y - A_yA_x = -A_z ; A_yA_z - A_zA_y = -A_x ; A_zA_x - A_xA_z = -A_y \quad (5.5.22)$$

Ces relations sont évidemment identiques pour les opérateurs de la représentation et constituent les *relations de structure* du groupe $SO(3)$.

5.5.6 Opérateurs hermitiens

On vérifie aisément que les matrices de rotation (5.5.2) et (5.5.3) sont des matrices unitaires :

$$R^\dagger R = RR^\dagger = \mathbb{1} \quad (5.5.23)$$

Ceci tient au fait que les rotations conservent les longueurs et les angles. La propriété d'unitarité se conserve donc pour les matrices d'une représentation quelconque. Effectuons alors un développement limité de l'expression (5.5.23) au voisinage de la matrice unité en ne conservant que les termes du premier ordre ; on obtient pour une représentation quelconque :

$$(\mathbb{1} - A_i\alpha)^\dagger(\mathbb{1} - A_i\alpha) = \mathbb{1} - \alpha(A_i^\dagger + A_i) + \dots = \mathbb{1} \quad (5.5.24)$$

d'où :

$$A_x^\dagger = -A_x ; A_y^\dagger = -A_y ; A_z^\dagger = -A_z \quad (5.5.25)$$

Les matrices infinitésimales d'une représentation quelconque sont antihermitiennes. C'est ce qu'on vérifie, par exemple, pour les matrices (5.5.9). Pour obtenir des matrices hermitiennes, il suffit de multiplier les matrices infinitésimales par i . Ainsi :

$$J_x = iA_x ; J_y = iA_y ; J_z = iA_z \quad (5.5.26)$$

sont des matrices hermitiennes. Les opérateurs correspondants possèdent évidemment les mêmes propriétés que leurs matrices.

EXERCICES

Exercice 5.1. Représentation de dimension deux du groupe C_3

Soit \mathcal{R}_3^k une rotation d'un angle $2\pi k/3$ autour d'un axe Oz donné.

1. Montrer que l'ensemble des rotations \mathcal{R}_3^k pour $k = 1, 2, 3$ forme un groupe qu'on notera C_3 .

2. On considère l'espace vectoriel \mathcal{E}_2 ayant pour base les fonctions des coordonnées sphériques r, θ, φ :

$$p_x = f(r) \sin \theta \cos \varphi \quad ; \quad p_y = f(r) \sin \theta \sin \varphi \quad (1)$$

L'opérateur de rotation R_3^k associé à la rotation \mathcal{R}_3^k est défini par (5.3.6). L'espace vectoriel \mathcal{E}_2 est utilisé comme espace de représentation du groupe C_3 . Déterminer la représentation matricielle de C_3 .

Solution.

1. Le produit de deux rotations \mathcal{R}_3^k donne une rotation appartenant à C_3 . La rotation \mathcal{R}_3^3 est l'élément unité E . L'inverse de \mathcal{R}_3^k est la rotation inverse d'un même angle. Les trois éléments : $E, \mathcal{R}_3^1, \mathcal{R}_3^2$ forment donc un groupe.

2. La définition (5.3.6) des opérateurs associés à un élément d'un groupe s'écrit pour une rotation \mathcal{R}_3^k :

$$R_3^k \psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \mathcal{R}_3^{-k} \varphi) \quad (2)$$

Notons α l'angle de rotation tel que $\alpha = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$. Il vient, selon (5.4.4) et (5.4.5) :

$$R_3^k p_x = f(r) \sin \theta \cos(\varphi - \alpha) = p_x \cos \alpha + p_y \sin \alpha \quad (3)$$

$$R_3^k p_y = f(r) \sin \theta \sin(\varphi - \alpha) = -p_x \sin \alpha + p_y \cos \alpha \quad (4)$$

Compte tenu de (5.4.6), les matrices de rotation constituant la représentation matricielle du groupe C_3 sont :

$$(\mathcal{R}_3^k)_2 = \begin{bmatrix} \cos(2k\pi/3) & -\sin(2k\pi/3) \\ \sin(2k\pi/3) & \cos(2k\pi/3) \end{bmatrix} \quad ; \quad k = 1, 2, 3 \quad (5)$$

Exercice 5.2. Représentation de dimension trois du groupe $SO(2)$

On considère le groupe $SO(2)$ des rotations autour de l'axe Oz ; l'espace de représentation \mathcal{E}_3 a pour vecteurs de base les fonctions $\psi(r, \theta, \varphi)$:

$$s = f(r) \quad ; \quad p_x = f(r) \sin \theta \cos \varphi \quad ; \quad p_y = f(r) \sin \theta \sin \varphi \quad (1)$$

1. Déterminer deux sous-espaces supplémentaires \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 dans \mathcal{E}_3 .

2. Montrer que \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 sont des sous-espaces stables par $SO(2)$.

3. Déterminer les représentations matricielles, notées Γ_1 et Γ_2 , définies respectivement sur les sous-espaces \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 .

4. Montrer que les matrices de la représentation Γ_3 , définie sur \mathcal{E}_3 , sont des sommes directes des matrices de Γ_1 et Γ_2 .

Solution.

1. Les vecteurs de base de \mathcal{E}_3 sont orthogonaux entre eux pour le produit scalaire :

$$\langle \psi_i, \psi_j \rangle = \int \psi_i^* \psi_j d^3r \quad (2)$$

où ψ_j représente l'un des vecteurs de base. L'espace \mathcal{E}_1 ayant pour base le vecteur $s = f(r)$ constitue un sous-espace vectoriel de \mathcal{E}_3 , de dimension un. L'espace \mathcal{E}_2 ayant pour base p_x et p_y forme également un sous-espace de \mathcal{E}_3 . L'espace \mathcal{E}_3 est la somme directe de ces deux sous-espaces qui sont supplémentaires :

$$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_1 \oplus \mathcal{E}_2 \quad (3)$$

2. Toutes les rotations $\mathcal{R}(\alpha)$ du groupe $\text{SO}(2)$ n'affectent que la variable φ et, par suite, l'espace \mathcal{E}_1 est stable par le groupe $\text{SO}(2)$. De même, les rotations $\mathcal{R}(\alpha)$ appliquées à tout vecteur de \mathcal{E}_2 redonnent des combinaisons linéaires des vecteurs de base. En conséquence les sous-espaces \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 sont des sous-espaces stables par le groupe $\text{SO}(2)$.

3. Pour l'espace \mathcal{E}_1 , on a : $\mathcal{R}(\alpha)f(r) = f(r)$. Les matrices de la représentation Γ_1 se réduisent donc au nombre un ; c'est une matrice à une ligne et une colonne.

Pour l'espace \mathcal{E}_2 , les matrices de la représentation Γ_2 sont des matrices d'ordre deux, données par (5.4.6). Notons $\mathbf{R}(\alpha)_2$ les matrices de Γ_2 .

4. La représentation Γ_3 définie sur l'espace de représentation \mathcal{E}_3 est constituée de matrices de la forme :

$$\mathbf{R}(\alpha)_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (4)$$

Les matrices $\mathbf{R}(\alpha)_3$ sont formées par deux sous-matrices situées sur la diagonale principale ; ces sous-matrices sont celles des représentations Γ_1 et Γ_2 . La matrice $\mathbf{R}(\alpha)_3$ est la somme directe des sous-matrices $\mathbb{1}$ et $\mathbf{R}(\alpha)_2$ et l'on écrit :

$$\mathbf{R}(\alpha)_3 = \mathbb{1} \oplus \mathbf{R}(\alpha)_2 \quad (5)$$

La représentation Γ_3 est la somme directe des représentations Γ_1 et Γ_2 :

$$\Gamma_3 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \quad (6)$$

La représentation Γ_3 est une représentation réductible. Nous allons voir, au cours de l'exercice suivant, que Γ_2 est également une représentation réductible.

Exercice 5.3. Représentation de dimension deux du groupe $\text{SO}(2)$

L'espace vectoriel \mathcal{E}_2 , défini sur le corps des nombres complexes, a pour base :

$$p_x = f(r) \sin \theta \cos \varphi \quad ; \quad p_y = f(r) \sin \theta \sin \varphi \quad (1)$$

1. Déterminer deux sous-espaces, notés \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' , dans \mathcal{E}_2 , dont tous les vecteurs de \mathcal{E}' sont orthogonaux à ceux de \mathcal{E}'' .

2. Déterminer les représentations, notées Γ' et Γ'' , du groupe $\text{SO}(2)$ ayant pour espaces de représentation respectifs \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' . En déduire que la représentation Γ_2 , ayant pour base de représentation les vecteurs (1), est la somme directe de Γ' et Γ'' .

Solution.

1. Formons les combinaisons linéaires suivantes des vecteurs de base :

$$\varphi_1 = p_x + ip_y = f(r) \sin \theta e^{i\varphi} \quad ; \quad \varphi_2 = p_x - ip_y = f(r) \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (2)$$

Notons \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' les espaces vectoriels ayant respectivement pour base les vecteurs φ_1 et φ_2 . Tout vecteur ψ de \mathcal{E}_2 s'écrit de façon unique sur la base $\{\varphi_1, \varphi_2\}$:

$$\psi = a\varphi_1 + b\varphi_2 = \phi_1 + \phi_2 \quad (3)$$

où ϕ_1 et ϕ_2 sont des vecteurs respectifs de \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' . L'espace \mathcal{E}_2 est donc la somme directe des sous-espaces, soit :

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}' \oplus \mathcal{E}'' \quad (4)$$

Les vecteurs φ_1 et φ_2 sont orthogonaux entre eux, puisque l'intégrale $\int_0^\infty |f(r)|^2 r^2 dr$ existe et l'on a :

$$\langle \varphi_1, \varphi_2 \rangle \propto \int_0^{2\pi} (e^{i\varphi})^* e^{-i\varphi} d\varphi = 0 \quad (5)$$

2. Les transformées par les opérateurs de rotation des vecteurs de base des espaces \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' sont :

$$R(\alpha)\varphi_1 = R(\alpha)f(r) \sin \theta e^{i\varphi} = f(r) \sin \theta e^{i(\varphi-\alpha)} = \varphi_1 e^{-i\alpha} \quad (6)$$

$$R(\alpha)\varphi_2 = R(\alpha)f(r) \sin \theta e^{-i\varphi} = f(r) \sin \theta e^{-i(\varphi-\alpha)} = \varphi_2 e^{i\alpha} \quad (7)$$

Les représentations Γ' et Γ'' de $\text{SO}(2)$, ayant pour espaces de représentation respectifs \mathcal{E}' et \mathcal{E}'' , sont données par les matrices unidimensionnelles $e^{-i\alpha}$ et $e^{i\alpha}$. La représentation matricielle Γ_2 ayant pour espace de représentation $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}' \oplus \mathcal{E}''$ a pour matrices :

$$R(\alpha)_2 = \begin{bmatrix} e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} \end{bmatrix} \quad (8)$$

La représentation Γ_2 est donc la somme directe : $\Gamma_2 = \Gamma' \oplus \Gamma''$.

Exercice 5.4. Forme exponentielle d'une représentation de $\text{SO}(2)$

Une représentation de dimension deux du groupe des rotations planes $\text{SO}(2)$ est donnée par les matrices :

$$R(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (1)$$

1. Déterminer la matrice infinitésimale $X^{(\alpha)} = -L_z$ de la représentation.
2. Vérifier, par un calcul direct, l'expression suivante des matrices $R(\alpha)$ de cette représentation :

$$R(\alpha) = \exp(\alpha X^{(\alpha)}) \quad (2)$$

Solution.

1. La dérivation des éléments matriciels de $R(\alpha)$, pour $\alpha = 0$, donne la matrice infinitésimale, soit :

$$X^{(\alpha)} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

2. La matrice $\exp(\alpha X^{(\alpha)})$ est définie par la série :

$$\exp(\alpha X^{(\alpha)}) = \mathbb{1} + \frac{\alpha X^{(\alpha)}}{1!} + \frac{\alpha^2 (X^{(\alpha)})^2}{2!} + \dots + \frac{\alpha^k (X^{(\alpha)})^k}{k!} + \dots \quad (4)$$

Les puissances successives de la matrice $X^{(\alpha)}$ nous donnent :

$$\begin{aligned} (X^{(\alpha)})^2 &= -\mathbb{1} & ; & & (X^{(\alpha)})^4 &= \mathbb{1} & ; & & (X^{(\alpha)})^{2n} &= (-1)^n \mathbb{1} \\ (X^{(\alpha)})^3 &= -X^{(\alpha)} & ; & & (X^{(\alpha)})^5 &= X^{(\alpha)} & ; & & (X^{(\alpha)})^{2n+1} &= (-1)^n X^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (5)$$

La série matricielle $\exp(\alpha X^{(\alpha)})$ peut être scindée en deux séries :

- l'une contient les puissances paires de α , soit α^{2n} , qui sont multipliées par $(-1)^n \mathbb{1}$; sa somme est égale à $\mathbb{1} \cos \alpha$;
- l'autre comporte les puissances impaires de α , soit α^{2n+1} , qui sont multipliées par $(-1)^n X^{(\alpha)}$; sa somme est égale à $X^{(\alpha)} \sin \alpha$.

On obtient finalement :

$$\begin{aligned} \exp(\alpha X^{(\alpha)}) &= \mathbb{1} \cos \alpha + X^{(\alpha)} \sin \alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha & 0 \\ 0 & \cos \alpha \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} = R(\alpha) \end{aligned} \quad (6)$$

Exercice 5.5. Groupe des translations tridimensionnelles

Une opération de translation, notée $\mathcal{T}(a, b, c)$ transforme un point $M(x, y, z)$ de l'espace en un point $M'(x', y', z')$ de coordonnées :

$$x' = x + a \quad ; \quad y' = y + b \quad ; \quad z' = z + c \quad (1)$$

1. Montrer que l'ensemble des translations $\mathcal{T}(a, b, c)$ forme un groupe.
2. Soit $T(a, b, c)$ un opérateur associé à la translation $\mathcal{T}(a, b, c)$ qui, agissant sur une fonction $\psi(\mathbf{r})$, la transforme en $\psi'(\mathbf{r})$ telle que :

$$\psi'(\mathbf{r}) = [T\psi](\mathbf{r}) = \psi(\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}) \quad (2)$$

avec $\mathcal{T}^{-1}(a, b, c) = \mathcal{T}(-a, -b, -c)$. Effectuer un développement de $\psi'(\mathbf{r})$ en série de Taylor au voisinage de \mathbf{r} . En déduire l'expression de l'opérateur de translation infinitésimale $T(d\mathbf{r})$. Montrer qu'il commute avec l'hamiltonien H d'une particule libre.

Solution.

1. On vérifie aisément les axiomes de définition d'un groupe. La composition de deux translations est la translation telle que :

$$T(a, b, c)T(a', b', c') = T(a + a', b + b', c + c') \quad (3)$$

La translation inverse de $T(a, b, c)$ est la translation $T(-a, -b, -c)$.

2. La fonction $\psi(\mathbf{r})$ devient lors de l'application de l'opérateur $T(d\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} T(d\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) &= \psi[T(-d\mathbf{r})\mathbf{r}] = \psi(\mathbf{r} - d\mathbf{r}) \\ &= \psi(\mathbf{r}) - dx \frac{\partial \psi}{\partial x} - dy \frac{\partial \psi}{\partial y} - dz \frac{\partial \psi}{\partial z} = (\mathbb{1} - d\mathbf{r} \cdot \nabla)\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4)$$

L'opérateur de translation infinitésimale dans l'espace est donc :

$$T(d\mathbf{r}) = \mathbb{1} - d\mathbf{r} \cdot \nabla \quad (5)$$

Puisque l'opérateur unité commute avec n'importe quel opérateur et que le terme constant $d\mathbf{r}$ peut être sorti de l'opérateur, on a pour une particule libre : $[T, H] = [-\nabla, H] = 0$.

Un opérateur indépendant du temps et qui commute avec H est un opérateur qui représente une grandeur physique conservative. C'est précisément l'impulsion qui est une grandeur conservative lors d'une translation quelconque. L'opérateur $-\nabla$ doit donc correspondre, à un facteur constant près, à l'opérateur qui représente l'impulsion \mathbf{p} d'un système.

Exercice 5.6. Représentation matricielle du groupe SO(3)

On définit la matrice à symétrie hermitienne suivante :

$$\ell_z = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = iL_z \quad (1)$$

où L_z est la matrice infinitésimale du groupe des rotations spatiales SO(3).

1. Montrer que la matrice de rotation autour d'un axe Oz , d'une angle γ , à savoir :

$$M[\mathcal{R}_z(\gamma)] = \begin{bmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

peut se mettre sous forme de la matrice exponentielle :

$$M[\mathcal{R}_z(\gamma)] = \exp(-i\gamma\ell_z) \quad (3)$$

2. Montrer que l'on obtient des expressions analogues pour les rotations autour des axes Ox et Oy .

Solution.

1. Posons : $K = -i\ell_z$; par définition, la matrice $\exp(-i\gamma\ell_z) = \exp(\gamma K)$ a pour expression :

$$\exp(-i\gamma\ell_z) = \exp(\gamma K) = \mathbb{1} + \frac{\gamma}{1!}K + \dots + \frac{\gamma^n}{n!}K^n + \dots \quad (3)$$

Notons :

$$I' = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = I' + M \quad (4)$$

On vérifie qu'on a : $I^2 = I'$ et $I'K = K$. Les puissances successives de la matrice K nous donnent :

$$K^2 = -I' \quad ; \quad K^4 = I' \quad ; \quad K^{2n} = (-1)^n I' \quad (5)$$

$$K^3 = -K \quad ; \quad K^5 = K \quad ; \quad K^{(2n+1)} = (-1)^n K \quad (6)$$

d'où l'expression de la matrice exponentielle :

$$\begin{aligned} \exp(\gamma K) &= M + I' \left(1 - \frac{\gamma^2}{2!} + \frac{\gamma^4}{4!} - \dots \right) + K \left(\frac{\gamma}{1!} - \frac{\gamma^3}{3!} + \dots \right) \\ &= M + I' \cos \gamma + K \sin \gamma \end{aligned} \quad (7)$$

Sous forme matricielle, on obtient :

$$e^{\gamma K} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \cos \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

C'est finalement la matrice de rotation $M[\mathcal{R}_z(\gamma)]$.

2. Les matrices correspondant à des rotations autour des axes Ox , d'un angle α , et Oy , d'un angle β , sont obtenues à partir des matrices infinitésimales :

$$\ell_x = iL_x \quad ; \quad \ell_y = iL_y \quad (9)$$

Elles permettent, par des développements analogues, d'obtenir les relations matricielles :

$$M[\mathcal{R}_x(\alpha)] = \exp(-i\alpha\ell_x) \quad ; \quad M[\mathcal{R}_y(\beta)] = \exp(-i\beta\ell_y) \quad (10)$$

Remarquons que ces matrices expriment les rotations d'un point donné dans un référentiel fixe et non les rotations du référentiel.

Chapitre 6

Moment cinétique

6.1 MOMENT CINÉTIQUE ORBITAL

6.1.1 Définitions

a) Invariance de l'hamiltonien

Considérons un système de particules non soumis à un champ extérieur. Lors d'une rotation arbitraire, l'hamiltonien du système ne change pas puisque toutes les positions d'un tel système sont équivalentes dans l'espace. S'il en est ainsi pour des rotations infinitésimales, il en sera évidemment de même pour des rotations finies.

Dire qu'une rotation n'altère pas l'hamiltonien H , c'est dire qu'en effectuant cette rotation sur une fonction $H\psi$, on arrive au même résultat que si l'on effectuait d'abord celle-ci sur la fonction ψ et qu'on appliquait ensuite l'opérateur H . En termes mathématiques, si R est un opérateur de rotation, on a : $R(H\psi) = H(R\psi)$, d'où :

$$RH = HR \quad (6.1.1)$$

Autrement dit, l'opérateur de rotation commute avec l'hamiltonien H . Un opérateur qui ne dépend pas explicitement du temps et qui commute avec H , selon les relations (3.5.11), est une constante du mouvement ; cet opérateur correspond à une grandeur physique *conservative*.

b) Moment cinétique orbital

Par définition, la grandeur qui se conserve lors d'une rotation, pour un système fermé, s'appelle le *moment cinétique orbital* du système. Autrement dit, à l'opérateur de rotation doit correspondre, à un facteur près, le moment cinétique orbital. Pour une seule particule, d'impulsion \mathbf{p} , le moment cinétique classique est : $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

Nous avons vu qu'à une rotation infinitésimale d'un angle $d\theta$ autour d'un axe \mathbf{u} , on peut associer l'opérateur $R_{\mathbf{u}}(d\theta)$ agissant sur des fonctions d'onde et dont l'expression est donnée par (5.5.15), à savoir :

$$R_{\mathbf{u}}(d\theta) = \mathbb{1} - d\theta(\mathbf{u} \cdot \mathbf{L}) \quad (6.1.2)$$

où \mathbf{L} est le vecteur ayant pour composantes les générateurs infinitésimaux L_x, L_y, L_z . Puisque l'opérateur unité commute avec tout opérateur et que le vecteur $d\theta\mathbf{u}$ est un vecteur constant, la commutation entre $R_{\mathbf{u}}(d\theta)$ et H se réduit à :

$$\mathbf{L}H = H\mathbf{L} \quad (6.1.3)$$

L'opérateur infinitésimal de rotation \mathbf{L} doit donc correspondre, à un facteur près, au moment cinétique classique de la particule. Pour obtenir le facteur de proportionnalité, considérons la composante $l_x = yp_z - zp_y$ du vecteur \mathbf{l} . Aux composantes p_z et p_y correspondent respectivement les opérateurs $-i\hbar \partial/\partial z$ et $-i\hbar \partial/\partial y$. Par suite, l'opérateur L_x correspondant à la composante l_x , en réalisation- \mathbf{r} , est donné par :

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (6.1.4)$$

Compte tenu de l'expression (5.5.6) de l'opérateur de rotation infinitésimale L_x , on obtient :

$$L_x = -i\hbar L_x \quad (6.1.5)$$

Le coefficient de proportionnalité est donc égal à $-i\hbar$, ce qu'on vérifie également pour les autres opérateurs L_y et L_z . Notons \mathbf{L} le vecteur ayant pour composantes L_x, L_y, L_z ; on a la relation :

$$\mathbf{L} = -i\hbar \mathbf{L} \quad (6.1.6)$$

L'opérateur de rotation infinitésimale s'écrit alors :

$$R_{\mathbf{u}}(d\theta) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} d\theta(\mathbf{u} \cdot \mathbf{L}) \quad (6.1.7)$$

6.1.2 Opérateur moment cinétique agissant sur les vecteurs d'état

Aux variables de position x, y, z , on associe les observables X, Y, Z , et aux variables d'impulsion p_x, p_y, p_z , les observables P_x, P_y, P_z . On obtient alors pour expression des observables du moment cinétique orbital agissant sur les vecteurs d'état :

$$L_x = YP_z - ZP_y \quad ; \quad L_y = ZP_x - XP_z \quad ; \quad L_z = XP_y - YP_x \quad (6.1.8)$$

On note que, dans le cas présent, il n'y a pas de précaution particulière à prendre pour obtenir les observables du moment cinétique car les opérateurs qui interviennent dans

les expressions (6.1.8) commutent entre eux. On n'a donc pas de règle de symétrisation à utiliser. Le vecteur \mathbf{L} de composantes L_x, L_y, L_z , peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} \quad (6.1.9)$$

Si l'on considère un système formé de N particules et si l'on note \mathbf{L}_i l'opérateur de moment cinétique orbital d'une particule i , l'opérateur de moment cinétique total du système est :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i \quad (6.1.10)$$

► Relations de commutation

Les opérateurs de moment cinétique étant, au facteur $-\hbar$ près, identiques aux générateurs infinitésimaux du groupe des rotations spatiales, leurs relations de commutation sont analogues, soit :

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad ; \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad ; \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (6.1.11)$$

Formons l'opérateur $L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ qu'on peut considérer comme étant l'observable correspondant au carré \mathbf{L}^2 du vecteur moment cinétique ; appelons cet observable \mathbf{L}^2 , soit :

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (6.1.12)$$

Utilisant les relations de commutation (6.1.11), on vérifie aisément que \mathbf{L}^2 commute avec chacun des opérateurs de moment cinétique, soit :

$$[\mathbf{L}^2, L_x] = [\mathbf{L}^2, L_y] = [\mathbf{L}^2, L_z] = 0 \quad (6.1.13)$$

Ces dernières relations montrent qu'on peut mesurer simultanément le carré du moment cinétique et l'une de ses composantes.

6.1.3 Opérateur L_z en coordonnées sphériques

Considérons une rotation $\mathcal{R}(d\gamma)$ autour d'un axe Oz d'un angle infinitésimal $d\gamma$ et utilisons l'espace vectoriel des fonctions d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ écrites en coordonnées sphériques. L'opérateur de rotation $R_z(d\gamma)$ transforme la fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ sous la forme :

$$R_z(d\gamma)\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(\mathcal{R}^{-1}(d\gamma)\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \varphi - d\gamma) \quad (6.1.14)$$

Écrivons le développement limité de $\psi(r, \theta, \varphi - d\gamma)$ au voisinage de $\gamma = 0$, en nous limitant au premier ordre :

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \varphi - d\gamma) &= \psi(r, \theta, \varphi) - d\gamma \left(\frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi} \right)_{d\gamma=0} \\ &= \left(1 - d\gamma \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (6.1.15)$$

Les relations (6.1.14) et (6.1.15) nous donnent pour expression de l'opérateur de rotation infinitésimale, au voisinage de l'opérateur identité :

$$R_z(d\gamma) = \mathbb{1} - d\gamma \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.1.16)$$

En comparant à l'expression (5.4.11) qui s'écrit : $R_z(d\gamma) = \mathbb{1} - d\gamma L_z$, on voit que le générateur infinitésimal L_z est égal à $\partial/\partial\varphi$ en coordonnées sphériques. Pour obtenir l'opérateur moment cinétique orbital L_z , il faut multiplier par $-i\hbar$ le générateur infinitésimal, d'où :

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.1.17)$$

Écrivons l'équation aux valeurs propres de l'opérateur L_z sous la forme $L_z\psi = \hbar m\psi$. Conformément à (6.1.17), cette équation s'écrit :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = m\psi(r, \theta, \varphi) \quad (6.1.18)$$

Ses solutions sont de la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta)e^{im\varphi} \quad (6.1.19)$$

où $f(r, \theta)$ est une fonction arbitraire de r et θ . Pour que la fonction ψ soit univoque, il faut qu'elle soit périodique en φ , de période 2π . En conséquence, m doit être un entier :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.1.20)$$

Les valeurs propres de L_z sont donc les nombres $\hbar m$, où m est un entier.

6.2 OPÉRATEURS DE MOMENT CINÉTIQUE

6.2.1 Définition

Les opérateurs L_x, L_y, L_z de moment cinétique sont, à un coefficient de proportionnalité près, identiques respectivement aux générateurs infinitésimaux L_x, L_y, L_z du groupe des rotations spatiales SO(3). Par suite de cette identité, on appelle *moment cinétique* tout opérateur vérifiant les relations de structure de SO(3) données par (5.5.22).

Par définition, les observables notées J_x, J_y, J_z et vérifiant les relations de commutation suivantes :

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad ; \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad ; \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad (6.2.1)$$

sont appelées *opérateurs de moment cinétique*. Ces opérateurs forment les composantes du vecteur moment cinétique \mathbf{J} . Le moment cinétique orbital n'est ainsi qu'un cas particulier du moment cinétique défini par les relations (6.2.1).

L'opérateur $J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ peut être considéré comme étant l'opérateur correspondant au carré du moment cinétique et noté :

$$\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (6.2.2)$$

Nous admettons que \mathbf{J}^2 est une observable. Compte tenu de (6.2.1), on montre aisément que \mathbf{J}^2 est un opérateur qui commute avec les trois composantes de \mathbf{J} :

$$[\mathbf{J}^2, J_x] = [\mathbf{J}^2, J_y] = [\mathbf{J}^2, J_z] = 0 \quad (6.2.3)$$

Nous allons déterminer les valeurs propres des opérateurs de moment cinétique ainsi que les propriétés générales de leurs vecteurs propres.

► Opérateurs J_+ et J_-

Introduisons les opérateurs suivants qui nous faciliteront la tâche :

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad ; \quad J_- = J_x - iJ_y \quad (6.2.4)$$

Ces opérateurs vérifient les nouvelles relations de structure :

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad ; \quad [J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm \quad ; \quad [\mathbf{J}^2, J_\pm] = 0 \quad (6.2.5)$$

Puisque J_x et J_y sont, par définition, hermitiens, il en résulte que J_+ et J_- sont adjoints l'un de l'autre :

$$(J_+)^\dagger = J_- \quad ; \quad (J_-)^\dagger = J_+ \quad (6.2.6)$$

En tenant compte de (6.2.1) et (6.2.2), le produit des opérateurs J_+ et J_- donne :

$$J_+J_- = \mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \quad ; \quad J_-J_+ = \mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad (6.2.7)$$

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

Puisque \mathbf{J}^2 et J_z commutent, ils peuvent avoir des vecteurs propres communs que nous supposons de norme unité. Notons $\hbar m$ et $\hbar^2 j(j+1)$ les valeurs propres respectives de J_z et \mathbf{J}^2 ; notons $|jm\rangle$ leurs vecteurs propres communs, d'où :

$$J_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle \quad ; \quad \mathbf{J}^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jm\rangle \quad (6.2.8)$$

La notation $\hbar^2 j(j+1)$, où j est inconnu, peut sembler arbitraire mais elle facilite par la suite les calculs. La valeur de j est positive ou nulle car les valeurs propres de \mathbf{J}^2 , somme de carrés d'opérateurs hermitiens, ne peuvent être que positives.

Calculons le carré de la norme du vecteur $J_+|jm\rangle$. Utilisant le fait que J_+ et J_- sont adjoints et tenant compte de (6.2.7), on obtient :

$$\begin{aligned} \|J_+|jm\rangle\|^2 &= \langle jm|J_-J_+|jm\rangle = \langle jm|\mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z|jm\rangle \\ &= \hbar^2 j(j+1) - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \hbar^2 (j-m)(j+m+1) \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

Un calcul analogue pour le carré de la norme de $J_-|jm\rangle$ nous donne :

$$\|J_-|jm\rangle\|^2 = \hbar^2 (j+m)(j-m+1) \quad (6.2.10)$$

Le carré de la norme de ces vecteurs étant positive ou nulle, on obtient les inégalités :

$$(j - m)(j + m + 1) \geq 0 \quad ; \quad (j + m)(j - m + 1) \geq 0 \quad (6.2.11)$$

Puisque j est positif ou nul, les inégalités précédentes impliquent qu'on ait :

$$-(j + 1) \leq m \leq j \quad ; \quad -j \leq m \leq j + 1 \quad (6.2.12)$$

Ces deux inégalités ne peuvent être simultanément vérifiées que si :

$$-j \leq m \leq j \quad (6.2.13)$$

► Action de J_+ et J_- sur les vecteurs propres

Appliquons le commutateur $[J_z, J_{\pm}]$ sur le vecteur propre $|jm\rangle$. En utilisant la relation : $[J_z, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}$, on obtient :

$$J_z J_{\pm} |jm\rangle = (J_{\pm} J_z \pm \hbar J_{\pm}) |jm\rangle = \hbar(m \pm 1) J_{\pm} |jm\rangle \quad (6.2.14)$$

Cette dernière relation montre que $J_+ |jm\rangle$ est un vecteur propre de J_z pour la valeur propre $\hbar(m + 1)$ et $J_- |jm\rangle$, pour la valeur propre $\hbar(m - 1)$. L'opérateur J_+ fait croître m d'une unité et, par suite, fait augmenter la valeur propre de J_z de \hbar alors que J_- la fait décroître de \hbar .

Selon (6.2.13), la plus petite valeur de m est égale à $-j$; notons $|j, -j\rangle$ le vecteur propre correspondant à cette valeur minimale de m . L'application répétée de J_+ au vecteur $|j, -j\rangle$ engendre une suite de vecteurs propres $J_+ |j, -j\rangle, \dots, J_+^p |j, -j\rangle$, qui correspondent respectivement aux valeurs propres $\hbar(-j + 1), \dots, \hbar(-j + p)$. Or la valeur maximale de m étant égale à j , la suite des valeurs propres est en nombre limité. Appelons précisément p le nombre d'itérations de J_+ aboutissant à cette valeur maximale : $j = (-j + p)$. Cette dernière relation nous donne :

$$j = \frac{p}{2} \quad (6.2.15)$$

Puisque p est un nombre entier, j ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières, positives ou nulles, soit :

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (6.2.16)$$

Par demi-entiers, on entend des nombres impairs divisés par deux. Pour une valeur donnée de j , les valeurs de m ne peuvent être comprises qu'entre $-j$ et j , par saut d'une unité; à une valeur de j correspondent donc $(2j + 1)$ valeurs propres de J_z . Si j est un nombre entier, il en est de même de toutes les valeurs de m et si j est demi-entier, toutes les valeurs de m sont demi-entières.

Remarquons que nous retrouvons les valeurs de m , données par (6.1.20), pour le moment cinétique orbital. Mais on voit apparaître de plus des valeurs demi-entières lorsque le moment cinétique est défini de manière générale par les relations (6.2.1) qui, fondamentalement, sont celles des rotations dans l'espace tridimensionnel formant le groupe $SO(3)$.

6.2.3 Représentations irréductibles de SO(3)

Partons d'un vecteur propre déterminé, $|jm\rangle$, de J_z . Pour j fixé, J_z possède $(2j + 1)$ vecteurs propres : $|j, -j\rangle, J_+|j, -j\rangle, \dots, J_+^{2j}|j, -j\rangle$. L'opérateur J_z étant hermitien, ces vecteurs sont orthogonaux entre eux et donc linéairement indépendants. Ils peuvent donc former une base d'un espace vectoriel que nous noterons $\mathcal{E}^{(j)}$ et qui a pour dimension $(2j + 1)$; cette base est appelée la *base canonique* de l'espace $\mathcal{E}^{(j)}$. Cet espace peut servir d'espace de représentation pour le groupe SO(3); la représentation ainsi obtenue est notée $D^{(j)}$. Le nombre j est appelé le *poinds* de cette représentation.

a) Action des opérateurs de rotation sur la base canonique

Montrons que tous les vecteurs de la base canonique de $\mathcal{E}^{(j)}$ sont transformés entre eux par les opérateurs de rotation J_+ et J_- . En effet, ces opérateurs font passer d'un vecteur à un autre de la base par saut d'une unité \hbar . De plus, l'application de J_+ au vecteur $|jj\rangle$ donne le vecteur nul :

$$J_+|jj\rangle = 0 \quad (6.2.17)$$

puisque le carré de la norme de $J_+|jj\rangle$ est nul selon la formule (6.2.9) et que la norme d'un vecteur d'un espace de Hilbert est nulle si et seulement si ce vecteur est nul.

Un même raisonnement s'applique au vecteur $|j, -j\rangle$ sur lequel l'action de J_- donne également le vecteur nul, soit :

$$J_-|j, -j\rangle = 0 \quad (6.2.18)$$

et dont le carré de la norme est donné par (6.2.10). Les applications de J_+ et J_- aux vecteurs $|jm\rangle$ redonnent donc des vecteurs de $\mathcal{E}^{(j)}$.

b) Représentations irréductibles

En conséquence, l'espace $\mathcal{E}^{(j)}$ est stable sous l'action des opérateurs de rotation et il n'existe pas de sous-espace de $\mathcal{E}^{(j)}$ qui soit stable pour ces opérateurs. Les vecteurs de la base canonique étant transformés entre eux par les opérateurs infinitésimaux de rotation, ils le sont également par des opérateurs de rotation finie. La représentation $D^{(j)}$ du groupe SO(3), ayant pour espace de représentation $\mathcal{E}^{(j)}$, est donc une représentation *irréductible* de ce groupe.

Puisque la représentation $D^{(j)}$ est parfaitement déterminée par le nombre j , il existe au plus une représentation irréductible de dimension $2j + 1$. Or, puisqu'il existe des représentations irréductibles de toute dimension donnée, il en résulte qu'il n'y en a pas d'autres que celles indiquées. Les représentations linéaires $D^{(j)}$ constituent donc *toutes* les représentations irréductibles de SO(3).

Les hypothèses faites sur les opérateurs de moment cinétique : relations de commutation (6.2.1) et opérateurs hermitiens d'un espace de Hilbert ne sont pas suffisantes pour résoudre complètement le problème des valeurs et vecteurs propres. Pour un problème particulier, il faudra préciser quels sont, parmi les nombres entiers ou demi-entiers, ceux qui font effectivement partie du spectre de ces opérateurs et, d'autre part, donner les expressions explicites des vecteurs propres.

6.2.4 Représentations matricielles irréductibles de SO(3)

a) Matrices des opérateurs J_+ et J_-

Considérons un espace de représentation $\mathcal{E}^{(j)}$ de SO(3) et déterminons les éléments matriciels des opérateurs J_+ et J_- sur la base canonique de $\mathcal{E}^{(j)}$. Pour cela, utilisons la relation (6.2.14) qui montre que $J_{\pm}|jm\rangle$ est un vecteur propre de J_z pour la valeur propre $(m \pm 1)$. Notons $|jm\rangle$ et $|j, m+1\rangle$ les vecteurs propres de norme unité de J_z associés respectivement aux valeurs propres m et $m+1$. Puisque $J_+|jm\rangle$ est vecteur propre de J_z , il est proportionnel à $|j, m+1\rangle$, soit :

$$J_+|jm\rangle = \lambda|j, m+1\rangle \quad (6.2.19)$$

Pour obtenir le coefficient λ , calculons le carré de la norme du vecteur $J_+|jm\rangle$; il vient :

$$\|J_+|jm\rangle\|^2 = |\lambda|^2 \langle j, m+1|j, m+1\rangle = |\lambda|^2 \quad (6.2.20)$$

La relation (6.2.9) nous donne le carré de la norme de $J_+|jm\rangle$, soit :

$$|\lambda|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m(m+1)] \quad (6.2.21)$$

Choisissons la valeur positive de la racine carrée puisque le facteur de phase des états quantiques est arbitraire. On obtient :

$$\lambda = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \quad (6.2.22)$$

Un calcul analogue peut être fait pour J_- . Finalement, l'action des opérateurs J_+ et J_- sur les vecteurs de la base canonique s'écrit :

$$J_{\pm}|jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (6.2.23)$$

Les opérateurs J_z et \mathbf{J}^2 étant hermitiens, leurs vecteurs propres qui correspondent à des valeurs propres m différentes sont orthogonaux entre eux. Les vecteurs $|jm\rangle$ et $|jm'\rangle$ étant orthonormés, les éléments matriciels de J_+ et J_- calculés sur la base canonique sont :

$$\langle jm'|J_{\pm}|j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \delta_{m', m \pm 1} \quad (6.2.24)$$

avec m et m' variant de $-j$ à j . Les valeurs possibles de j dépendent du système physique considéré.

Notons par un indice supérieur j les matrices des opérateurs déterminées sur la base canonique de l'espace de représentation $\mathcal{E}^{(j)}$. Ainsi, par exemple, l'opérateur J_x est représenté sur cette base par la matrice notée $\mathbf{J}_x^{(j)}$.

Selon (6.2.24), la matrice $\mathbf{J}_+^{(j)}$ n'a d'éléments non nuls qu'immédiatement au-dessus de la diagonale principale ; la matrice $\mathbf{J}_-^{(j)}$, au-dessous de cette diagonale.

b) *Matrices des opérateurs J_x, J_y, J_z*

Les éléments matriciels donnés par (6.2.24) permettent d'obtenir aisément les éléments matriciels de J_x et J_y en combinant ceux de J_+ et J_- . On obtient :

$$\begin{aligned} \langle jm' | J_x | j, m \rangle \\ = \frac{\hbar}{2} \times \left(\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m', m+1} + \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m', m-1} \right) \end{aligned} \quad (6.2.25)$$

$$\begin{aligned} \langle jm' | J_y | j, m \rangle \\ = \frac{-i\hbar}{2} \times \left(\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m', m+1} - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m', m-1} \right) \end{aligned} \quad (6.2.26)$$

Les matrices $J_x^{(j)}$ et $J_y^{(j)}$ n'ont d'éléments non nuls qu'immédiatement au-dessus et au-dessous de la diagonale principale ; $J_x^{(j)}$ est symétrique et réelle ; $J_y^{(j)}$ est antisymétrique et imaginaire pure. On a d'autre part :

$$\langle jm' | J_z | j, m \rangle = \hbar m \delta_{m'm} \quad (6.2.27)$$

La matrice $J_z^{(j)}$ est une matrice diagonale dont les éléments matriciels sont les valeurs propres de l'opérateur J_z .

c) *Exemples de matrices*

Les relations (6.2.25), (6.2.26) et (6.2.27) permettent d'écrire explicitement les matrices d'une représentation $D^{(j)}$.

Pour $j = 1/2$, l'espace de représentation $\mathcal{E}^{(1/2)}$ est de dimension deux et prend les valeurs $\pm 1/2$. Si l'on prend les vecteurs de base dans l'ordre $|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle$ pour calculer les éléments matriciels, on obtient :

$$J_x^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} ; \quad J_y^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} ; \quad J_z^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.2.28)$$

On appelle *matrices de Pauli*, les matrices suivantes :

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} ; \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} ; \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.2.29)$$

Nous verrons que les matrices de Pauli s'introduisent de manière fondamentale en mécanique quantique. On a les relations :

$$J_x^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x ; \quad J_y^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y ; \quad J_z^{(1/2)} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad (6.2.30)$$

Les matrices (6.2.28) sont, à un facteur multiplicatif près, celles de la représentation $D^{(1/2)}$ du groupe $SO(3)$ des rotations dans l'espace à trois dimensions.

Pour j quelconque, on obtient pour expression de la matrice $J_z^{(j)}$ de la représentation $D^{(j)}$:

$$\mathbf{J}_z^{(j)} = \hbar \begin{bmatrix} -j & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -j+1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & j \end{bmatrix} \quad (6.2.31)$$

C'est une matrice diagonale dont les éléments matriciels sont les valeurs propres de $J_z^{(j)}$.

6.2.5 Rotation infinitésimale et rotation finie

a) Rotation infinitésimale

Utilisons les résultats précédents pour déterminer l'opérateur de rotation infinitésimale $R_{\mathbf{u}}(d\theta)$, au voisinage de l'opérateur unité. Pour cela, il suffit de substituer au vecteur \mathbf{L} qui figure dans la formule (6.1.7), le vecteur \mathbf{J} d'où :

$$R_{\mathbf{u}}(d\theta) = \mathbb{1} - \frac{i d\theta}{\hbar} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{J}) \quad (6.2.32)$$

où \mathbf{J} est le vecteur ayant pour composantes les opérateurs J_x, J_y, J_z .

b) Rotation finie

Pour obtenir l'expression de l'opérateur de rotation $R_{\mathbf{u}}(\theta)$ d'un angle θ , au voisinage de l'opérateur unité, on procède de manière analogue à la rotation infinitésimale dans la formule (5.5.18), d'où :

$$R_{\mathbf{u}}(\theta) = \exp \left(-\frac{i\theta}{\hbar} (u_x J_x + u_y J_y + u_z J_z) \right) = \exp \left(-\frac{i\theta}{\hbar} \mathbf{u} \cdot \mathbf{J} \right) \quad (6.2.33)$$

c) Rotation autour de l'axe Oz

Considérons une rotation d'un angle γ autour de l'axe Oz et notons $R_z^{(j)}(\gamma)$ la matrice de rotation correspondante de la représentation $D^{(j)}$. L'expression (6.2.33) nous donne :

$$R_z^{(j)}(\gamma) = \exp(-i\gamma J_z^{(j)} / \hbar) \quad (6.2.34)$$

La matrice infinitésimale $J_z^{(j)}$ est une matrice diagonale, donnée par (6.2.31). Toutes les puissances de cette matrice sont donc diagonales et leurs éléments matriciels s'obtiennent aisément. Le développement de l'exponentielle qui figure dans (6.2.34)

nous donne, après sommation, la matrice :

$$\mathbf{R}_z^{(j)}(\gamma) = \begin{bmatrix} e^{ij\gamma} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(j-1)\gamma} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & e^{-ij\gamma} \end{bmatrix} \quad (6.2.35)$$

La trace de cette matrice est obtenue en faisant la somme de ses éléments diagonaux :

$$\text{Tr} \mathbf{R}_z^{(j)}(\gamma) = \sum_{k=-j}^j e^{ik\gamma} = \frac{\sin[(j + (1/2))\gamma]}{\sin(\gamma/2)} \quad (6.2.36)$$

L'axe Oz étant arbitraire, toutes les rotations d'un angle γ autour d'un axe quelconque, passant par l'origine, ont une matrice de représentation $D^{(j)}$ dont la trace est donnée par (6.2.36).

6.2.6 Base standard de l'espace des états

Pour un système physique donné ayant un moment cinétique, les opérateurs \mathbf{J}^2 et J_z ne forment pas, en général, un SCOC. Les états quantiques d'un système devront alors être caractérisés par un nombre quantique supplémentaire que nous noterons k . Les vecteurs d'état du système seront donc notés $|kjm\rangle$.

Considérons des vecteurs $|kjm\rangle$ qui, par hypothèse, sont des vecteurs propres communs de \mathbf{J}^2 et J_z :

$$\mathbf{J}^2|kjm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|kjm\rangle \quad ; \quad J_z|kjm\rangle = \hbar m|kjm\rangle \quad (6.2.37)$$

et dont l'action des opérateurs J_+ et J_- est donnée par :

$$J_{\pm}|kjm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|kj, m \pm 1\rangle \quad (6.2.38)$$

De plus, ces vecteurs sont tels que :

$$\langle k'jm|kjm\rangle = \delta_{k'k} \quad (6.2.39)$$

Les vecteurs propres de \mathbf{J}^2 et J_z correspondant à des valeurs j différentes sont orthogonaux entre eux. Les valeurs de k et j sont déterminées par le système physique donné. Par définition, nous appellerons *base standard* de l'espace des états, une base orthonormée vérifiant les relations (6.2.37), (6.2.38) et (6.2.39).

Dans la base standard, les matrices des opérateurs de moment cinétique sont particulièrement simples, ce qui fait l'intérêt de cette base. Les éléments matriciels des matrices J_z et J_{\pm} sont donnés par :

$$\langle k'j'm'|J_z|kjm\rangle = \hbar m \delta_{k'k} \delta_{j'j} \delta_{m'm} \quad (6.2.40)$$

$$\langle k'j'm'|J_{\pm}|kjm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \delta_{k'k} \delta_{j'j} \delta_{m',m \pm 1} \quad (6.2.41)$$

6.3 FONCTIONS PROPRES DU MOMENT CINÉTIQUE ORBITAL

Les vecteurs propres communs $|jm\rangle$ des observables J_z et \mathbf{J}^2 vont être explicitement déterminés dans le cas où J_z et \mathbf{J}^2 sont des opérateurs relatifs au moment cinétique orbital d'une particule. Avec les notations employées au cours de la première partie de ce chapitre, nous avons : $J_z = L_z$, $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2$. Nous allons déterminer, en réalisant- \mathbf{r} , les vecteurs propres communs de L_z et \mathbf{L}^2 en utilisant les coordonnées sphériques.

6.3.1 Opérateurs de moment cinétique orbital en coordonnées sphériques

Le calcul des opérateurs L_x , L_y , L_z en coordonnées sphériques r , θ , φ s'effectue en utilisant les expressions usuelles des coordonnées cartésiennes x , y , z :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad ; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi \quad ; \quad z = r \cos \theta \quad (6.3.1)$$

Partant des expressions des opérateurs L_x , L_y , L_z en coordonnées cartésiennes, un calcul standard de changement de variables (voir exercice 6.3) nous donne :

$$L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad ; \quad L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.3.2)$$

Les opérateurs L_+ et L_- sont définis, comme en (6.2.4), par :

$$L_+ = L_x + iL_y \quad ; \quad L_- = L_x - iL_y \quad (6.3.3)$$

Les expressions de L_x et L_y en coordonnées sphériques, données par (6.3.2), permettent d'obtenir :

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (6.3.4)$$

Compte tenu de (6.2.7), l'opérateur \mathbf{L}^2 peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{L}^2 = L_+L_- + L_z^2 - \hbar L_z = L_-L_+ + L_z^2 + \hbar L_z \quad (6.3.5)$$

Substituant les expressions de L_+ et L_- données par (6.3.4) dans une des deux relations (6.3.5), on obtient l'opérateur du carré du moment cinétique :

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \quad (6.3.6)$$

C'est, à un facteur près, le terme angulaire de l'opérateur de Laplace en coordonnées sphériques.

6.3.2 Fonctions propres communes de L_z et L^2

Les fonctions propres de l'opérateur L_z d'une particule quantique, données par (6.1.19), sont de la forme : $f(r, \theta)e^{im\varphi}$ où m est un entier. Quant aux fonctions propres de L^2 , elles vérifient l'équation :

$$\mathbf{L}^2\psi(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)\psi(r, \theta, \varphi) \quad (6.3.7)$$

qui est un cas particulier de l'équation aux valeurs propres (6.2.8) de l'opérateur \mathbf{J}^2 . Les expressions (6.3.2) de L_z et (6.3.6) de L^2 montrent que la variable r n'apparaît pas dans les opérateurs différentiels. Les fonctions propres $\psi(r, \theta, \varphi)$ peuvent donc être mises sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.3.8)$$

où les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont des fonctions propres communes à L^2 et L_z , correspondant respectivement aux valeurs propres $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar m$. Les fonctions propres $f(r, \theta)e^{im\varphi}$ de L_z montrent que $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ s'écrit :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = F_{lm}(\theta)e^{im\varphi} \quad (6.3.9)$$

Utilisons l'expression (6.3.6) de l'opérateur L^2 dans l'équation aux valeurs propres (6.3.7), puis substituons dans cette équation $\psi(r, \theta, \varphi)$ par la fonction $R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$; on obtient l'équation :

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1) \right) F_{lm}(\theta) = 0 \quad (6.3.10)$$

C'est une équation classique en théorie des fonctions sphériques. Elle a des solutions finies et univoques pour les entiers positifs l tels que :

$$-l \leq m \leq l \quad (6.3.11)$$

ce qui est en accord avec la relation générale (6.2.13). Ces solutions sont appelées les *polynômes de Legendre associés* et notées $P_l^m(\cos \theta)$.

► Harmoniques sphériques

Les fonctions $F_{lm}(\theta)$ qui figurent dans l'équation (6.3.10) peuvent s'obtenir en utilisant l'égalité (6.2.17) qui, pour le moment orbital, s'écrit : $L_+ Y_{ll}(\theta, \varphi) = 0$. Utilisant l'expression (6.3.4) de L_+ , on obtient l'équation :

$$\left(\frac{d}{d\theta} - l \cot \theta \right) F_{ll}(\theta) = 0 \quad (6.3.12)$$

Cette équation différentielle a pour solution générale :

$$F_{ll}(\theta) = C_l (\sin \theta)^l \quad (6.3.13)$$

où C_l est une constante arbitraire. Déterminons cette constante en imposant à $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ d'être normée ; il vient :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |Y_{ll}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta = 1 \quad (6.3.14)$$

Le calcul de l'intégrale donne, en choisissant une constante de phase usuelle en mécanique quantique :

$$C_l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \quad (6.3.15)$$

Partant de l'expression normée de $Y_{ll}(\theta, \varphi)$, on peut obtenir toutes les fonctions sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ par application répétée de l'opérateur L_- . En effet, la relation (6.2.23) s'écrit :

$$L_- Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l,m-1} \quad (6.3.16)$$

Si $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est de norme unité, alors $Y_{l,m-1}$ l'est également par cette dernière relation. Pour passer de $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ à $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, il faut appliquer $(l-m)$ fois l'opérateur L_- à la fonction $Y_{ll}(\theta, \varphi)$. L'utilisation de (6.3.16) et de l'expression normée de $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ nous donne :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi (l-m)!}} e^{im\varphi} \frac{1}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (6.3.17)$$

Les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, avec l ou m différents, sont orthogonales entre elles en tant que fonctions propres d'opérateurs hermitiens correspondant à des valeurs propres différentes. La relation d'orthonormalisation s'écrit :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (6.3.18)$$

Nous admettons que l'ensemble des harmoniques sphériques (6.3.17) constitue une base orthonormée de l'espace des fonctions de θ et φ de carré sommable. De telles fonctions peuvent donc être développées d'une seule façon sur cette base.

6.4 ROTATION D'UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE

À titre d'application de l'étude du moment cinétique orbital, nous allons déterminer les niveaux d'énergie de rotation d'une molécule diatomique en résolvant l'équation de Schrödinger décrivant ces rotations. En fait, lorsque la molécule tourne, elle vibre simultanément et la distance entre ses atomes constitutifs n'est pas fixe. Cependant, on peut considérer en première approximation que les fonctions d'onde décrivant les vibrations-rotations sont de la forme $f(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ et correspondent à des valeurs propres $E_v + E_R$, somme des énergies respectives de vibration et de rotation. Nous pouvons donc traiter séparément les deux phénomènes et nous allons considérer un modèle de molécule où la distance interatomique est supposée fixe.

6.4.1 Rotateur rigide

Soit une molécule formée de deux atomes de masses respectives m_1 et m_2 , séparés par une distance fixe r . Le centre de masse de la molécule est pris comme origine

O du référentiel. On note respectivement r_1 et r_2 les distances des masses m_1 et m_2 à l'origine O . Par définition du centre de masse, on a :

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (6.4.1)$$

ce qui permet d'obtenir :

$$\frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r_1 + r_2}{m_1 + m_2} = \frac{r}{m_1 + m_2} \quad (6.4.2)$$

Le moment d'inertie de la molécule, par rapport à O , est $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$. Introduisant la masse réduite $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ et tenant compte de (6.4.2), le moment d'inertie s'écrit :

$$I = \mu r^2 \quad (6.4.3)$$

► Équation de Schrödinger

Lorsque aucune force extérieure n'agit sur la molécule, celle-ci est dans un état stationnaire de rotation à vitesse angulaire ω constante. Le rotateur rigide tourne autour du point O dans un plan perpendiculaire au vecteur moment cinétique \vec{L} tel que :

$$|\vec{L}| = I \omega = \mu r^2 \omega \quad (6.4.4)$$

Dans le référentiel du centre de masse, l'hamiltonien \mathcal{H} du système se réduit à son énergie cinétique de rotation, soit :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\vec{L}^2}{2I} = \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} \quad (6.4.5)$$

L'opérateur hamiltonien H correspondant à son expression classique \mathcal{H} est donc égal à :

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} \quad (6.4.6)$$

L'équation de Schrödinger décrivant les états stationnaires $|\psi\rangle$ de rotation de la molécule s'écrit :

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2I} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (6.4.7)$$

C'est l'équation aux valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{L}^2/2I$. Les valeurs propres de \mathbf{L}^2 sont égales à $\hbar^2 l(l+1)$, d'où les niveaux d'énergie rotationnelle :

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \quad (6.4.8)$$

En réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$, les vecteurs propres de \mathbf{L}^2 sont les harmoniques sphériques.

6.4.2 Spectre de rotation pure

Il y a émission ou absorption d'un rayonnement électromagnétique par la molécule lorsqu'elle passe d'un niveau d'énergie $E_{l'}$ à un autre E_l .

La variation d'énergie est :

$$\Delta E = E_{l'} - E_l \quad (6.4.9)$$

Le spectre correspondant d'absorption ou d'émission est appelé *spectre de rotation pure*. Différentes conditions doivent être satisfaites pour qu'une telle transition puisse être réalisée.

Considérons, par exemple, une molécule qui est irradiée par un rayonnement électromagnétique de fréquence ν . Lorsque la molécule est constituée de deux atomes différents, la répartition statistique des charges électriques est telle que la molécule possède un moment dipolaire électrique. Dans ce cas, nous verrons au cours du chapitre 15 que les transitions possibles ne peuvent avoir lieu que pour des variations Δl du nombre quantique l telles que :

$$\Delta l = l' - l = \pm 1 \quad (6.4.10)$$

Par conséquent, seules certaines radiations de fréquence ν déterminée pourront être absorbées ; elles seront telles que :

$$\Delta E = E_{l'} - E_l = h\nu \quad (6.4.11)$$

Par contre, une molécule qui ne possède pas de moment dipolaire ne donne pas de spectre de rotation. C'est le cas, par exemple, des molécules symétriques telle que la molécule d'azote, N_2 .

Notons également que pour passer d'un état l à un état voisin l' , il faut naturellement que certaines molécules du gaz dont on étudie le spectre se trouvent effectivement dans l'état initial l . Or le peuplement des états s'effectue selon une loi statistique qui dépend en particulier de la température et, en fonction de cette dernière, seuls un certain nombre de niveaux d'énergie seront effectivement occupés.

► Distance interatomique

Les spectres expérimentaux permettent de calculer la distance r entre les atomes constitutifs de la molécule. La mesure des longueurs d'onde absorbées permet de calculer ΔE selon la relation (6.4.11). D'autre part, pour $\Delta l = 1$, la formule (6.4.8) nous donne :

$$\Delta E = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I} [l(l+1) - l(l-1)] = \frac{\hbar^2 l}{I} \quad (6.4.12)$$

La valeur expérimentale ΔE permet, en utilisant la relation (6.4.12), de calculer le moment d'inertie $I = \mu r^2$. Connaissant la masse des atomes constitutifs, on en déduit alors la distance interatomique r . Les dimensions entre atomes, pour de petites molécules comme HCl ou CO, sont de l'ordre de 10^{-10} m.

6.5 COMPOSITION DES MOMENTS CINÉTIQUES

6.5.1 Position du problème

Considérons un système formé de deux parties de moments cinétiques respectifs \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 . S'il n'existe pas d'interaction entre les parties, la loi de conservation du moment cinétique joue pour chacune des parties et le moment total \mathbf{J} du système tout entier peut être considéré comme la somme $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$.

Lorsqu'une interaction entre parties existe, même si elle est relativement faible, les lois de conservation de \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 ne sont plus strictement observées. Cependant les nombres j_1 et j_2 , déterminant les valeurs propres de \mathbf{J}_1^2 et \mathbf{J}_2^2 , restent des nombres quantiques intéressants pour la description approchée de l'état du système ainsi que nous allons le voir.

Plus précisément, connaissant une base de l'espace des états formée de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z}$, nous chercherons à construire à partir de la base précédente une nouvelle base constituée de vecteurs propres communs à \mathbf{J}^2 et J_z . C'est le problème de la *composition des moments cinétiques*.

L'intérêt de cette nouvelle base apparaîtra au cours de ses utilisations. Auparavant, cherchons quels sont les vecteurs propres de la composante J_z de l'opérateur \mathbf{J} .

6.5.2 Opérateur de moment cinétique total

Les espaces formés des vecteurs propres des moments cinétiques \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 sont des espaces $\mathcal{E}^{(j_1)}$ et $\mathcal{E}^{(j_2)}$ des représentations irréductibles du groupe SO(3). Nous allons étudier la composition de ces représentations.

Soient deux représentations irréductibles $D^{(j_1)}$ et $D^{(j_2)}$ du groupe SO(3) ayant pour espaces de représentation respectifs $\mathcal{E}^{(j_1)}$ et $\mathcal{E}^{(j_2)}$. Notons $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)} = \mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(j_2)}$ l'espace produit direct sur lequel se réalise la représentation $D^{(j_1 j_2)} = D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$. Cherchons les opérateurs infinitésimaux de la représentation $D^{(j_1 j_2)}$ en développant en série, au voisinage de l'opérateur unité, les opérateurs de rotation $R^{(j_1)}$ et $R^{(j_2)}$ qui opèrent respectivement sur les espaces $\mathcal{E}^{(j_1)}$ et $\mathcal{E}^{(j_2)}$.

Notons $R_x^{(j_1)}(\alpha)$ l'opérateur de rotation représentant une rotation autour de l'axe Ox d'un angle α infiniment petit au voisinage de $\alpha = 0$. Selon la formule (6.2.32), on a :

$$R_x^{(j_1)}(\alpha) = \mathbb{1}^{(j_1)} - \frac{i\alpha}{\hbar} J_x^{(j_1)} \quad (6.5.1)$$

On a une formule analogue pour $R_x^{(j_2)}(\alpha)$ qui est un opérateur agissant dans l'espace $\mathcal{E}^{(j_2)}$. L'opérateur $R_x^{(j_1 j_2)}(\alpha) = R_x^{(j_1)}(\alpha) \otimes R_x^{(j_2)}(\alpha)$, agissant sur les vecteurs de l'espace $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)}$, a pour développement, en se limitant au premier ordre en α :

$$\begin{aligned} R_x^{(j_1 j_2)}(\alpha) &= \left(\mathbb{1}^{(j_1)} - \frac{i\alpha}{\hbar} J_x^{(j_1)} \right) \otimes \left(\mathbb{1}^{(j_2)} - \frac{i\alpha}{\hbar} J_x^{(j_2)} \right) \\ &= \mathbb{1}^{(j_1)} \otimes \mathbb{1}^{(j_2)} - \frac{i\alpha}{\hbar} (J_x^{(j_1)} \otimes \mathbb{1}^{(j_2)} + \mathbb{1}^{(j_1)} \otimes J_x^{(j_2)}) \end{aligned} \quad (6.5.2)$$

Le générateur infinitésimal $J_x^{(j_1 j_2)}$ opérant sur l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)}$ a donc pour expression :

$$J_x^{(j_1 j_2)} = J_x^{(j_1)} \otimes \mathbb{I}^{(j_2)} + \mathbb{I}^{(j_1)} \otimes J_x^{(j_2)} \quad (6.5.3)$$

Les deux autres générateurs infinitésimaux $J_y^{(j_1 j_2)}$ et $J_z^{(j_1 j_2)}$ ont des expressions analogues où seuls les indices inférieurs sont changés.

Les générateurs infinitésimaux opérant sur les espaces $\mathcal{E}^{(j_1)}$ et $\mathcal{E}^{(j_2)}$ vérifient les relations de commutation du moment cinétique ; il en est donc de même des opérateurs $J_x^{(j_1 j_2)}$, $J_y^{(j_1 j_2)}$ et $J_z^{(j_1 j_2)}$. Ces derniers sont donc des opérateurs de moment cinétique, agissant dans l'espace $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)}$, et sont appelés les opérateurs de *moment cinétique total* pour un système composé de deux parties de moments cinétiques respectifs \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 .

6.5.3 Base de $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)}$

Notons $|j_1 m_1\rangle$ et $|j_2 m_2\rangle$ les vecteurs des bases canoniques respectives des espaces $\mathcal{E}^{(j_1)}$ et $\mathcal{E}^{(j_2)}$; rappelons que ces vecteurs sont des vecteurs propres respectifs de $J_z^{(j_1)}$ et $J_z^{(j_2)}$. Les vecteurs de base de l'espace $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)}$ sont les produits tensoriels $|j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$ qu'on note $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$:

$$|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \quad (6.5.4)$$

Montrons que les vecteurs de base $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ sont des vecteurs propres communs des opérateurs $J_z^{(j_1)} \otimes \mathbb{I}^{(j_2)}$ et $\mathbb{I}^{(j_1)} \otimes J_z^{(j_2)}$. On a en effet :

$$\begin{aligned} (J_z^{(j_1)} \otimes \mathbb{I}^{(j_2)})|j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle &= J_z^{(j_1)}|j_1 m_1\rangle \otimes \mathbb{I}^{(j_2)}|j_2 m_2\rangle \\ &= \hbar m_1 |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \\ &= \hbar m_1 |j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle \end{aligned} \quad (6.5.5)$$

Un calcul analogue montre que $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ est un vecteur propre de l'opérateur $\mathbb{I}^{(j_1)} \otimes J_z^{(j_2)}$ associé à la valeur propre $\hbar m_2$.

À partir de l'opérateur $\mathbf{J}_1^2 = (J_x^{(j_1)})^2 + (J_y^{(j_1)})^2 + (J_z^{(j_1)})^2$, on peut former l'opérateur $\mathbf{J}_1^2 \otimes \mathbb{I}^{(j_2)}$ agissant sur les vecteurs de l'espace $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)}$. Utilisant une démonstration analogue à (6.5.5), on montre que les vecteurs $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ sont des vecteurs propres de $\mathbf{J}_1^2 \otimes \mathbb{I}^{(j_2)}$, soit :

$$\mathbf{J}_1^2 \otimes \mathbb{I}^{(j_2)}|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1)|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle \quad (6.5.6)$$

Un calcul analogue est également valable pour l'opérateur $\mathbb{I}^{(j_1)} \otimes \mathbf{J}_2^2$; les vecteurs $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ sont ses vecteurs propres associés à la valeur propre $\hbar^2 j_2(j_2 + 1)$.

► Valeurs et vecteurs propres de $J_z^{(j_1 j_2)}$

Le générateur infinitésimal $J_z^{(j_1 j_2)}$ a pour expression :

$$J_z^{(j_1 j_2)} = J_z^{(j_1)} \otimes \mathbb{I}^{(j_2)} + \mathbb{I}^{(j_1)} \otimes J_z^{(j_2)} \quad (6.5.7)$$

Selon (6.5.5), ses vecteurs propres sont les vecteurs $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ et ils sont associés aux valeurs propres $\hbar(m_1 + m_2)$. Les nombres m_1 et m_2 prennent respectivement des valeurs de $-j_1$ à j_1 et de $-j_2$ à j_2 par saut d'une unité. Leur somme $m = m_1 + m_2$ peut donc prendre $2(j_1 + j_2) + 1$ valeurs distinctes, soit :

$$-(j_1 + j_2) \leq m \leq j_1 + j_2 \quad (6.5.8)$$

Puisque le nombre de vecteurs de base $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ est égal à $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, on a $4j_1 j_2$ valeurs propres m qui sont dégénérées. La représentation $D^{(j_1 j_2)} = D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ est donc réductible et peut être décomposée en parties irréductibles.

6.5.4 Décomposition de Clebsch-Gordan

La représentation $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ peut être décomposée en représentations irréductibles $D^{(j)}$ sous la forme :

$$D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)} = \sum_j \oplus a_{j_1 j_2 j} D^{(j)} \quad (6.5.11)$$

où \oplus désigne une somme directe.

C'est la décomposition dite de *Clebsch-Gordan*. Le problème de la détermination des valeurs possibles de j , pour j_1 et j_2 donnés, se ramène à l'obtention de la décomposition (6.5.11).

a) Caractère de la représentation $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$

Remarquons que les matrices de la représentation $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ sont les produits tensoriels des matrices de chacune des représentations $D^{(j_1)}$ et $D^{(j_2)}$. Les matrices $R_z^{(j_1)}(\gamma)$ et $R_z^{(j_2)}(\gamma)$ sont données par (6.2.35) ; ce sont des matrices diagonales correspondant à une rotation $\mathcal{R}(\gamma)$ d'un angle γ autour de l'axe Oz . À cette même rotation correspond, dans la représentation $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$, des matrices qui restent diagonales et dont les éléments sont les $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ exponentielles : $\exp[i(m_1 + m_2)\gamma]$, avec $-j_1 \leq m_1 \leq j_1$ et $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$. Le caractère de la représentation $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ est donné par la trace des matrices de cette représentation, soit :

$$\chi^{(j_1 j_2)}[\mathcal{R}(\gamma)] = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \exp [i(m_1 + m_2)\gamma] \quad (6.5.12)$$

La somme ci-dessus peut s'écrire sous la forme suivante qui met en évidence les caractères de différentes représentations irréductibles $D^{(j)}$ dont l'expression générale est donnée par (6.2.36). On a :

$$\chi^{(j_1 j_2)}[\mathcal{R}(\gamma)] = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{k=-j}^j e^{ik\gamma} = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \chi^{(j)}[\mathcal{R}(\gamma)] \quad (6.5.13)$$

b) Décomposition de la représentation $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$

À chaque caractère $\chi^{(j)}[\mathcal{R}(\gamma)]$ correspond une représentation matricielle $D^{(j)}$. D'autre part, la décomposition d'une représentation réductible en représentations irréductibles étant unique, la décomposition de Clebsch-Gordan pour le groupe $SO(3)$ est donnée par :

$$D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)} = D^{(j_1+j_2)} \oplus D^{(j_1+j_2-1)} \oplus \dots \oplus D^{|j_1-j_2|} \quad (6.5.14)$$

Le produit direct de deux représentations de poids respectifs j_1 et j_2 se décompose donc en représentations irréductibles de poids respectifs $j_1+j_2, j_1+j_2-1, \dots, |j_1-j_2|$, chacune de ces représentations ne figurant qu'une seule fois dans la décomposition.

L'espace $\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(j_2)}$ est l'espace de représentation de $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$. La décomposition (6.5.14) montre que cet espace se décompose sous la forme d'une somme directe :

$$\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(j_2)} = \mathcal{E}^{(j_1+j_2)} \oplus \mathcal{E}^{(j_1+j_2-1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{E}^{|j_1-j_2|} = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathcal{E}^{(j)} \quad (6.5.15)$$

où l'espace $\mathcal{E}^{(j_1+j_2-k)}$ est l'espace de représentation de $D^{(j_1+j_2-k)}$.

c) Coefficients de Clebsch-Gordan

Dans la décomposition (6.5.15), j prend les valeurs suivantes :

$$j = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), \dots, |j_1 - j_2| \quad (6.5.16)$$

Cherchons les vecteurs de base de chacun des sous-espaces $\mathcal{E}^{(j)}$ figurant dans la décomposition (6.5.15) de l'espace $\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(j_2)}$. Les vecteurs de base de $\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(j_2)}$ sont les vecteurs $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ définis par (6.5.4) et les vecteurs de base de $\mathcal{E}^{(j)}$ sont des combinaisons linéaires de ces derniers.

Selon (6.5.5), les vecteurs $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ sont des vecteurs propres de $J_z^{(j_1 j_2)}$ dont les valeurs propres sont égales à $\hbar m = \hbar(m_1 + m_2)$. Par suite, toute combinaison linéaire des vecteurs $|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle$ est également vecteur propre de $J_z^{(j_1 j_2)}$. Notons alors $|j_1 j_2 j m\rangle$ les vecteurs de base d'un sous-espace $\mathcal{E}^{(j)}$ décomposés sur la base $\{|j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle\}$:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} C(j_1 j_2 j, m_1 m_2 m) |j_1 j_2 ; m_1 m_2\rangle \quad (6.5.17)$$

où m_1 varie de $-j_1$ à j_1 et m_2 de $-j_2$ à j_2 . Les coefficients $C(j_1 j_2 j, m_1 m_2 m)$ sont appelés les *coefficients de Clebsch-Gordan* ou encore coefficients de Wigner. Ce sont les éléments matriciels de la matrice de passage d'une base à l'autre ; compte tenu de la relation de fermeture, ils s'écrivent :

$$C(j_1 j_2 j, m_1 m_2 m) = \langle j_1 j_2 ; m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle \quad (6.5.18)$$

L'expression générale de ces coefficients peut être déterminée par le calcul ; nous nous contenterons d'en donner quelques valeurs, pour $j_2 = 1/2$, qui nous seront utiles par la suite.

TABLEAU 6.1 COEFFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN $\langle j_1 \frac{1}{2}; (m - m_2)m_2 | j_1 \frac{1}{2} j m \rangle$.

	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$j = j_1 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}}$
$j = j_1 - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}}$	$\sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}}$

d) Nouvelle base de l'espace $\mathcal{E}^{(j_1 j_2)}$

La base formée par les vecteurs $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ n'est pas la plus utile. Si tous les vecteurs d'état ayant un intérêt pratique sont des vecteurs propres de l'hamiltonien H d'un système physique, alors une base intéressante pour de nombreux calculs est celle formée par des vecteurs propres d'opérateurs qui commutent avec H . En général, ce sont les opérateurs de moment cinétique total.

Les différentes bases $\{|j_1 j_2 j m\rangle\}$ des sous-espaces $\mathcal{E}^{(j)}$ qui figurent dans l'espace $\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(j_2)}$ forment une nouvelle base de ce dernier. Les vecteurs $|j_1 j_2 j m\rangle$ sont précisément des vecteurs propres des opérateurs de moment cinétique total. Nous avons vu que ce sont des vecteurs propres de $J_z^{(j_1 j_2)}$; ce sont également des vecteurs propres de $\mathbf{J}_1^2 \otimes \mathbf{I}^{(j_2)}$, selon (6.5.6) ainsi que de $\mathbf{I}^{(j_1)} \otimes \mathbf{J}_2^2$. Enfin, ce sont des vecteurs propres de :

$$\mathbf{J}^2 = (J_x^{(j_1 j_2)})^2 + (J_y^{(j_1 j_2)})^2 + (J_z^{(j_1 j_2)})^2 \quad (6.5.19)$$

correspondant à la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$. Ces divers opérateurs commutent tous entre eux.

EXERCICES

Exercice 6.1. Commutateurs du moment cinétique avec les coordonnées

Soient L_x, L_y, L_z , les composantes de l'opérateur du moment cinétique.

1. Calculer le commutateur $[L_i, X_j]$ avec $L_i = L_x, L_y$ ou L_z , $X_j = X, Y$ ou Z .

2. Le tenseur antisymétrique ε_{ijk} , $i, j, k = 1, 2, 3$ possède 27 composantes. Seules six composantes ne sont pas nulles : ce sont celles qui correspondent à un nombre de permutations pair ou impair des indices i, j, k , en partant de l'ordre naturel 1, 2, 3. Par définition, on a :

$$\varepsilon_{ijk} = 1, \text{ si le nombre de permutations de deux indices est pair ;}$$

$\varepsilon_{ijk} = -1$, si le nombre de permutations de deux indices est impair :

$\varepsilon_{ijk} = 0$, lorsque deux au moins des indices sont identiques.

Écrire les indices des composantes ε_{ijk} égales à 1 ou -1 .

3. Posons : $X = X_1, Y = X_2, Z = X_3$; $L_x = L_1, L_y = L_2, L_z = L_3$. Écrire les neuf commutateurs $[L_i, X_j]$ à l'aide du symbole ε_{ijk} .

Solution.

1. Les composantes du moment cinétique sont données par (6.1.8), à savoir :

$$L_x = YP_z - ZP_y \quad ; \quad L_y = ZP_x - XP_z \quad ; \quad L_z = XP_y - YP_x \quad (1)$$

La composante L_x commute avec X puisqu'elle ne dépend pas de X ; le commutateur $[L_x, X]$ est donc nul. Une remarque analogue est valable pour les autres composantes, d'où : $[L_y, Y] = 0$; $[L_z, Z] = 0$.

Calculons le commutateur $[L_x, Y]$; il vient :

$$L_x Y - Y L_x = (Y P_z - Z P_y) Y - Y (Y P_z - Z P_y) \quad (2)$$

Puisque P_z commute avec Y , on a : $Y P_z Y = Y Y P_z$ et la relation (2) se réduit à :

$$[L_x, Y] = -Z(P_y Y - Y P_y) = Z[Y, P_y] \quad (3)$$

Il est facile de vérifier que $[Y, P_y] = i\hbar$, d'où :

$$[L_x, Y] = i\hbar Z \quad (4)$$

Des calculs analogues nous donnent :

$$\begin{aligned} [L_y, Z] &= i\hbar X \quad ; \quad [L_z, X] = i\hbar Y \quad ; \quad [L_x, Z] = -i\hbar Y \\ [L_y, X] &= -i\hbar Z \quad ; \quad [L_z, Y] = -i\hbar X \end{aligned} \quad (5)$$

2. Les composantes non nulles du tenseur ε_{ijk} sont les suivantes :

$$\varepsilon_{123} = \varepsilon_{312} = \varepsilon_{231} = 1 \quad ; \quad \varepsilon_{213} = \varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = -1 \quad (6)$$

3. On vérifie que les neuf commutateurs précédents se mettent sous la forme :

$$[L_i, X_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} X_k \quad ; \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (7)$$

Exercice 6.2. Différents commutateurs du moment cinétique

On pose $\zeta_k = X_k, P_k$ ou $L_k, k = 1, 2, 3$, avec : $X = X_1, Y = X_2, Z = X_3$; $P_x = P_1, P_y = P_2, P_z = P_3$; $L_x = L_1, L_y = L_2, L_z = L_3$.

Vérifier sur des exemples la relation :

$$[L_i, \zeta_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} \zeta_k \quad (1)$$

1. Pour $\zeta_k = X_k$ **2.** Pour $\zeta_k = P_k$ **3.** Pour $\zeta_k = L_k$

Solution.

1. La relation (1) est vérifiée pour les opérateurs X_k ainsi que le montre la formule (7) de l'exercice précédent.

2. Calculons, par exemple, le commutateur $[L_x, P_y]$:

$$[L_x, P_y] = L_x P_y - P_y L_x = (Y P_z - Z P_y) P_y - P_y (Y P_z - Z P_y) \quad (2)$$

Les opérateurs Y et P_z commutent ainsi que Z et P_y . D'autre part, on a : $Y P_y - P_y Y = i\hbar$, d'où :

$$[L_x, P_y] = (Y P_y - P_y Y) P_z - Z P_y^2 + Z P_y^2 = i\hbar P_z \quad (3)$$

Vérifions la relation (1) pour $L_i = L_1, \zeta_j = P_2$; on a :

$$[L_1, P_2] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{12k} P_k = i\hbar (\varepsilon_{121} P_1 + \varepsilon_{122} P_2 + \varepsilon_{123} P_3) = i\hbar P_3 \quad (4)$$

3. Calculons le commutateur $[L_x, L_y]$:

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x = L_x (Z P_x - X P_z) - (Z P_x - X P_z) L_x$$

Puisque P_x commute avec Z et L_x commute avec P_x et X , il vient :

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= (L_x Z - Z L_x) P_x - X (L_x P_z - P_z L_x) = -i\hbar Y P_x + i\hbar X P_y \\ &= i\hbar (X P_y - Y P_x) = i\hbar L_z \end{aligned} \quad (5)$$

Vérifions la relation (1) pour $L_i = L_1, \zeta_j = L_2$; on a :

$$[L_1, L_2] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{12k} L_k = i\hbar (\varepsilon_{121} L_1 + \varepsilon_{122} L_2 + \varepsilon_{123} L_3) = i\hbar L_3 \quad (6)$$

Exercice 6.3. Composantes du moment cinétique en coordonnées sphériques

Les coordonnées sphériques r, θ, φ sont liées aux coordonnées cartésiennes par : $x = r \sin \theta \cos \varphi$; $y = r \sin \theta \sin \varphi$; $z = r \cos \theta$.

1. Exprimer r, θ et φ en fonction de x, y, z .

2. On se propose de calculer les dérivées partielles des fonctions r, θ et φ par rapport aux variables x, y, z en utilisant une technique basée sur le principe suivant.

Soit une fonction $f(x, y, z)$ dont la différentielle totale s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (1)$$

Si, par hypothèse, y et z sont prises à valeurs constantes, on a : $dy = dz = 0$.

La différentielle se réduit à :

$$(df)_{y,z} = \frac{\partial f}{\partial x} dx \quad (2)$$

L'expression de la dérivée partielle s'exprime alors sous la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{(df)_{y,z}}{dx} \quad (3)$$

On obtient de même :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{(df)_{x,z}}{dy} ; \quad \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{(df)_{x,y}}{dz} \quad (4)$$

En considérant les fonctions $f(x, y, z)$ suivantes : r^2 , $\cos^2 \theta$, $\tan \varphi$, calculer les dérivées partielles de r , θ , φ par rapport à x , y , z en utilisant la méthode ci-dessus.

3. Calculer les expressions des opérateurs $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ en coordonnées sphériques.

4. Calculer les composantes L_x , L_y et L_z , du moment cinétique, en coordonnées sphériques.

Solution.

1. Les relations entre les coordonnées cartésiennes et sphériques conduisent aux expressions :

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} ; \quad \theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} ; \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x} \quad (5)$$

2. On a les relations suivantes :

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 ; \quad \cos^2 \theta = \frac{z^2}{x^2 + y^2 + z^2} ; \quad \tan \varphi = \frac{y}{x} \quad (6)$$

Cherchons la dérivée partielle $\partial r/\partial x$. Pour ce faire, calculons la différentielle de la fonction $r^2(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2$ pour y et z constantes. On obtient :

$$(d(r^2))_{y,z} = 2r(dr)_{y,z} = 2x dx \quad (7)$$

La relation (7), compte tenu de la formule (3), donne l'expression de la dérivée partielle $\partial r/\partial x$:

$$\frac{(dr)_{y,z}}{dx} = \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \quad (8)$$

En remplaçant la coordonnée cartésienne x par $r \sin \theta \cos \varphi$, il vient :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \quad (9)$$

Remarquons que le calcul peut être fait avec la fonction $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ mais l'emploi de r^2 le simplifie. On obtient par un calcul analogue :

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \varphi ; \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta \quad (10)$$

En partant à présent de : $z^2 = (x^2 + y^2 + z^2) \cos^2 \theta$, on obtient en différenciant les deux membres de l'équation pour y et z constantes :

$$-2r^2 \cos \theta \sin \theta (d\theta)_{y,z} + 2x \cos^2 \theta dx = 0 \quad (11)$$

En remplaçant x dans (11) par $r \sin \theta \cos \varphi$, et compte tenu de (3), il vient :

$$\partial\theta/\partial x = (\cos \theta \cos \varphi)/r \quad (12)$$

Des calculs analogues donnent :

$$\partial\theta/\partial y = (\cos \theta \sin \varphi)/r \quad ; \quad \partial\theta/\partial z = -(\sin \theta)/r \quad (13)$$

$$\partial\varphi/\partial x = -(\sin \varphi)/(r \sin \theta) \quad ; \quad \partial\varphi/\partial y = (\cos \varphi)/(r \sin \theta) \quad ; \quad \partial\varphi/\partial z = 0 \quad (14)$$

3. La formule classique de dérivation partielle donne :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (15)$$

En reportant dans (15) les expressions des dérivées partielles obtenues en fonction des coordonnées sphériques, il vient :

$$\partial/\partial x = (\sin \theta \cos \varphi)\partial/\partial r + [(\cos \theta \cos \varphi)/r]\partial/\partial \theta - [(\sin \varphi)/(r \sin \theta)]\partial/\partial \varphi \quad (16)$$

Des calculs analogues donnent $\partial/\partial y$ et $\partial/\partial z$ en coordonnées sphériques :

$$\partial/\partial y = (\sin \theta \sin \varphi)\partial/\partial r + [(\cos \theta \sin \varphi)/r]\partial/\partial \theta + [(\cos \varphi)/(r \sin \theta)]\partial/\partial \varphi \quad (17)$$

$$\partial/\partial z = (\cos \theta)\partial/\partial r - [(\sin \theta)/r]\partial/\partial \theta \quad (18)$$

4. En coordonnées cartésiennes, on a : $L_x = i\hbar(z \partial/\partial y - y \partial/\partial z)$. En reportant dans L_x les expressions de $\partial/\partial y$ et $\partial/\partial z$, données respectivement par (17) et (18), on obtient, après simplification :

$$L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (19)$$

Des calculs analogues nous donnent :

$$L_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad ; \quad L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (20)$$

Exercice 6.4. Spectre d'absorption de rotation pure de CO

Le spectre d'absorption de la molécule d'oxyde de carbone, CO, situé dans le domaine de l'infrarouge lointain est un spectre de rotation pure. Une partie de ce spectre, enregistré à l'aide d'un spectromètre (voir chapitre 4), est représenté sur la figure 6.1. Le coefficient d'absorption est porté en ordonnées, et le nombre d'ondes en abscisses. Les pics d'absorption observés correspondent à des transitions $l \rightarrow l + 1$ pour différentes valeurs de l .

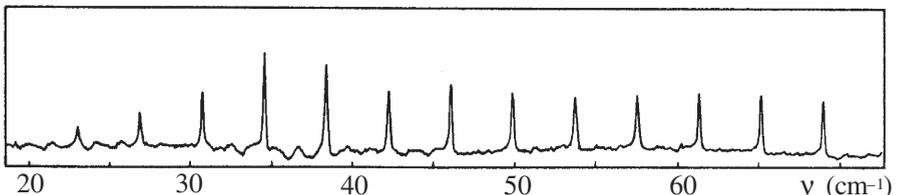


Figure 6.1

1. Montrer que dans un spectre de rotation pure les différents pics observés sont théoriquement équidistants.

2. Calculer, à partir des mesures des distances entre les pics du spectre, le moment d'inertie de la molécule.
3. La transition entre les niveaux $l = 1$ et $l = 2$ donne un pic d'absorption dont la longueur d'onde est située à 1,3 mm. Calculer le moment d'inertie à partir de ces données. Comparer avec le résultat de la question précédente.
4. En déduire la distance r_{CO} entre les atomes constitutifs de la molécule. Pour N_A atomes, on a : C = 12 g, O = 16 g.

Solution.

1. Compte tenu de l'expression des niveaux d'énergie de rotation (6.4.8), la règle de sélection d'absorption $\Delta l = l' - l = 1$ donne la variation d'énergie correspondante :

$$\Delta E_l = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I}[l(l+1) - l(l-1)] = \frac{\hbar^2 l}{I} \quad (1)$$

Deux pics successifs sont donc équidistants de la quantité suivante, exprimée en nombre d'ondes :

$$\delta \bar{\nu} = \frac{\Delta E_{l'} - \Delta E_l}{hc} = \frac{\hbar}{2\pi c I} \quad (2)$$

2. Les mesures entre deux pics successifs effectuées sur la figure 6.1 donnent une distance $\delta \bar{\nu} \simeq 3,85 \text{ cm}^{-1}$. Compte tenu de la formule (2), on en déduit :

$$I = \frac{\hbar}{2\pi c \delta \bar{\nu}} \simeq 1,45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2 \quad (3)$$

3. L'énergie ΔE_2 de la transition correspondant à l'absorption est :

$$\Delta E_2 = hc/\lambda = 15,28 \times 10^{-23} \text{ J} \quad (4)$$

La formule (1) nous donne : $\Delta E_2 = E_2 - E_1 = 2\hbar^2/I$, d'où :

$$I = 2\hbar^2/\Delta E_2 = 1,45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2 \quad (5)$$

On retrouve la même valeur qu'à la question précédente. Des mesures bien plus précises montreraient une très petite variation du moment d'inertie en fonction de l due à un étirement de la molécule résultant de la force centrifuge.

4. Le moment d'inertie est : $I = \mu r^2$, où μ est la masse réduite, d'où :

$$r_{CO} = \sqrt{\frac{I}{\mu_{CO}}} = 1,13 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,13 \text{ \AA} \quad (6)$$

Exercice 6.5. Décomposition de Clebsch-Gordan de la représentation

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1)}$$

1. Écrire les matrices $R_z^{(1/2)}(\gamma)$ et $R_z^{(1)}(\gamma)$ des représentations $D^{(1/2)}$ et $D^{(1)}$ du groupe SO(3), correspondant à une rotation d'un angle γ autour de l'axe Oz .
2. Calculer la matrice $R_z^{(1/2)}(\gamma) \otimes R_z^{(1)}(\gamma)$ de la représentation $D^{(1/2)} \otimes D^{(1)}$.
3. Déduire de cette matrice la décomposition de Clebsch-Gordan de la représentation $D^{(1/2)} \otimes D^{(1)}$.

Solution.

1. Les matrices respectives des représentations $D^{(1/2)}$ et $D^{(1)}$ sont données par (6.2.35), d'où :

$$\mathbf{R}_z^{(1/2)}(\gamma) = \begin{bmatrix} e^{i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\gamma/2} \end{bmatrix} ; \quad \mathbf{R}_z^{(1)}(\gamma) = \begin{bmatrix} e^{i\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\gamma} \end{bmatrix} \quad (1)$$

2. Les matrices de la représentation $D^{(1/2)} \otimes D^{(1)}$ sont les produits tensoriels des matrices $\mathbf{R}_z^{(1/2)}(\gamma)$ et $\mathbf{R}_z^{(1)}(\gamma)$, définis par (5.2.19), d'où :

$$\mathbf{R}_z^{(1/2)}(\gamma) \otimes \mathbf{R}_z^{(1)}(\gamma) = \begin{bmatrix} e^{i\gamma/2} \mathbf{R}_z^{(1)}(\gamma) & 0 \\ 0 & e^{-i\gamma/2} \mathbf{R}_z^{(1)}(\gamma) \end{bmatrix} \quad (2)$$

On obtient une matrice diagonale ayant pour éléments sur sa diagonale principale : $e^{3i\gamma/2}$, $e^{i\gamma/2}$, $e^{-i\gamma/2}$, $e^{i\gamma/2}$, $e^{-i\gamma/2}$, $e^{-3i\gamma/2}$. Les autres éléments sont nuls.

3. La matrice (2) donne des éléments matriciels qu'on peut regrouper d'une seule façon pour former deux représentations : $e^{\pm i\gamma/2}$ correspondent à la représentation $D^{(1/2)}$ et les éléments $e^{3i\gamma/2}$, $e^{i\gamma/2}$, $e^{-i\gamma/2}$, $e^{-3i\gamma/2}$ correspondent à la représentation $D^{(3/2)}$. On obtient ainsi la décomposition de Clebsch-Gordan :

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1)} = D^{(1/2)} \oplus D^{(3/2)} \quad (3)$$

Exercice 6.6. Décomposition de Clebsch-Gordan de la représentation $D^{(1)} \otimes D^{(1)}$

Soit un système de deux particules de moments cinétiques tels que $j_1 = 1$ et $j_2 = 1$.

1. Donner la décomposition de Clebsch-Gordan de $D^{(1)} \otimes D^{(1)}$ et la décomposition correspondante de l'espace de représentation $\mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(1)}$.

2. On suppose connue la base formée des états propres communs à \mathbf{J}_1^2 , \mathbf{J}_2^2 , J_{1z} , J_{2z} et on note ces vecteurs de base $|1, m_1\rangle \otimes |1, m_2\rangle = |1, 1; m_1, m_2\rangle$, avec $m_1, m_2 = 1, 0, -1$. Ces vecteurs forment une base de représentation de l'espace $\mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(1)}$, de dimension égale à neuf.

Les représentations $D^{(k)}$ figurant dans la décomposition de Clebsch-Gordan sont des représentations irréductibles ; leurs espaces de représentation $\mathcal{E}^{(k)}$ sont des sous-espaces stables par $\text{SO}(3)$ de l'espace $\mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(1)}$ et ont des bases distinctes.

Les vecteurs $|1, 1; j, m\rangle$ sont des vecteurs propres communs de \mathbf{J}_1^2 , \mathbf{J}_2^2 , \mathbf{J}^2 , J_z , où \mathbf{J} est le moment cinétique total. Écrire les expressions des vecteurs de base de chacun des espaces $\mathcal{E}^{(k)}$.

3. En utilisant l'action de l'opérateur J_- , déterminer les vecteurs $|1, 1; j, m\rangle$ des différents sous-espaces $\mathcal{E}^{(k)}$ en fonction des vecteurs $|1, 1; m_1, m_2\rangle$.

Solution.

1. Selon la formule (6.5.14), la décomposition de la représentation est :

$$D^{(1)} \otimes D^{(1)} = D^{(2)} \oplus D^{(1)} \oplus D^{(0)} \quad (1)$$

et pour l'espace de représentation :

$$\mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(1)} = \mathcal{E}^{(2)} \oplus \mathcal{E}^{(1)} \oplus \mathcal{E}^{(0)} \quad (2)$$

2. Les vecteurs de base de l'espace $\mathcal{E}^{(j)}$ sont de la forme :

$$|j_1 = 1, j_2 = 1; j, m\rangle \quad (3)$$

On peut omettre les notations j_1 et j_2 qui sont identiques pour tous les vecteurs et écrire les vecteurs (3) sous la forme $|jm\rangle$. Les vecteurs $|jm\rangle$ sont les vecteurs de base des espaces $\mathcal{E}^{(2)}$, $\mathcal{E}^{(1)}$, $\mathcal{E}^{(0)}$ formant la décomposition (2), d'où :

$$\text{Sous-espace } \mathcal{E}^{(2)}; j = 2 : |2, -2\rangle, |2, -1\rangle, |2, 0\rangle, |2, 1\rangle, |2, 2\rangle \quad (4)$$

$$\text{Sous-espace } \mathcal{E}^{(1)}; j = 1 : |1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |1, 1\rangle \quad (5)$$

$$\text{Sous-espace } \mathcal{E}^{(0)}; j = 0 : |0, 0\rangle \quad (6)$$

3. *Sous-espace $\mathcal{E}^{(2)}$* : La plus grande valeur de m est égale à 2 et elle est obtenue pour $m_1 = m_2 = 1$, ce qui correspond au vecteur $|1, 1; 1, 1\rangle$. À cette valeur $m = 2$ correspond la plus grande valeur de j , soit $j = 2$, d'où le vecteur $|1, 1; 2, 2\rangle$. Il n'y a qu'un seul vecteur correspondant à $m = 2$, d'où :

$$|2, 2\rangle = |1, 1; 1, 1\rangle \quad (7)$$

Selon (6.2.23), l'application de J_- à un vecteur $|jm\rangle$ donne :

$$J_-|jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j, m-1\rangle \quad (8)$$

Appliqué au vecteur $|2, 2\rangle$, il vient : $J_-|2, 2\rangle = 2\hbar|2, 1\rangle$, d'où :

$$\begin{aligned} |2, 1\rangle &= (1/2\hbar)(J_{1-} + J_{2-})|1, 1; 1, 1\rangle \\ &= (1/2\hbar) \left(\hbar \sqrt{2}|1, 1; 0, 1\rangle + \hbar \sqrt{2}|1, 1; 1, 0\rangle \right) \\ &= (1/\sqrt{2})[|1, 1; 0, 1\rangle + |1, 1; 1, 0\rangle] \end{aligned} \quad (9)$$

En appliquant J_- au vecteur $|2, 1\rangle$, on obtient le vecteur $|j = 2, m = 0\rangle$ par un calcul analogue au précédent et ainsi de suite. On obtient :

$$\begin{aligned} |2, 0\rangle &= (1/\sqrt{6})[|1, 1; 1, -1\rangle + 2|1, 1; 0, 0\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle] \\ |2, -1\rangle &= (1/\sqrt{2})[|1, 1; 0, -1\rangle + |1, 1; -1, 0\rangle] \\ |2, -2\rangle &= |1, 1; -1, -1\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

Sous-espace $\mathcal{E}^{(1)}$. Les vecteurs $|1, 1; 1, 0\rangle$ et $|1, 1; 0, 1\rangle$ sont les seuls qui donnent $m = 1$. Le vecteur $|j = 1, m = 1\rangle$ peut donc être une combinaison linéaire de ces deux vecteurs :

$$|1, 1\rangle = \alpha|1, 1; 1, 0\rangle + \beta|1, 1; 0, 1\rangle \quad (11)$$

Pour que $|1, 1\rangle$ soit de norme unité, il faut que : $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Or le vecteur $|2, 1\rangle$ est lui-même une combinaison linéaire des mêmes vecteurs. Pour qu'il soit orthogonal au vecteur $|2, 1\rangle$, il faut que $\alpha + \beta = 0$. Choissant α et β réels, et par convention α positif, il vient :

$$|1, 1\rangle = (1/\sqrt{2})[|1, 1; 1, 0\rangle - |1, 1; 0, 1\rangle] \quad (12)$$

L'application de J_- au vecteur $|1, 1\rangle$ permet d'obtenir le vecteur $|1, 0\rangle$, puis le vecteur $|1, -1\rangle$, d'où :

$$|1, 0\rangle = (1/\sqrt{2})[|1, 1; 1, -1\rangle - |1, 1; -1, 1\rangle] \quad (13)$$

$$|1, -1\rangle = (1/\sqrt{2})[|1, 1; 0, -1\rangle - |1, 1; -1, 0\rangle] \quad (14)$$

Sous-espace $\mathcal{E}^{(0)}$. Le vecteur $|j = 0, m\rangle$ est unique et la valeur $m = 0$ est obtenue pour les trois vecteurs $|1, 1; m_1, m_2\rangle$ donnant $m = 0$. Le vecteur $|0, 0\rangle$ peut donc être une combinaison linéaire de ces trois vecteurs :

$$|0, 0\rangle = \alpha|1, 1; 1, -1\rangle + \beta|1, 1; -1, 1\rangle + \gamma|1, 1; 0, 0\rangle \quad (15)$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 = 1$. Le vecteur $|0, 0\rangle$ doit être orthogonal aux vecteurs $|2, 0\rangle$ et $|1, 0\rangle$, d'où : $\alpha + \beta + 2\gamma = 0$ et $\alpha - \beta = 0$, soit : $\alpha = \beta = -\gamma$. On choisit également α, β, γ , réels et α positif, d'où :

$$|0, 0\rangle = (1/\sqrt{3})[|1, 1; 1, -1\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle - |1, 1; 0, 0\rangle] \quad (16)$$

Les coefficients des vecteurs de base des sous-espaces $\mathcal{E}^{(k)}$ nous donnent les valeurs des coefficients de Clebsch-Gordan pour $j_1 = j_2 = 1$.

Remarque : De manière générale, pour fixer la phase du ket $|j, j\rangle$, on impose la condition que le coefficient $\langle j_1, j_2; m_1 = j_1, m_2 = j - j_1 | j, j\rangle$ soit réel et positif.

Exercice 6.7. Décomposition de Clebsch-Gordan d'un espace de représentation du groupe SO(3)

On étudie la composition des moments cinétiques de deux particules pour j_1 quelconque et $j_2 = 1/2$. On suppose connus les vecteurs de base de l'espace $\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(1/2)}$ qu'on note :

$$|j_1 m_1\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = |j_1, \frac{1}{2}; m_1, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad (1)$$

1. Écrire la décomposition de Clebsch-Gordan de l'espace de représentation $\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(1/2)}$ de SO(3).
2. Déterminer les vecteurs de base des espaces $\mathcal{E}^{(k)}$ figurant dans cette décomposition.

Solution.

1. La décomposition de Clebsch-Gordan est donnée par :

$$\mathcal{E}^{(j_1)} \otimes \mathcal{E}^{(1/2)} = \mathcal{E}^{(j_1+1/2)} \oplus \mathcal{E}^{(j_1-1/2)} \quad (2)$$

2. Les vecteurs de base à déterminer sont notés $|j_1, j_2; jm\rangle$. Puisque j_1 et j_2 sont fixés, on notera simplement ces vecteurs $|jm\rangle$.

Sous-espace $\mathcal{E}^{(j_1+1/2)}$. La plus grande valeur de m est égale à :

$$m = m_1 + m_2 = j_1 + \frac{1}{2} \quad (3)$$

et correspond à la plus grande valeur de j , d'où le vecteur, qu'on peut écrire :

$$|j_1 + \frac{1}{2}, j_1 + \frac{1}{2}\rangle = |j_1, \frac{1}{2}; m_1, \frac{1}{2}\rangle = |j_1, \frac{1}{2}; j_1, \frac{1}{2}\rangle \quad (4)$$

En appliquant $J_- = (J_{1-} + J_{2-})$ au vecteur $|j_1 + \frac{1}{2}, j_1 + \frac{1}{2}\rangle$, on obtient, par un calcul analogue à celui de l'exercice 6.6 :

$$\begin{aligned} |j_1 + \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\hbar \sqrt{2j_1 + 1}} (J_{1-} + J_{2-}) |j_1 + \frac{1}{2}, j_1 + \frac{1}{2}\rangle \\ &= \sqrt{\frac{2j_1}{2j_1 + 1}} |j_1, \frac{1}{2}; j_1 - 1, \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2j_1 + 1}} |j_1, \frac{1}{2}; j_1, -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

Le vecteur $|j_1 + \frac{1}{2}, m\rangle$ sera, de manière générale, une combinaison des deux seuls vecteurs de base associés à m , à savoir : $|j_1, \frac{1}{2}; m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ et $|j_1, \frac{1}{2}; m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. Continuant l'application de l'opérateur J_- , on obtient la suite des vecteurs $|j_1 + \frac{1}{2}, m\rangle$, ce qui permet de voir apparaître la forme générale suivante, qu'on peut vérifier par récurrence :

$$\begin{aligned} |j_1 + \frac{1}{2}, m\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2j_1 + 1}} \left(\sqrt{j_1 + m + \frac{1}{2}} |j_1, \frac{1}{2}; m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{j_1 - m + \frac{1}{2}} |j_1, \frac{1}{2}; m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right) \end{aligned} \quad (6)$$

La récurrence se vérifie par application de J_- aux deux membres de (6). Les valeurs de m varient de $j_1 + \frac{1}{2}$ à $-(j_1 + \frac{1}{2})$. Les coefficients de Clebsch-Gordan sont ceux donnés par la formule (6.5.18) et le tableau 6.1.

Sous-espace $\mathcal{E}^{(j_1-1/2)}$. La valeur maximale de m est égale à $j_1 - \frac{1}{2}$ et correspond aux vecteurs $|j_1, \frac{1}{2}; j_1 - 1, +\frac{1}{2}\rangle$ et $|j_1, \frac{1}{2}; j_1, -\frac{1}{2}\rangle$. Le vecteur $|j_1 - \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2}\rangle$ est une combinaison linéaire de ces deux derniers vecteurs et il doit être orthogonal au vecteur $|j_1 + \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2}\rangle$. Choisisant les coefficients de cette combinaison linéaire réels et prenant celui de $|j_1, \frac{1}{2}; j_1, -\frac{1}{2}\rangle$ positif, on obtient :

$$|j_1 - \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2j_1 + 1}} [\sqrt{2j_1} |j_1, \frac{1}{2}; j_1, -\frac{1}{2}\rangle - |j_1, \frac{1}{2}; j_1 - 1, +\frac{1}{2}\rangle] \quad (7)$$

Par action de J_- sur le vecteur $|j_1 - \frac{1}{2}, j_1 - \frac{1}{2}\rangle$ on obtient les vecteurs suivants, pour les valeurs $m = j_1 - \frac{3}{2}, j_1 - \frac{5}{2}$, etc. On obtient la formule générale qu'on peut démontrer

également par récurrence :

$$|j_1 - \frac{1}{2}, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2j_1 + 1}} \left(\sqrt{j_1 + m + \frac{1}{2}} |j_1, \frac{1}{2}; m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{j_1 - m + \frac{1}{2}} |j_1, \frac{1}{2}; m - \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \right) \quad (8)$$

Les valeurs de m varient de $j_1 - \frac{1}{2}$ à $-(j_1 - \frac{1}{2})$. Les formules (6) et (8) donnent les coefficients de Clebsch-Gordan pour la décomposition de la représentation $D^{(j_1)} \otimes D^{(1/2)}$ du groupe $SO(3)$.

Exercice 6.8. Polynômes de Legendre

Les polynômes de Legendre $P_n(x)$ sont définis par les propriétés suivantes :

- a) $P_n(x)$ est un polynôme de degré n ;
- b) $P_n(1) = 1$;
- c) $P_n(x)$ et $P_m(x)$, pour $n \neq m$, sont orthogonaux entre eux sur l'intervalle $] -1, 1[$.

1. Calculer les polynômes de Legendre pour $n = 0, 1, 2, 3$.

2. Montrer que le développement de la fonction $F(x, t) = (1 - 2tx + t^2)^{-1/2}$ suivant les puissances de t admet pour coefficients les polynômes $P_n(x)$. Pour démontrer que les polynômes sont orthogonaux entre eux, faire le produit :

$$G(x, t, u) = (1 - 2tx + t^2)^{-1/2} (1 - 2ux + u^2)^{-1/2} = \sum t^n u^m P_n(x) P_m(x) \quad (1)$$

et intégrer les deux membres de cette égalité par rapport à x entre -1 et 1 .

3. Développer l'expression de l'intégrale de $G(x, t, u)$ en série de puissances de tu et en déduire que la suite des polynômes :

$$\sqrt{\frac{2n+1}{2}} P_n(x) \quad (2)$$

est une suite orthonormée.

4. Dérivant par rapport à t le développement de $F(x, t)$, déterminer la relation de récurrence entre les polynômes de Legendre. Vérifier cette relation pour $P_2(x)$.

5. L'expression générale des polynômes de Legendre est :

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n \quad (3)$$

Démontrer par récurrence la validité de cette expression.

Solution.

1. Selon les propriétés de définition, on a : $P_0(x) = 1$. Cherchons $P_1(x)$ sous la forme : $P_1(x) = A + Bx$. On a : $A + B = 1$ et :

$$\int_{-1}^1 P_0(x) P_1(x) dx = \int_{-1}^1 (A + Bx) dx = 0 \quad (4)$$

d'où : $A = 0$, $B = 1$ et $P_1(x) = x$. On obtient de même :

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad ; \quad P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \quad (5)$$

2. Le développement de $F(x, t)$ suivant les puissances de $(2tx - t^2)$ est :

$$(1 - 2tx + t^2)^{-1/2} = 1 + \frac{1}{2}(2tx - t^2) - \frac{3}{8}(2tx - t^2)^2 + \dots \quad (6)$$

Ordonnant le développement (6) par rapport aux puissances successives de t , il faut montrer qu'on a : $F(x, t) = \sum P_n(x)t^n$. Pour cela, vérifions les propriétés de définition des polynômes de Legendre.

a) Vérifions la première propriété des polynômes de Legendre. Le développement (6) montre que le terme en t est égal à x ; le terme en t^2 ne peut provenir que du second et troisième terme de (6) et par suite le coefficient de t^2 est un polynôme en x^2 ; etc. Le coefficient de t^n est donc un polynôme de degré n en x .

b) Pour $x = 1$ et si l'on suppose que $|t| < 1$, on a :

$$(1 - 2tx + t^2)^{-1/2} = 1/(1 - t) = 1 + t + t^2 + \dots \quad (7)$$

Le coefficient de t^n est égal à 1 lorsque $x = 1$; on a donc : $P_n(1) = 1$.

c) Intégrons les deux membres de l'égalité (1) par rapport à x ; on a :

$$I = \int_{-1}^1 (1 - 2tx + t^2)^{-1/2} (1 - 2ux + u^2)^{-1/2} dx \quad (8)$$

Le calcul de cette intégrale s'effectue en introduisant les paramètres α et β suivants et en effectuant les changements de variables successifs :

$$\alpha = \frac{1+t^2}{2t} \quad ; \quad \beta = \frac{1+u^2}{2u} \quad ; \quad x = \alpha - (\alpha - \beta)y \quad ; \quad y = \frac{1}{1-z^2} \quad (9)$$

d'où :

$$I = \frac{1}{\sqrt{tu}} \ln \frac{1 + \sqrt{tu}}{1 - \sqrt{tu}} \quad (10)$$

Puisque I n'est fonction que du produit tu , les termes du développement de I suivant les puissances de u et t sont nuls, sauf si $m = n$. En conséquence :

$$\int_{-1}^1 P_n(x) P_m(x) dx = 0 \quad \text{si } n \neq m \quad (11)$$

Les fonctions $P_n(x)$ sont orthogonales entre elles et vérifient toutes les propriétés de définition des polynômes de Legendre; elles sont donc identiques à ces derniers.

3. Développons l'expression (10) de l'intégrale I suivant les puissances de \sqrt{tu} . Il vient :

$$I = 2 + \frac{2}{3}tu + \dots + \frac{2}{2n+1}(tu)^n + \dots \quad (12)$$

Le développement $\sum t^n u^n P_n(x) P_m(x)$ ne comporte que des termes de la forme $(ut)^n P_n(x)$. Le développement (12) montre donc qu'on a :

$$\int_{-1}^1 [P_n(x)]^2 dx = \frac{2}{2n+1} \quad (13)$$

Les polynômes $P_n(x)$ formant une suite orthogonale, la suite des polynômes :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} ; \sqrt{\frac{3}{2}} x ; \dots ; \sqrt{\frac{2n+1}{2}} P_n(x) ; \dots \quad (14)$$

forme une suite orthonormée.

4. La dérivation par rapport à t du développement $F(x, t) = \sum P_n(x) t^n$ donne :

$$(x-t) \sum P_n(x) t^n = (1-2tx+t^2) \sum n P_n(x) t^{n-1} \quad (15)$$

En identifiant par rapport à t , on obtient la relation de récurrence :

$$(n+1)P_{n+1} - (2n+1)xP_n + nP_{n-1} = 0 \quad (16)$$

Partant de $P_0(x)$ et $P_1(x)$, la relation de récurrence permet de déterminer de proche en proche tous les $P_n(x)$. On vérifie que :

$$2P_2(x) - 3xP_1(x) + P_0(x) = 0 \quad (17)$$

5. En utilisant l'expression (3) des polynômes de Legendre, on obtient :

$$(n+1)P_{n+1} = \frac{n+1}{2^{n+1}(n+1)!} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} (x^2-1)^{n+1} = (2n+1)xP_n - nP_{n-1} \quad (18)$$

Pour mettre en évidence P_n et P_{n-1} , on utilise la formule classique de Leibniz :

$$\frac{d^n}{dx^n} (u(x)v(x)) = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(\frac{d^k u(x)}{dx^k} \frac{d^{n-k} v(x)}{dx^{n-k}} \right) \quad (19)$$

L'égalité (18) est la relation de récurrence (16) qui permet d'obtenir les polynômes de Legendre. L'expression générale est ainsi vérifiée.

Exercice 6.9. Valeurs propres de l'opérateur L^2

Lorsqu'une grandeur physique peut être représentée par un vecteur $\vec{\mathcal{A}}$ de composantes $\mathcal{A}_x, \mathcal{A}_y, \mathcal{A}_z$, on fait correspondre respectivement à chaque composante, en mécanique quantique, une observable A_x, A_y, A_z . Par analogie avec la représentation vectorielle classique, on crée une entité mathématique, qu'on appelle opérateur vectoriel \mathbf{A} , qui a pour composantes les opérateurs A_x, A_y, A_z .

En mécanique quantique, on démontre que l'opérateur L_z a pour valeurs propres m (mesurées en unités \hbar) vérifiant :

$$-l \leq m \leq l \quad (1)$$

où l est un entier, et m varie par pas d'une unité.

Si l'on représente l'opérateur vectoriel moment cinétique \mathbf{L} par un vecteur ordinaire \mathbf{l} , on peut, par analogie, associer L_z à la composante l_z du vecteur \mathbf{l} . En conséquence, la valeur maximale l de L_z peut être considérée comme étant égale à la longueur du vecteur \mathbf{l} .

Alors que l'opérateur L_z a pour valeurs propres les valeurs prises par le nombre quantique m (en unités \hbar), celles de l'opérateur \mathbf{L}^2 ne sont pas données par l^2 mais par le produit $l(l+1)$. Ceci met bien en évidence le fait que l'attribution d'une longueur l au vecteur représentant l'opérateur \mathbf{L} est une analogie qu'il faut seulement prendre pour ce qu'elle est.

1. Afin de faire le rapprochement avec une représentation vectorielle classique, on va calculer les valeurs moyennes quantiques $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$ et $\langle L_z^2 \rangle$, pour un système supposé dans un état propre $|l, m\rangle$, en utilisant les valeurs moyennes statistiques des grandeurs vectorielles classiques.

Déterminer $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$ en fonction de $\langle L_z^2 \rangle$ en utilisant la propriété d'isotropie de l'espace. Faire de même pour un vecteur moment cinétique classique \mathbf{l}^2 en fonction de l_z^2 .

2. Calculer $\langle l_z^2 \rangle$ en considérant l_z comme la composante de vecteurs dont les longueurs sont les nombres quantiques m qui varient dans les limites données par (1), et par pas d'une unité.

On utilisera la formule :

$$\sum_{k=1}^n k^2 = \frac{1}{6}n(n+1)(2n+1) \quad (2)$$

3. En déduire $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$. Qu'y a-t-il de remarquable ?

Solution.

1. L'espace étant isotrope, les degrés de liberté en x , y et z ont des probabilités égales. On peut donc écrire :

$$\langle L_z^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle L_x^2 \rangle + \langle L_y^2 \rangle + \langle L_z^2 \rangle) \quad (3)$$

On en déduit :

$$\langle L_z^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{L}^2 \rangle \quad (4)$$

On a de même :

$$\langle l_z^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{l}^2 \rangle \quad (5)$$

2. Puisque m varie de manière discontinue par pas d'une unité, le nombre de valeurs possibles qu'il peut prendre dans son domaine de définition $[-l, l]$ est égal à $2l+1$.

La définition de la valeur moyenne d'une grandeur classique \mathcal{A} pouvant prendre un ensemble de valeurs α_i , $i = 1, 2, \dots, n$ est :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_i \quad (6)$$

Appliquée à la grandeur l_z^2 , la relation (6) devient, compte tenu de la formule (2) :

$$\langle l_z^2 \rangle = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l m^2 = \frac{2}{2l+1} \sum_{m=1}^l m^2 = \frac{1}{3} l(l+1) \quad (7)$$

3. Utilisons l'analogie entre l'opérateur \mathbf{L}^2 et le carré l^2 du vecteur classique l . On a : $\langle \mathbf{L}^2 \rangle = \langle l^2 \rangle$. Alors, compte tenu de (4) et (5), l'expression (7) nous donne :

$$\langle \mathbf{L}^2 \rangle = l(l+1) \quad (8)$$

On retrouve ainsi les valeurs propres (en unités \hbar) de l'opérateur \mathbf{L}^2 obtenues en mécanique quantique.

Notons que le rapprochement entre des grandeurs classique et quantique peut se faire souvent grâce à l'utilisation des valeurs moyennes de ces grandeurs. C'est le cas, par exemple, ainsi que nous l'avons vu au cours du chapitre 3, du passage de la mécanique quantique à la mécanique classique à l'aide du théorème d'Ehrenfest, et qui s'effectue en écrivant la valeur moyenne des grandeurs qui figurent dans l'équation de la dynamique de Newton.

Chapitre 7

Atome d'hydrogène

7.1 HISTORIQUE

L'étude de l'atome d'hydrogène a une grande importance historique. Ce fut Bohr qui décrivit, dès 1910, un premier modèle semi-empirique de l'atome d'hydrogène permettant de trouver les niveaux d'énergie de l'électron dans cet atome et d'en déduire les longueurs d'onde du spectre expérimental.

En 1926, Erwin Schrödinger¹ écrivit sa fameuse équation pour l'atome d'hydrogène. Il montra que les solutions de cette équation permettaient de retrouver les valeurs des niveaux d'énergie obtenus par Bohr. L'équation de Schrödinger allait rapidement servir de fondement à la mécanique quantique en étant généralisée à tous les systèmes.

7.1.1 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

Le spectre d'un gaz peut être produit dans un arc électrique jaillissant à l'intérieur d'une enceinte remplie de ce gaz. Pour l'hydrogène, on obtient un *spectre de raies* situées dans l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet, et qui peut être suivi, selon les conditions expérimentales, d'un spectre continu.

1. E. SCHRÖDINGER. *Annalen der Physik*. (4), **79**, 361-376 (1926).

En 1885, Balmer proposa de représenter la longueur d'onde λ des neuf raies alors connues du spectre visible, par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (7.1.1)$$

où $\bar{\nu}$ est le nombre d'ondes, R_{∞} une constante appelée *constante de Rydberg*, et m une série de nombres entiers. Ajustant la constante pour $m = 3$ à la valeur expérimentale, cette formule fournit alors exactement les longueurs d'onde des huit autres raies lorsqu'on donne à m les valeurs entières successives $m = 4, 5, \dots, 11$. Cette formule, purement empirique, s'est révélée par la suite exacte pour les raies qu'on a su produire en laboratoire ou qu'on a observées dans certains spectres stellaires, jusqu'à $m = 33$.

Dès 1908, Ritz prévoit pour l'hydrogène l'existence d'autres raies spectrales dans l'infrarouge et l'ultraviolet, données par la formule de Balmer qu'il généralisa sous la forme :

$$\bar{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (7.1.2)$$

où n et m sont deux nombres entiers. Pour une valeur fixée de n et en donnant à m différentes valeurs entières, on obtient une *série spectrale*.

Les raies du spectre visible sont données pour $n = 2$. Pour $n = 1$, Lyman mit effectivement en évidence une série de raies ultraviolettes dès que la technique permit d'étudier cette région spectrale. Pour $n = 3$ et 4, ce fut Paschen qui trouva les longueurs d'onde prévues dans l'infrarouge.

7.1.2 Niveaux d'énergie et séries spectrales

L'émission d'une raie spectrale de fréquence ν correspond, selon le principe fondamental de la théorie des quanta, à une diminution d'énergie ΔE de l'atome, donnée par :

$$\Delta E = h\nu \quad (7.1.3)$$

où h est la constante de Planck. Lors de cette émission d'énergie, l'atome passe d'un état où son énergie était E_m à un état E_n , d'où : $\Delta E = E_m - E_n$. Le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ est égal à ν/c . Par ailleurs, nous compterons les énergies de l'atome d'hydrogène à partir d'une origine telle que leurs valeurs soient négatives puisque l'énergie de l'électron reste inférieure au seuil d'ionisation de l'atome pris pour origine des énergies ; il vient :

$$\bar{\nu} = -\frac{1}{hc}(E_n - E_m) \quad (7.1.4)$$

L'interprétation des lois des séries spectrales est alors immédiate si l'on admet que les termes $-E_n/hc$ et $-E_m/hc$ représentent respectivement les termes spectraux R_{∞}/n^2 et R_{∞}/m^2 qui figurent dans la formule (7.1.2). Comme ces termes spectraux forment une suite discontinue, en accord avec les données expérimentales, on a été conduit à admettre que les valeurs des *niveaux d'énergie* E_n que peut posséder l'atome forment également une suite discontinue. Ce fut l'origine de l'hypothèse fondamentale de l'atome de Bohr qui influença les théories qui suivirent.

7.2 CHAMP CENTRAL SYMÉTRIQUE

7.2.1 Équation de Schrödinger

L'atome d'hydrogène est formé d'un proton portant une charge positive e_0 et d'un électron chargé négativement, gravitant autour du noyau. Notons m_p la masse du proton et m_e celle de l'électron ; on a : $m_p = 1836,1527m_e$.

Nous avons vu, au cours du chapitre 4, que le problème du mouvement de deux particules en interaction peut se ramener à celui d'une particule fictive autour du centre de masse, tant en mécanique classique que quantique. Appelons μ la masse réduite du système formé par l'électron et le proton, soit :

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (7.2.1)$$

La masse m_p étant importante par rapport à m_e , la masse réduite est peu différente de m_e et le centre de masse du système est situé à peu de distance du proton. Choisissons un référentiel $Oxyz$ ayant pour origine le centre de masse ; notons r la distance de l'électron au proton, distance égale par construction à celle de la particule fictive au centre de masse. Soit $U(r)$ l'énergie potentielle électrostatique de l'électron dans le champ du proton, ayant évidemment pour origine une force centrale à symétrie sphérique. L'équation de Schrödinger des états stationnaires de la masse réduite s'écrit, en réalisation- \mathbf{r} :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + U(r)\psi = E\psi \quad (7.2.2)$$

où Δ désigne le laplacien par rapport aux coordonnées du rayon-vecteur \mathbf{r} de la particule fictive au centre de masse.

L'équation de Schrödinger (7.2.2) ainsi écrite sans expliciter l'expression de $U(r)$ est, de manière générale, celle d'une particule de masse μ dans un champ central symétrique. Étudions quelques propriétés générales d'une telle équation.

7.2.2 Séparation des variables

Écrivons l'équation (7.2.2) en coordonnées sphériques r, θ, φ . Nous avons vu que l'opérateur \mathbf{L}^2 , carré du moment cinétique, a une expression donnée par (6.3.6) qui est, à un facteur près, le terme angulaire du laplacien en coordonnées sphériques. Compte tenu de (6.3.6), le laplacien s'écrit alors :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} \right) \quad (7.2.3)$$

L'équation de Schrödinger (7.2.2) s'écrit, compte tenu de (7.2.3) :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(-\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} \right) + U(r) \right\} \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (7.2.4)$$

Dans le champ d'une force centrale, le moment cinétique se conserve et nous allons chercher des états stationnaires pour lesquels \mathbf{L}^2 et L_z ont des valeurs propres déterminées. Nous avons vu que l'opérateur hamiltonien H commute avec l'opérateur de rotation et donc avec \mathbf{L}^2 ; par suite, ces deux opérateurs possèdent des fonctions propres communes. Puisque \mathbf{L}^2 n'opère que sur les variables angulaires θ et φ , ses fonctions propres communes avec l'opérateur H sont de la forme $R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Les solutions de l'équation (7.2.4) sont alors cherchées sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.2.5)$$

où les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ normalisées sont les harmoniques sphériques données par (6.3.17), et qui vérifient l'équation :

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.2.6)$$

Substituant (7.2.5) dans l'équation (7.2.4) et tenant compte de (7.2.6), on obtient l'équation radiale pour la fonction $R(r)$, soit :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U(r)) R = 0 \quad (7.2.7)$$

On remarque que cette dernière équation ne contient pas la valeur propre m de la composante L_z du moment cinétique. Ceci montre que, pour l donné, les niveaux d'énergie seront au moins $(2l+1)$ fois dégénérés.

7.2.3 Équation radiale

Effectuons la substitution $R(r) = \chi(r)/r$ dans l'équation radiale (7.2.7); on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left(U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi = E \chi \quad (7.2.8)$$

l'opérateur différentiel ayant été réduit à l'opérateur dérivée seconde, identique à celui qui intervient dans un problème unidimensionnel à une seule variable.

Cette dernière équation représente donc formellement l'équation de Schrödinger du mouvement à une dimension d'une particule de masse μ dans un champ d'énergie potentielle :

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (7.2.9)$$

Le problème d'une particule dans un champ de force centrale à symétrie sphérique se ramène donc à l'étude d'un mouvement unidimensionnel sur une demi-droite limitée par $r = 0$. Or, pour une équation de Schrödinger à une dimension, tous les niveaux énergétiques du spectre correspondant à un potentiel U_l donné sont non dégénérés, ainsi que nous l'avons vu dans notre ouvrage *Introduction à la mécanique quantique* cité précédemment. Pour une valeur de l fixée, chaque niveau énergétique correspondra donc à une seule fonction radiale $R(r) = \chi(r)/r$.

► Allure au voisinage de l'origine

Supposons que la fonction $U(r)$ soit telle que :

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 U(r) = 0 \quad (7.2.10)$$

ce qui est le cas du potentiel de Coulomb, et cherchons l'allure de la fonction radiale $R(r)$ au voisinage de l'origine des coordonnées. Pour cela, considérons l'équation (7.2.7) pour r tendant vers zéro, et appelons R_0 la solution de l'équation ainsi obtenue. On a :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_0}{dr} \right) - l(l+1) R_0 = 0 \quad (7.2.11)$$

La solution exacte de l'équation (7.2.11) admet la forme simple $R_0(r) = \alpha r^p$, où α est une constante arbitraire et p une puissance qu'on déterminera. Reportant cette expression dans (7.2.11), il vient :

$$p(p+1) = l(l+1) \quad (7.2.12)$$

Cette égalité est vérifiée pour $p = l$ ou $p = -(l+1)$. Or la solution $r^{-(l+1)}$ ne peut convenir car elle devient infinie lorsque $r = 0$ puisque $l \geq 0$. En conséquence, les fonctions $R_0(r)$ correspondant à l donné sont de la forme :

$$R_0(r) = \alpha r^l \quad (7.2.13)$$

Or la probabilité de trouver une particule entre r et $r + dr$ est égale à $r^2 |R|^2 dr$, par suite de la forme de la partie radiale, $r^2 dr$, de l'élément de volume en coordonnées sphériques. Au voisinage de l'origine, cette probabilité est donc proportionnelle à $r^{2(l+1)}$ et elle décroît d'autant plus rapidement que l a une plus grande valeur.

7.2.4 Nombres quantiques

Les fonctions radiales dépendent du paramètre l qui figure dans l'équation (7.2.7). D'autre part, ces fonctions sont associées à une valeur propre E_{kl} , où k est un paramètre qui peut être discret ou continu. Les fonctions radiales peuvent donc être notées $R_{kl}(r)$ et les fonctions d'onde d'une particule dans un champ central sont de la forme :

$$\psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.2.14)$$

La donnée de l'énergie E_{kl} détermine complètement la fonction radiale $R_{kl}(r)$ et les valeurs l, m caractérisent la partie angulaire $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Ainsi, lors du mouvement dans un potentiel issu d'une force centrale à symétrie sphérique, la fonction d'onde $\psi_{klm}(r, \theta, \varphi)$ est entièrement déterminée par les valeurs E_{kl}, l et m , auxquelles correspond une seule fonction d'onde. En d'autres termes, les observables H, \mathbf{L}^2 et L_z forment un SCOC pour un tel mouvement.

Le nombre l , pour un mouvement dans un champ de force centrale à symétrie sphérique, porte le nom de *nombre quantique azimutal* et m est appelé le *nombre quantique magnétique*.

Pour désigner les états correspondant à une valeur l donnée, des symboles conventionnels sont utilisés. Les états d'une particule sont notés par des lettres latines minuscules, avec la correspondance suivante :

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \dots \quad (7.2.15)$$

$$s, p, d, f, g, h, i, k, l, m, n, \dots$$

Le nombre k , déterminé lors de la résolution de l'équation radiale, est appelé le *nombre quantique radial*. La partie angulaire $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ de la fonction d'onde ne dépend que de l, m et non de k ; elle sera donc la même quelle que soit l'énergie potentielle $U(r)$.

7.3 ÉTUDE EN COORDONNÉES SPHÉRIQUES

7.3.1 Équation radiale

L'électron de l'atome d'hydrogène évolue dans un champ central symétrique. Notons e_0 la charge du proton et posons :

$$\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} = e^2 \quad (7.3.1)$$

L'énergie potentielle électrostatique entre l'électron et le proton est donnée par :

$$U(r) = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{e^2}{r} \quad (7.3.2)$$

où r est la distance entre les deux particules. L'équation de Schrödinger des états stationnaires (7.2.2) s'écrit pour cette énergie potentielle :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta\psi - \frac{e^2}{r}\psi = E\psi \quad (7.3.3)$$

Utilisons les résultats obtenus précédemment pour un champ de force centrale à symétrie sphérique. L'équation radiale (7.2.7) s'écrit :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0 \quad (7.3.4)$$

Effectuons les changements de variable et de paramètre suivants :

$$x = \frac{2r\mu e^2}{\beta\hbar^2} \quad ; \quad \beta^2 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 E} \quad (7.3.5)$$

L'équation (7.3.4) devient alors :

$$\frac{d^2R}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR}{dx} + \left(-\frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{1}{4} + \frac{\beta}{x} \right) R = 0 \quad (7.3.6)$$

Pour les petites valeurs de x , nous avons vu que R tend vers une solution donnée par (7.2.13) de la forme :

$$R(x) \simeq \alpha x^l \quad (7.3.7)$$

Le comportement asymptotique de $R(x)$, lorsque x devient grand, s'obtient en omettant dans l'équation (7.3.6) les termes en $1/x$ et $1/x^2$. Soit $R_\infty(x)$ la solution de l'équation approchée ainsi obtenue. On a :

$$\frac{d^2 R_\infty(x)}{dx^2} = \frac{R_\infty(x)}{4} \quad (7.3.8)$$

La solution exacte admet la forme simple : $R_\infty(x) = \exp(\pm x/2)$. La solution évanescente à l'infini est $\exp(-x/2)$; c'est la seule à retenir. En conséquence, on est amené à chercher une solution de l'équation (7.3.6) sous la forme :

$$R(x) = x^l e^{-x/2} u(x) \quad (7.3.9)$$

où $u(x)$ est une fonction inconnue. Les variations de cette dernière doivent être relativement modérées puisque les comportements rapides aux limites, en $x \rightarrow 0$ et $x \rightarrow \infty$, ont été considérés séparément.

7.3.2 Fonctions radiales

a) Polynômes de Laguerre généralisés

Substituant l'expression (7.3.9) de $R(x)$ dans l'équation (7.3.6), on obtient :

$$x \frac{d^2 u}{dx^2} + (2l + 2 - x) \frac{du}{dx} + (\beta - l - 1) u = 0 \quad (7.3.10)$$

C'est une équation différentielle connue ayant pour solution la fonction *hypergéométrique dégénérée*. Nous l'étudierons dans le cas particulier qui nous intéresse consistant à trouver une solution finie en $x = 0$ et qui doit fournir une expression de $R(x)$ physiquement acceptable. Pour cela, cherchons des solutions sous forme d'une série entière :

$$u(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \quad (7.3.11)$$

Portons ce développement dans l'équation (7.3.10) et écrivons que le coefficient de x^k est identiquement nul dans l'expression obtenue ; il vient :

$$(k + 1)(k + 2l + 2)a_{k+1} = (k + l + 1 - \beta)a_k \quad (7.3.12)$$

La relation de récurrence ainsi obtenue permet de déduire tous les coefficients a_k à partir du premier d'entre eux a_0 . Le comportement asymptotique pour les termes de rang élevé est donné par :

$$a_k \sim \frac{1}{k} a_{k-1} \quad \text{soit} \quad a_k \sim \frac{\text{cte}}{k!} \quad (7.3.13)$$

d'où : $u(x) \sim \text{cte} e^x$. L'expression (7.3.9) donne alors :

$$R(x) \sim \text{cte} x^l e^{-x/2} e^x = \text{cte} x^l e^{x/2}.$$

La solution ainsi obtenue augmente indéfiniment lorsque x tend vers l'infini et ne peut donc convenir physiquement. On n'a de solution $u(x)$ acceptable que si l'un des coefficients du développement (7.3.11) est nul, la relation de récurrence entraînant

alors que tous les coefficients de rang plus élevé soient également nuls. La condition pour que la série s'arrête au terme k et devienne un polynôme s'écrit :

$$k + l + 1 - \beta = 0 \quad (7.3.14)$$

Étant un polynôme, on voit que la fonction $u(x)$ a des variations plus modérées que celle de la forme asymptotique, déterminée séparément.

Le paramètre β introduit par (7.3.5) doit donc prendre des valeurs entières pour que l'équation de Schrödinger admette des solutions physiquement acceptables, soit $\beta = n$. Les nombres k et l étant supérieurs ou au moins égaux à zéro, on doit avoir :

$$n = k + l + 1 \geq 1 \quad (7.3.15)$$

Les polynômes ainsi obtenus sont appelés les *polynômes de Laguerre généralisés*, notés $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ (voir exercice 7.2) et nous en donnons quelques exemples, pour les premières valeurs de n et l , dans l'expression des fonctions radiales. Ces polynômes sont de degré : $k = n - l - 1$ et le nombre k est le nombre quantique radial.

Pour une valeur n donnée, on doit avoir : $k = n - l - 1 \geq 0$, soit :

$$l \leq n - 1 \quad (7.3.16)$$

Notons qu'il existe dans la littérature diverses définitions pour les polynômes de Laguerre généralisés. Nous avons, dans cet ouvrage, adopté la définition $L_k^c(x)$ donnée par Landau et Lifchitz², qui diffère des polynômes utilisés par Merzbacher³ et Arfken⁴, que nous notons respectivement $\tilde{L}_k^c(x)$ et $\bar{L}_k^c(x)$, par les expressions : $L_{k+c}^c(x) = (-1)^c \tilde{L}_k^c(x)$ et $L_{k+c}^c(x) = (-1)^c (k+c)! \bar{L}_k^c(x)$.

b) Exemples de fonctions radiales

Les fonctions radiales sont données par l'expression (7.3.9) dans laquelle on remplace la fonction $u(x)$ par $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ et la variable x par sa définition (7.3.5) en fonction de la variable r . Ces fonctions, ne dépendant plus que de n et l , seront dorénavant notées $R_{n,l}(r)$. Étant des fonctions à valeurs réelles, elles sont normalisées par la condition :

$$\int_0^\infty R_{n,l}^2 r^2 dr = 1 \quad (7.3.17)$$

Les expressions des premières fonctions radiales sont les suivantes, avec : $a_0 = \hbar^2 / \mu e^2$ (cette valeur étant peu différente de celle du *rayon de Bohr* $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$, nous conservons la même notation) :

$$\text{État } 1s : n = 1, l = 0 : R_{1,0}(r) = 2a_0^{-3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (7.3.18a)$$

$$\text{État } 2s : n = 2, l = 0 : R_{2,0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad (7.3.18b)$$

2. L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Mécanique Quantique*, Tome III, Editions MIR, Moscou (1966).

3. E. MERZBACHER, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1961).

4. G. ARFKEN, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, Orlando (1985).

$$\text{État } 2p : n = 2, l = 1 : R_{2,1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{r}{a_0\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad (7.3.18c)$$

L'expression générale des fonctions radiales est de la forme :

$$R_{n,l}(r) = -\frac{2a_0^{-3/2}}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (7.3.18d)$$

où le coefficient de normalisation, $N_{n,l} = -\left(2a_0^{-3/2}/n^2\right) \sqrt{(n-l-1)!/[(n+l)!]^3}$, dépend explicitement de n et l . Le comportement des fonctions radiales est en r^l au voisinage de $r = 0$. Seuls les états de type s ($l = 0$) sont non nuls à l'origine. Plus l est grand, plus est étendue la zone autour du proton où la probabilité de présence de l'électron est négligeable.

7.3.3 Niveaux d'énergie

La définition (7.3.5) du paramètre $n = \beta$ nous donne pour expression des niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.3.19)$$

On obtient un spectre discret de niveaux d'énergie négative. Le plus bas niveau, $E_1 = -\mu e^4/2\hbar^2$, est appelé le *niveau fondamental* de l'atome d'hydrogène. Lorsque n augmente indéfiniment, les intervalles entre les différents niveaux se rétrécissent et l'énergie tend vers zéro, seuil d'ionisation de l'atome.

► Dégénérescence des niveaux d'énergie

Nous avons vu qu'en général l'énergie E_{kl} , pour un potentiel central quelconque, dépend de deux nombres quantiques k, l et que la dégénérescence de E_{kl} est au moins égale à $(2l + 1)$. Cette dégénérescence est due au fait que l'hamiltonien contient l'opérateur \mathbf{L}^2 et non pas L_z ce qui entraîne que m n'apparaît pas dans l'équation radiale ; cette dégénérescence est appelée *dégénérescence essentielle*.

Dans le cas de l'hydrogène, la formule (7.3.19) montre que tous les états caractérisés par une valeur l quelconque ont une même énergie. La dégénérescence totale, notée g_n , d'un niveau E_n se calcule en considérant toutes les valeurs possibles de l pour n donné, soit :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (7.3.20)$$

Faisant la somme des $(2l + 1)$ états possibles pour chaque valeur de l , on obtient :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (7.3.21)$$

Le nombre n qui caractérise un niveau d'énergie donné est appelé le *nombre quantique principal*. La dégénérescence supplémentaire qui résulte de l'expression particulière de l'énergie potentielle $U(r)$ est qualifiée de *dégénérescence accidentelle*.

Cette dernière est en effet due à la forme très particulière, en $1/r^2$, de la force de Coulomb. En mécanique classique, seule une telle expression d'une force centrale conduit à des trajectoires fermées de forme elliptique.

La dégénérescence accidentelle remarquable des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène suggère l'existence d'une constante de mouvement supplémentaire appelée *vecteur de Runge-Lenz* (voir exercices 7.4 et 7.5).

7.3.4 Fonctions d'onde

Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène sont le produit des fonctions radiales normalisées $R_{nl}(r)$ par les fonctions sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ également normalisées, soit :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.3.22)$$

a) Nombres quantiques

Les états de l'atome d'hydrogène sont donc définis par les trois entiers relatifs n, l, m , appelés nombres quantiques :

- *nombre quantique principal* n , tel que : $n \geq 1$;
- *nombre quantique azimutal* l , prenant des valeurs, selon (7.3.16), de 0 à $n - 1$;
- *nombre quantique magnétique* m , qui varie de $-l$ à l .

b) Fonctions angulaires

Les formules générales (6.3.17) donnent les expressions des harmoniques sphériques normalisées $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Pour les premières valeurs de l , on a les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{État } s \quad : \quad l = 0, m = 0 \quad : \quad Y_0^0 &= (4\pi)^{-1/2} \\ \text{État } p_0 \quad : \quad l = 1, m = 0 \quad : \quad Y_1^0 &= \sqrt{3/4\pi} \cos \theta \\ \text{État } p_{\pm 1} \quad : \quad l = 1, m = \pm 1 \quad : \quad Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{3/8\pi} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\ \text{État } d_0 \quad : \quad l = 2, m = 0 \quad : \quad Y_2^0 &= \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \text{État } d_{\pm 1} \quad : \quad l = 2, m = \pm 1 \quad : \quad Y_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\ \text{États } d_{\pm 2} \quad : \quad l = 2, m = \pm 2 \quad : \quad Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{15/32\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \end{aligned} \quad (7.3.23)$$

Puisque les harmoniques sphériques sont de la forme donnée par (6.3.9) :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (7.3.24)$$

leur module $|Y_{lm}|$ ne dépend plus que de l'angle θ . On peut donc visualiser la dépendance angulaire des fonctions d'onde pour r fixé.

Pour cela, on porte dans une direction OM d'angle θ un rayon-vecteur de longueur proportionnelle au module $|\psi_{nlm}|$ de la fonction d'onde au point $M(r, \theta)$, c'est-à-dire, pour r fixé, proportionnelle au module $|Y_{lm}|$. Considérons, par exemple, le module $|Y_1^0| \sim \cos \theta$; c'est l'équation de deux sphères centrées sur l'axe Oz . La figure 7.1 représente ces sphères en perspective. Les signes $+$ et $-$ indiquent les valeurs positives et négatives de Y_1^0 . On peut considérer que la fonction d'onde est « orientée » selon l'axe Oz .

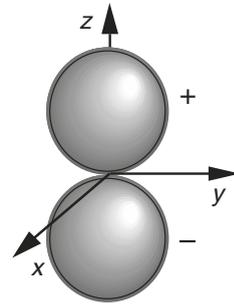


Figure 7.1

c) Orbitales atomiques

Les fonctions d'onde des atomes sont également appelées des *orbitales atomiques*.

Lorsque $l = m = 0$, la fonction d'onde $\psi_{n,0,0}(r, \theta, \varphi)$ est une orbitale s . Puisque Y_0^0 est une constante, l'orbitale s est représentée, pour r fixé, par une sphère centrée sur l'origine et possède donc des valeurs identiques quelle que soit la direction considérée.

Lorsque $l = 1$, les fonctions $\psi_{n,1,0}$ et $\psi_{n,1,\pm 1}$ sont des orbitales p ; pour $m = \pm 1$, ces orbitales comportent une exponentielle imaginaire, selon (7.3.24). Afin d'obtenir des fonctions à valeurs réelles et normées, on effectue des combinaisons linéaires entre les orbitales $\psi_{n,1,1}$ et $\psi_{n,1,-1}$, soit :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{n,1,-1} - \psi_{n,1,1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n,1}(r) \sin \theta \cos \varphi \quad (7.3.25)$$

$$\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{n,1,1} + \psi_{n,1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n,1}(r) \sin \theta \sin \varphi$$

Les relations entre coordonnées cartésiennes et sphériques sont données par : $x/r = \sin \theta \cos \varphi$, $y/r = \sin \theta \sin \varphi$, $z/r = \cos \theta$. Les orbitales p s'écrivent alors :

$$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n,1}(r)\frac{x}{r} ; p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n,1}(r)\frac{y}{r} ; p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{n,1}(r)\frac{z}{r} \quad (7.3.26a)$$

Pour r fixé, les orbitales p sont représentées par deux sphères tangentes à l'origine ainsi que le montre la figure 7.1. Les orbitales p_x, p_y, p_z sont à symétrie axiale respectivement par rapport aux axes Ox, Oy, Oz . Puisque ce sont essentiellement les fonctions angulaires qui déterminent la forme des orbitales p , on appelle souvent, par abus de langage, orbitale p la partie angulaire des fonctions d'onde.

Lorsque $l = 2$, les fonctions d'onde sont des orbitales d . Effectuant des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques, on obtient les orbitales suivantes :

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &= \sqrt{15/16\pi} R_{n,2}(r) \sin^2 \theta \cos 2\varphi ; & d_{zy} &= \sqrt{15/4\pi} R_{n,2}(r) \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ d_{z^2} &= \sqrt{5/16\pi} R_{n,2}(r) (3 \cos^2 \theta - 1) ; & d_{zx} &= \sqrt{15/4\pi} R_{n,2}(r) \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ d_{xy} &= \sqrt{15/16\pi} R_{n,2}(r) \sin^2 \theta \sin 2\varphi \end{aligned} \quad (7.3.26b)$$

Les indices affectés aux orbitales d indiquent que celles-ci peuvent être exprimées en fonction des combinaisons des coordonnées cartésiennes x, y, z indiquées. Des combinaisons analogues peuvent être réalisées pour tous les états ψ_{nlm} , pour $m \neq 0$, afin d'obtenir des orbitales ayant des valeurs réelles.

d) Probabilité de présence

Une représentation de la probabilité de présence de l'électron, dans une direction θ quelconque, peut également être réalisée en portant dans une direction OM de l'espace une longueur proportionnelle à $|\psi_{nlm}|^2$ pour une valeur fixée de r . Les symétries axiales qui apparaissent pour le module des fonctions d'onde se conservent pour les densités de probabilité.

7.3.5 Densité de probabilité radiale

Il est intéressant de déterminer la probabilité de présence de l'électron entre les sphères de rayon r et $r + dr$. Pour cela, exprimons la probabilité de présence $d^3P(r, \theta, \varphi)$ de l'électron dans un élément de volume dV ; on a :

$$d^3P_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}|^2 dV \quad (7.3.27)$$

Intégrons cette expression sur toutes les directions θ, φ ; on obtient :

$$dP_{nlm}(r) = r^2 R_{nl}^2(r) dr \int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 R_{nl}^2(r) dr \quad (7.3.28)$$

C'est l'expression de la probabilité de présence de l'électron dans la coquille située entre les sphères r et $r + dr$. La *densité de probabilité radiale* est donnée par $dP_{nlm}(r)/dr$ et elle est proportionnelle à $r^2 R_{nl}^2(r)$.

La densité de probabilité $r^2 R_{1,0}^2(r)$ est, selon (7.3.18), proportionnelle à $r^2 \exp(-2r/a_0)$. Cette fonction passe par un maximum pour $r = a_0$. C'est la valeur du rayon de Bohr ; on retrouve ainsi, sous une forme plus élaborée, la première orbite sur laquelle devait se déplacer l'électron dans le modèle de Bohr.

Lorsque n augmente, les maxima les plus prononcés de la densité de probabilité radiale ont lieu pour des valeurs de r croissantes. L'électron s'éloigne, en moyenne, de plus en plus du proton lorsque les niveaux d'énergie augmentent.

7.3.6 Courant dans l'atome d'hydrogène

Utilisons l'expression du courant de probabilité \mathbf{j} d'une particule de masse μ :

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) \quad (7.3.29)$$

afin d'étudier la circulation de l'électron autour du proton. Soient $\{\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi\}$ les vecteurs unitaires du repère naturel en coordonnées sphériques. On a :

$$\mathbf{j} = j_r\mathbf{e}_r + j_\theta\mathbf{e}_\theta + j_\varphi\mathbf{e}_\varphi \quad (7.3.30)$$

Les composantes de \mathbf{j} sont obtenues à partir de celles de l'opérateur ∇ qui a pour expression en coordonnées sphériques :

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}\mathbf{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\mathbf{e}_\varphi \quad (7.3.31)$$

Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène sont de la forme :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)P_l^m(\theta)e^{im\varphi} \quad (7.3.32)$$

Les fonctions $R_{nl}(r)$ et $P_l^m(\theta)$ étant des fonctions réelles, les dérivées de ψ_{nlm} et de ψ_{nlm}^* par rapport à r et θ sont identiques. En conséquence, les composantes j_r et j_θ sont nulles. Le calcul de j_φ nous donne :

$$j_\varphi = \frac{i\hbar}{2\mu r \sin\theta} \left(\psi_{nlm} \frac{\partial\psi_{nlm}^*}{\partial\varphi} - \psi_{nlm}^* \frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\varphi} \right) = \frac{\hbar m}{\mu r \sin\theta} |\psi_{nlm}|^2 \quad (7.3.33)$$

Le courant de probabilité est donc représenté par un champ de vecteurs tangents aux cercles centrés sur l'axe Oz . On remarque que pour $m = 0$, le courant de probabilité est nul en tout point de l'espace.

La formule (7.3.33) peut être interprétée comme l'analogie, en termes de probabilité, de la formule classique de la mécanique des fluides ou de l'électromagnétisme : $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$, où ρ représente respectivement la masse ou la charge volumiques. Dans le cas présent, ρ doit en effet représenter la densité de probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume dont la position est définie par le rayon-vecteur \mathbf{r} , soit $\rho = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$, alors que la vitesse du fluide de probabilité à cet endroit est : $\mathbf{v} = (\hbar m / \mu r \sin\theta)\mathbf{e}_\varphi$.

a) Moment magnétique orbital

La circulation de l'électron autour du proton est équivalente à un courant électrique qu'on obtient en multipliant le vecteur \mathbf{j} par la charge de l'électron. Notons $d\sigma$ l'aire d'une surface perpendiculaire à la direction du vecteur \mathbf{e}_φ (Fig. 7.2). Le vecteur intensité de courant électrique passant à travers $d\sigma$ s'écrit :

$$d\mathbf{I}_\varphi = dI_\varphi\mathbf{e}_\varphi = -e_0j_\varphi d\sigma\mathbf{e}_\varphi \quad (7.3.34)$$

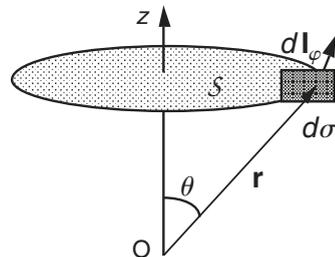


Figure 7.2

Ce courant élémentaire, circulant le long d'un cercle de surface S , engendre un moment magnétique $d\vec{\mathcal{M}}$ n'ayant qu'une seule composante $d\mathcal{M}_z$, soit :

$$d\mathcal{M}_z = dI_\varphi S = -e_0 j_\varphi S d\sigma \quad (7.3.35)$$

La surface $d\sigma$ se trouvant au point défini par r, θ , le rayon du cercle est égal à $r \sin \theta$ et $S = \pi r^2 \sin^2 \theta$. L'expression (7.3.33) de la composante j_φ donne :

$$d\mathcal{M}_z = -(e_0 \hbar m / \mu) |\psi_{nlm}|^2 \pi r \sin \theta d\sigma \quad (7.3.36)$$

Or une rotation de 2π de la surface $d\sigma$ autour de Oz engendre un volume élémentaire $dV = 2\pi r \sin \theta d\sigma$. L'intégration sur tout l'espace nous donne ainsi :

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_z = -\frac{e_0 \hbar m}{2\mu} \int |\psi_{nlm}|^2 dV = -\frac{e_0 \hbar m}{2\mu} \quad (7.3.37)$$

Approximant μ par la masse m_e de l'électron et introduisant le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2m_e} \quad (7.3.38)$$

dans la formule (7.3.37), on obtient pour valeur du moment magnétique orbital :

$$\|\vec{\mathcal{M}}\| = |\mathcal{M}_z| = \mu_B |m| \quad (7.3.39)$$

Le magnéton de Bohr donne l'ordre de grandeur du moment magnétique de l'électron associé à son mouvement orbital.

b) Moment cinétique

Du point de vue mécanique, le courant électrique annulaire doit, par suite de la rotation rapide de l'électron, posséder certaines propriétés d'une toupie. Il doit y avoir, par conséquent, une relation entre les propriétés magnétiques de l'électron, représentées par son moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$, et ses propriétés mécaniques, décrites par le moment cinétique $\vec{\mathcal{L}}$.

Pour déterminer cette relation, considérons un élément de volume d^3r , situé en un point \mathbf{r} , et soit $d\mathbf{p}$ la quantité de mouvement de la masse élémentaire $d\mu$ contenue dans ce volume. La masse volumique du fluide représentant l'électron au point \mathbf{r} est donnée par : $\lambda = \mu |\psi_{nlm}|^2$. La densité de courant classique de la masse $d\mu$ est égale à $\mathbf{j} = |\psi_{nlm}|^2 \mathbf{v}$ ainsi qu'on l'a vu précédemment. La contribution de $d\mu$ au moment cinétique par rapport à l'origine est :

$$d\vec{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times d\mathbf{p} = \mathbf{r} \times d\mu \mathbf{v} = \mathbf{r} \times \lambda \mathbf{v} d^3r = \mathbf{r} \times \mu |\psi_{nlm}|^2 \mathbf{v} d^3r = \mathbf{r} \times \mu \mathbf{j} d^3r \quad (7.3.40)$$

Par suite des relations $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_r$, $\mathbf{j} = j_\varphi \mathbf{e}_\varphi$ et $\mathbf{e}_\theta = \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_x + \cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_y - \sin \theta \mathbf{e}_z$, la quantité $\mathbf{r} \times \mathbf{j}$ se développe comme suit :

$$\mathbf{r} \times \mathbf{j} = -rj_\varphi \mathbf{e}_\theta = -rj_\varphi (\cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_x + \cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_y - \sin \theta \mathbf{e}_z) \quad (7.3.41)$$

Il en résulte que, par suite de la symétrie axiale, la résultante de tous les moments élémentaires $d\vec{\mathcal{L}}$ est dirigée selon l'axe Oz . On obtient après intégration de (7.3.40),

compte tenu de (7.3.41), puis (7.3.33) :

$$\vec{\mathcal{L}} = \mu \int \mathbf{r} \times \mathbf{j} d^3r = \mu \int r j_\varphi \sin \theta d^3r \mathbf{e}_z = \hbar m \int |\psi_{nlm}|^2 d^3r \mathbf{e}_z = \hbar m \mathbf{e}_z \quad (7.3.42)$$

On en déduit, compte tenu de (7.3.37), que les vecteurs $\vec{\mathcal{M}}$ et $\vec{\mathcal{L}}$ sont antiparallèles, et on a la relation :

$$\vec{\mathcal{M}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathcal{L}} \quad (7.3.43)$$

Le signe négatif ne saurait nous étonner car le courant électrique, par suite de la charge négative de l'électron, circule en sens inverse du mouvement annulaire de la particule.

De manière générale, la relation entre les modules du moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ d'un système et de son moment cinétique $\vec{\mathcal{L}}$ s'écrit sous la forme :

$$\|\vec{\mathcal{M}}\| = \gamma \|\vec{\mathcal{L}}\| \quad (7.3.44)$$

où le coefficient de proportionnalité γ est appelé le *rapport gyromagnétique*. Si le moment magnétique orbital de l'atome d'hydrogène est mesuré en unité μ_B et le moment cinétique en unité \hbar , le rapport gyromagnétique de l'électron est égal à un.

7.3.7 Valeurs moyennes des puissances de r

On a souvent à utiliser les valeurs moyennes des différentes puissances de r définies par :

$$\langle R^\lambda \rangle = \langle n, l, m | R^\lambda | n, l, m \rangle = \int \psi_{nlm}^* r^\lambda \psi_{nlm} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \quad (7.3.45)$$

Comme les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont normalisées, on a :

$$\langle R^\lambda \rangle = \int R_{nl}^2(r) r^{\lambda+2} dr \quad (7.3.46)$$

Le calcul de ces intégrales donne, pour un ion hydrogénoïde dont le noyau a une charge Ze_0 :

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \frac{a_0}{2Z} (3n^2 - l(l+1)) \quad ; \quad \langle R^2 \rangle = \frac{a_0^2}{2Z^2} (5n^2 + 1 - 3l(l+1)) n^2 \\ \langle R^{-1} \rangle &= \frac{Z}{a_0 n^2} \quad ; \quad \langle R^{-2} \rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3} \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \quad ; \quad \langle R^{-3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3} \frac{1}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \end{aligned} \quad (7.3.47)$$

7.4 ÉTUDE EN COORDONNÉES PARABOLIQUES

7.4.1 L'atome d'hydrogène en coordonnées paraboliques

Il n'y a pas que le système de coordonnées sphériques qui permet de résoudre de manière exacte l'équation de Shrödinger de l'atome d'hydrogène. Par suite de ses nombreuses constantes du mouvement, ce système quantique a également des solutions exactes en coordonnées cartésiennes et paraboliques.

En revanche, lorsque l'atome d'hydrogène est plongé dans un champ électrique extérieur \vec{E} statique et uniforme, le champ de forces qui agit sur l'électron n'est plus à symétrie sphérique. Le système de coordonnées paraboliques s'avère alors particulièrement adapté puisque, contrairement aux deux autres systèmes de coordonnées, il privilégie une direction qui peut être choisie comme étant celle du champ \vec{E} .

Nous allons étudier les premières étapes de l'utilisation des coordonnées paraboliques pour calculer les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène sans champ extérieur.

a) Coordonnées paraboliques

Les coordonnées paraboliques ζ , η , φ sont définies en fonction des coordonnées cartésiennes x , y , z par :

$$x = \sqrt{\zeta\eta} \cos \varphi \quad ; \quad y = \sqrt{\zeta\eta} \sin \varphi \quad ; \quad z = \frac{1}{2}(\zeta - \eta) \quad (7.4.1)$$

avec $0 \leq \varphi < 2\pi$; $0 \leq \zeta < \infty$; $0 \leq \eta < \infty$. Les normes des vecteurs de base du repère naturel sont :

$$h_1 = \sqrt{\frac{\zeta + \eta}{4\zeta}} \quad ; \quad h_2 = \sqrt{\frac{\zeta + \eta}{4\eta}} \quad ; \quad h_3 = \sqrt{\zeta\eta} \quad (7.4.2)$$

b) Équation de Schrödinger

L'énergie potentielle électron-proton s'écrit en coordonnées paraboliques :

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} = -\frac{2e^2}{\zeta + \eta} \quad (7.4.3)$$

L'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène revêt alors la forme :

$$-\frac{2\hbar^2}{\mu(\zeta + \eta)} \left(\frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right) \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu\zeta\eta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} - \frac{2e^2}{\zeta + \eta} \psi = E\psi \quad (7.4.4)$$

ainsi que le montre un long calcul classique.

7.4.2 Solutions de l'équation de Schrödinger

La méthode de séparation des variables peut être utilisée en cherchant les fonctions propres sous la forme :

$$\psi(\zeta, \eta, \varphi) = f_1(\zeta)f_2(\eta)e^{im\varphi} \quad (7.4.5)$$

a) Nombres quantiques « paraboliques »

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à des états stationnaires spécifiés par trois nombres quantiques : les *nombres quantiques paraboliques* n_1 , n_2 , m . Les nombres n_1 et n_2 sont les entiers non négatifs ; m est le nombre quantique magnétique.

Les niveaux d'énergie E_n sont évidemment identiques à ceux obtenus en coordonnées sphériques. Le nombre quantique principal n est lié aux nombres quantiques paraboliques par : $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$.

b) Dégénérescence

Pour n donné, le nombre $|m|$ peut parcourir n valeurs distinctes de 0 à $n - 1$, car $|m| \leq n - 1$. Pour n et $|m|$ fixés, n_1 parcourt $n - |m|$ valeurs de 0 à $n - |m| - 1$. De plus, pour $|m|$ donné, on a deux valeurs, $m = \pm|m|$. Finalement, pour n donné, on trouve qu'il correspond :

$$\left(2 \sum_{m=1}^{n-1} (n - m) \right) + n = n^2 \quad (7.4.6)$$

états quantiques. On retrouve naturellement la dégénérescence d'un niveau, $g_n = n^2$, obtenue précédemment en coordonnées sphériques.

EXERCICES

Exercice 7.1. Équation de Schrödinger pour l'atome de Bohr

On suppose que l'électron de l'atome d'hydrogène se meut selon une trajectoire circulaire plane de rayon R constant.

1. Écrire l'équation de Schrödinger des états stationnaires de l'électron, en coordonnées polaires.
2. En utilisant la mécanique classique, écrire la relation d'équilibre de la particule en mouvement.
3. Exprimer l'énergie cinétique classique T de l'électron en fonction de son énergie potentielle U . En déduire l'expression de U en fonction de son énergie totale E .
4. En remplaçant U par cette dernière expression dans l'équation de Schrödinger, déterminer les valeurs E_n de l'énergie.
5. Calculer l'expression du rayon de Bohr qui est défini comme le rayon du cercle correspondant à l'énergie minimale de l'électron.

Solution.

1. L'équation de Schrödinger d'un rotateur plan en coordonnées (r, α) est pour $r = R$:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e R^2} \frac{d^2}{d\alpha^2} + U \right) \psi(\alpha) = E \psi(\alpha) \quad (1)$$

2. L'équation d'équilibre entre la force centrifuge et celle due à l'attraction électrostatique est : $m_e v^2 / R = e^2 / R^2$.
3. L'énergie cinétique est : $T = m_e v^2 / 2$ et l'énergie potentielle : $U = -e^2 / R$, d'où : $T = -U / 2$. L'énergie totale : $E = T + U$ nous donne : $U = 2E$.

4. En reportant l'expression $U = 2E$ dans l'équation (1), il vient :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \frac{d^2}{d\alpha^2} \psi(\alpha) = E \psi(\alpha) \quad (2)$$

Les solutions de l'équation (2) sont de la forme :

$$\psi_k = \psi_0 e^{\pm ik\alpha}, \quad \text{avec } k = \sqrt{-2m_e R^2 E / \hbar^2} \quad (3)$$

Pour que ψ_k soit uniforme, c'est-à-dire tel que : $\psi_k(\alpha) = \psi_k(\alpha + 2\pi)$, il faut que k soit entier, $k = n$, d'où : $2m_e R^2 E / \hbar^2 = -n^2$. La valeur de R est donnée par : $U = 2E = -e^2/R$, soit $R = -e^2/2E$, d'où :

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

5. Les rayons des orbites de Bohr sont donnés par :

$$R_n = -\frac{e^2}{2E} = \frac{\hbar^2 n^2}{m_e e^2} \quad ; \quad \text{pour } n = 1, \text{ il vient : } a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0,529 \text{ \AA} \quad (5)$$

Exercice 7.2. Polynômes de Laguerre généralisés

Les polynômes de Laguerre sont définis par : $L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^n)$. Démontrer qu'on a :

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_n(x) = \frac{n!}{(n-k)!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-k}) \quad (1)$$

Solution.

Pour $k = 1$, on a :

$$dL_n(x)/dx = n e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-1}) = \frac{n!}{(n-1)!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-1}) \quad (2)$$

et la formule (1) est vérifiée.

Procédons par récurrence pour démontrer la formule demandée. On a :

$$\frac{d^{k+1}}{dx^{k+1}} L_n(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{n!}{(n-k)!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-k}) \right) = \frac{n!}{(n-k-1)!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-k-1}) \quad (3)$$

C'est la formule qu'on obtient directement en changeant k en $k + 1$ dans l'expression (1), ce qui démontre la récurrence. Les polynômes $L_n^k(x)$ sont appelés les *polynômes de Laguerre généralisés*.

Exercice 7.3. Fonction génératrice des polynômes de Laguerre

1. Calculer la transformée de Laplace⁵ du polynôme de Laguerre $L_n(x)$.
2. Calculer la transformée de Laplace de la série $\sum_n L_n(x) t^n / n!$, où t est un paramètre quelconque.

5. J. HLADIK. *La transformation de Laplace à plusieurs variables*. Masson (1969).

Solution.

1. La transformée de Laplace d'une fonction $F(x)$ est définie par :

$$f(p) = \int_0^{\infty} e^{-px} F(x) dx = \mathcal{L}[F(x)], \quad \text{d'où} \quad \mathcal{L}[x^n] = \frac{n!}{p^{n+1}} \quad (1)$$

On vérifie aisément qu'on a la propriété suivante pour la transformation de Laplace : $f(p+k) = \mathcal{L}[e^{-kx}F(x)]$. On a d'autre part :

$$\mathcal{L}\left(\frac{d^n}{dx^n}F(x)\right) = p^n f(p) \quad (2)$$

lorsque toutes les dérivées de $F(x)$ sont nulles pour $x = 0$. Ces propriétés donnent, pour $k = -1$:

$$\mathcal{L}[L_n(x)] = \frac{n!(p-1)^n}{p^{n+1}} = n! \frac{1}{p} \left(1 - \frac{1}{p}\right)^n \quad (3)$$

2. Multipliant chaque membre de la relation (3) par t^n , on obtient, en effectuant la sommation qu'on permute avec l'intégration :

$$\mathcal{L}\left[\sum_{n=0}^{\infty} L_n(x) \frac{t^n}{n!}\right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{p} \left(1 - \frac{1}{p}\right)^n t^n = \frac{1}{1-t} \frac{1}{p + \frac{t}{1-t}} \quad (4)$$

On a la transformée de Laplace suivante : $\mathcal{L}[e^{-ax}] = 1/(p+a)$. Posons $a = t/(1-t)$; le dernier terme de (4) est donc la transformée de Laplace de :

$$\frac{1}{1-t} e^{-xt/(1-t)} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n(x) \frac{t^n}{n!} \quad (5)$$

La série (5) apparaît comme le développement en série de Taylor de la fonction $(1-t)^{-1} e^{-xt/(1-t)}$ au voisinage de $t = 0$. On a donc :

$$L_n(x) = \left(\frac{d^n}{dt^n} \frac{1}{1-t} e^{-xt/(1-t)}\right)_{t=0} \quad (6)$$

La fonction $(1-t)^{-1} e^{-xt/(1-t)}$ est appelée la fonction génératrice des polynômes de Laguerre.

Exercice 7.4. Symétrie dynamique de l'atome d'hydrogène

1. Calculer la dégénérescence d'un niveau d'énergie E_n de l'atome d'hydrogène.
2. Soit \mathcal{D}^l la représentation irréductible du groupe $\text{SO}(3)$ ayant pour base les états de l'atome d'hydrogène caractérisés par une valeur l du nombre quantique azimutal. Soit Γ_n la représentation ayant pour espace support l'espace vectoriel \mathcal{E}_n des vecteurs d'états associés à un niveau d'énergie E_n . Écrire Γ_n en fonction des représentations \mathcal{D}^l .
3. En considérant l'expression de la représentation Γ_n écrite précédemment comme une décomposition de Clebsch-Gordan d'un produit tensoriel de deux représentations \mathcal{D}^l , déterminer la dimension de chacune de ces représentations.

4. De quel groupe Γ_n est-elle la représentation ?
5. Le résultat de la question précédente est-il compatible avec la symétrie de rotation de l'atome d'hydrogène ?

Solution.

1. Pour une valeur donnée du nombre quantique azimutal l , on a $(2l + 1)$ valeurs possibles du nombre quantique magnétique m . D'autre part, pour n donné, les valeurs de l varient de 0 à $n - 1$. Le nombre total de vecteurs d'état associés à un niveau d'énergie E_n est donc égal à :

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = \left(2 \sum_{l=1}^{n-1} l \right) + n = (n - 1)n + n = n^2 \quad (1)$$

2. La représentation Γ_n est la somme des représentations \mathcal{D}^l ayant pour espace support l'ensemble des vecteurs d'état spécifiés par l , d'où :

$$\Gamma_n = \sum_{l=0}^{n-1} \oplus \mathcal{D}^l = \mathcal{D}^{n-1} \oplus \mathcal{D}^{n-2} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^0 \quad (2)$$

3. Cherchons une expression de Γ_n sous la forme :

$$\Gamma_n = \mathcal{D}^l \otimes \mathcal{D}^k \quad (3)$$

La décomposition de Clebsch-Gordan du produit direct $\mathcal{D}^l \otimes \mathcal{D}^k$ s'écrit :

$$\mathcal{D}^l \otimes \mathcal{D}^k = \mathcal{D}^{l+k} \oplus \mathcal{D}^{l+k-1} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^{|l-k|} \quad (4)$$

Pour identifier la somme directe (2) à la décomposition (4), on doit avoir :

$$n - 1 = l + k \quad ; \quad |l - k| = 0 \quad (5)$$

On obtient donc : $l = k$ et $l = (n - 1)/2$, d'où la décomposition :

$$\Gamma_n = \mathcal{D}^{(n-1)/2} \otimes \mathcal{D}^{(n-1)/2} = \mathcal{D}^{n-1} \oplus \mathcal{D}^{n-2} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^0 \quad (6)$$

Chaque représentation $\mathcal{D}^{(n-1)/2}$ a pour dimension $[2(n - 1)/2] + 1 = n$. Le produit tensoriel $\mathcal{D}^{(n-1)/2} \otimes \mathcal{D}^{(n-1)/2}$ est donc un espace de dimension n^2 ce qui correspond au nombre de vecteurs d'état associés à un niveau d'énergie E_n .

4. Chaque représentation $\mathcal{D}^{(n-1)/2}$ est une représentation irréductible du groupe SO(3). En conséquence, $\Gamma_n = \mathcal{D}^{(n-1)/2} \otimes \mathcal{D}^{(n-1)/2}$ est une représentation du groupe SO(3) \otimes SO(3).

Rappelons d'autre part le théorème suivant : Si deux groupes G et H ont respectivement des représentations irréductibles Γ_g et Γ_h , alors le produit direct $\Gamma_g \otimes \Gamma_h$ est une représentation irréductible du groupe G \otimes H.

La représentation $\mathcal{D}^{(n-1)/2} \otimes \mathcal{D}^{(n-1)/2}$ est donc une représentation irréductible du groupe SO(3) \otimes SO(3).

5. L'hamiltonien H de l'atome d'hydrogène admet pour groupe de symétrie SO(3). Selon le théorème de Wigner, à une valeur propre E de l'hamiltonien H devrait donc correspondre seulement $(2l + 1)$ vecteurs d'état, puisque ceux-ci forment un espace vectoriel support pour une représentation irréductible \mathcal{D}^l de SO(3). Or la dégénérescence d'un niveau d'énergie, égale à n^2 , montre que la symétrie de l'atome d'hydrogène n'est pas seulement géométrique.

Le groupe de symétrie de l'atome d'hydrogène est, d'après la question 4, le groupe $SO(3) \otimes SO(3)$, ou un groupe isomorphe, dont $SO(3)$ est seulement un sous-groupe.

Remarque : Le groupe $SO(3) \otimes SO(3)$ est isomorphe au groupe $SO(4)$, groupe des rotations dans un espace à quatre dimensions⁶. Si on ajoute l'inversion au groupe $SO(4)$, on obtient le groupe $O(4)$ qui est le groupe de symétrie de l'atome d'hydrogène.

La symétrie $O(4)$ n'est valable que pour les états liés. Pour les états de diffusion, le groupe de symétrie de l'atome d'hydrogène est le groupe des transformations de Lorentz.

L'atome d'hydrogène a donc un groupe de symétrie qui ne représente évidemment pas une symétrie purement géométrique ; on dit qu'il s'agit d'une *symétrie dynamique* de l'atome.

Exercice 7.5. Constantes du mouvement de l'atome d'hydrogène

L'étude, en mécanique classique, du mouvement d'une particule de masse m dans un champ central en $-1/r$ montre que la trajectoire est une ellipse ayant une position déterminée. Par contre, pour un potentiel central arbitraire, même très peu différent de la forme coulombienne en $-1/r$, on obtient une ellipse dont l'axe principal précesse, de sorte que la trajectoire n'est pas fermée.

Cela suggère qu'il existe, pour un potentiel en $-\alpha/r$ avec $\alpha > 0$, une constante autre que l'énergie E et le moment cinétique \mathbf{L} , qui peut être utilisée pour caractériser l'orientation de l'axe principal AA' de l'ellipse. C'est le cas du vecteur constant $\vec{\mathcal{K}}$, appelé *vecteur de Runge-Lenz* (ou de Lenz-Pauli), porté classiquement par l'axe AA' , et qui a pour expression :

$$\vec{\mathcal{K}} = \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{l}}{m} - \frac{\alpha \mathbf{r}}{r} \quad (1)$$

L'étude de l'opérateur associé à ce vecteur, en mécanique quantique, va nous montrer que cette observable est une constante du mouvement de l'atome d'hydrogène.

Soit \mathbf{P} l'opérateur impulsion de l'électron de l'atome d'hydrogène et \mathbf{L} l'opérateur de moment cinétique.

1. Calculer le commutateur $[P_x, f(x)]$ où P_x est la composante de l'impulsion selon un axe Ox et $f(x)$ une fonction quelconque.
2. On note H l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène. Calculer le commutateur $[H, e^2 \mathbf{R}/R]$.
3. Afin d'établir la nouvelle constante du mouvement de l'atome d'hydrogène, on construit l'observable suivante qui est symétrisée afin d'obtenir

6. J. HLADIK. *Les spineurs en physique*. Masson (1996).

un opérateur hermitien :

$$\mathbf{K} = \frac{1}{2\mu} (\mathbf{P} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{P}) - \frac{e^2 \mathbf{R}}{R} \quad (2)$$

où μ est la masse réduite de l'atome d'hydrogène. Démontrer que l'observable \mathbf{K} est une constante du mouvement pour l'atome d'hydrogène.

Solution.

1. Le commutateur $[P_x, f(x)]$ a pour expression :

$$[P_x, f(x)] = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} \quad (3)$$

2. Compte tenu du commutateur (3), on obtient les commutateurs suivants :

$$\left[P_x, \frac{x}{r} \right] = -i\hbar \frac{y^2 + z^2}{r^3} ; \quad \left[P_y, \frac{x}{r} \right] = i\hbar \frac{xy}{r^3} ; \quad \left[P_z, \frac{x}{r} \right] = i\hbar \frac{xz}{r^3} \quad (4)$$

L'hamiltonien de l'atome d'hydrogène est :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{R} \quad (5)$$

On en déduit, en utilisant les commutateurs (4) :

$$\left[H, \frac{e^2 X}{R} \right] = -\frac{i\hbar e^2}{2\mu} \left(\mathbf{L} \times \frac{\mathbf{R}}{R^3} - \frac{\mathbf{R}}{R^3} \times \mathbf{L} \right)_x \quad (6)$$

Puisque les trois variables jouent des rôles symétriques, on obtient :

$$\left[H, \frac{e^2 \mathbf{R}}{R} \right] = -\frac{i\hbar e^2}{2\mu} \left(\mathbf{L} \times \frac{\mathbf{R}}{R^3} - \frac{\mathbf{R}}{R^3} \times \mathbf{L} \right) \quad (7)$$

3. Pour montrer que l'opérateur \mathbf{K} est une constante du mouvement, il faut montrer que le commutateur $[H, \mathbf{K}]$ est nul.

Calculons le commutateur $[H, \mathbf{L} \times \mathbf{P} - \mathbf{P} \times \mathbf{L}]$. La composante x de ce commutateur donne :

$$[H, (\mathbf{L} \times \mathbf{P} - \mathbf{P} \times \mathbf{L})_x] = [H, (L_y P_z - L_z P_y)] - [H, (P_y L_z - P_z L_y)] \quad (8)$$

Compte tenu du fait que $[H, L_y] = 0$ et $[H, L_z] = 0$, et par suite de la symétrie des variables x, y, z , on obtient :

$$[H, (\mathbf{L} \times \mathbf{P} - \mathbf{P} \times \mathbf{L})] = i\hbar e^2 \left(\mathbf{L} \times \frac{\mathbf{R}}{R^3} - \frac{\mathbf{R}}{R^3} \times \mathbf{L} \right) \quad (9)$$

L'expression (2) de l'opérateur \mathbf{K} donne, compte tenu de (7) et (9) :

$$[H, \mathbf{K}] = \left[H, \frac{1}{2\mu} (\mathbf{P} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{P}) - \frac{e^2 \mathbf{R}}{R} \right] = 0 \quad (10)$$

L'opérateur \mathbf{K} est donc une constante du mouvement de l'électron dans l'atome d'hydrogène. Outre l'énergie de l'atome, le système possède donc six constantes du mouvement : trois composantes de \mathbf{L} et trois de \mathbf{K} . On peut montrer que ces six composantes forment une algèbre de Lie du groupe $\text{SO}(3) \otimes \text{SO}(3)$.

Chapitre 8

Méthodes d'approximation

8.1 PERTURBATIONS INDÉPENDANTES DU TEMPS

8.1.1 Position du problème

L'équation de Schrödinger d'un système donné ne peut être exactement résolue que dans quelques cas simples. Or les systèmes quantiques réels sont décrits par des équations de Schrödinger compliquées qu'on ne peut résoudre que de manière approchée grâce à diverses techniques.

La méthode dite des *perturbations* pourra être utilisée lorsque dans une équation de Schrödinger figurent des quantités suffisamment petites pour pouvoir être négligées lors d'un premier calcul, permettant ainsi d'obtenir une certaine solution, notée $|\psi_n^0\rangle$. Un second calcul, qui constitue la méthode des perturbations proprement dite, consiste alors à déterminer approximativement par étapes successives les corrections dues aux termes omis, à partir des solutions $|\psi_n^0\rangle$.

Supposons donc qu'un système physique soit décrit par l'hamiltonien :

$$H = H_0 + V \tag{8.1.1}$$

où H_0 représente une grandeur physique ayant une valeur élevée par rapport à celle décrite par l'opérateur V . L'hamiltonien H_0 est appelé l'*hamiltonien non perturbé* et V est la *perturbation*.

Supposons connus les vecteurs propres $|\psi_n^0\rangle$ et les valeurs propres E_n^0 du spectre, supposé discret, de l'hamiltonien non perturbé H_0 . On connaît donc les solutions exactes, ou approchées, de l'équation de Schrödinger :

$$H_0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle \quad (8.1.2)$$

Le problème à résoudre par la méthode des perturbations consiste à trouver de manière approchée les solutions de l'équation :

$$H|\psi_n\rangle = (H_0 + V)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (8.1.3)$$

donc de déterminer les valeurs propres E_n et les vecteurs propres $|\psi_n\rangle$ de l'hamiltonien perturbé H .

8.1.2 Valeurs propres non dégénérées : correction du premier ordre

Nous supposons que toutes les valeurs propres E_n^0 sont non dégénérées et que les vecteurs propres $|\psi_n^0\rangle$ sont normés. La perturbation étant supposée faible, nous l'écrivons sous la forme $V = \alpha W$ avec $\alpha \ll 1$. Nous allons chercher à présent les valeurs et les vecteurs propres de H sous forme de séries :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \alpha E_n^1 + \alpha^2 E_n^2 + \dots \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^0\rangle + \alpha |\psi_n^1\rangle + \alpha^2 |\psi_n^2\rangle + \dots \end{aligned} \quad (8.1.4)$$

Afin d'alléger les notations, posons pour n fixé : $|\psi_n^k\rangle = |k\rangle$. Substituant les séries (8.1.4) dans l'équation de Schrödinger $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$, il vient :

$$\begin{aligned} &(H_0 + \alpha W)(|0\rangle + \alpha|1\rangle + \alpha^2|2\rangle + \dots) \\ &= (E_n^0 + \alpha E_n^1 + \alpha^2 E_n^2 + \dots)(|0\rangle + \alpha|1\rangle + \alpha^2|2\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (8.1.5)$$

Regroupons les termes selon les puissances successives de α , d'où :

$$\begin{aligned} &H_0|0\rangle + \alpha(H_0|1\rangle + W|0\rangle) + \alpha^2(H_0|2\rangle + W|1\rangle) + \dots \\ &= E_n^0|0\rangle + \alpha(E_n^0|1\rangle + E_n^1|0\rangle) + \alpha^2(E_n^0|2\rangle + E_n^1|1\rangle + E_n^2|0\rangle) + \dots \end{aligned} \quad (8.1.6)$$

Pour que l'égalité soit vérifiée quel que soit α , on identifie les termes de même puissance en α . Les termes d'ordre zéro : $H_0|0\rangle = E_n^0|0\rangle$ sont déjà vérifiés par hypothèse.

a) Énergie

Les termes de correction du premier ordre sont ceux en α , soit :

$$(H_0 - E_n^0)|1\rangle + (W - E_n^1)|0\rangle = 0 \quad (8.1.7)$$

Le produit hermitien de (8.1.7) par le vecteur $|0\rangle$ s'écrit :

$$\langle 0|H_0 - E_n^0|1\rangle + \langle 0|W - E_n^1|0\rangle = 0 \quad (8.1.8)$$

Puisque $H_0|0\rangle = E_n^0|0\rangle$, et compte tenu de l'hermiticité de H_0 qui nous donne $\langle 0|H_0|1\rangle = E_n^0\langle 0|1\rangle$, le premier terme de (8.1.8) est nul. Les vecteurs $|0\rangle$ étant normés, le second terme de (8.1.8) nous donne :

$$E_n^1 = \langle 0|W|0\rangle \quad (8.1.9)$$

Pour une valeur propre E_n^0 non dégénérée, la valeur propre E_n de H s'écrit donc au premier ordre, en revenant aux notations initiales :

$$E_n \simeq E_n^0 + \langle \psi_n^0|V|\psi_n^0\rangle \quad (8.1.10)$$

La correction à apporter à l'énergie non perturbée est égale à la valeur moyenne de l'opérateur de perturbation V calculée sur l'état $|\psi_n^0\rangle$ non perturbé.

b) Vecteurs propres

Cherchons le vecteur $|\psi_n^1\rangle$ sous la forme d'un développement sur les vecteurs d'ordre zéro $|\psi_n^0\rangle$:

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_k c_{kn} |\psi_k^0\rangle \quad (8.1.11)$$

Pour n fixé, le coefficient c_{nm} peut être choisi égal à zéro. Pour le montrer, choisissons $|\psi_n\rangle$ de norme unité ; remplaçant $|\psi_n\rangle$ par son développement (8.1.4), dans lequel on remplace ensuite $|\psi_n^1\rangle$ par son développement sur la base $|\psi_k^0\rangle$ (voir exercice 8.1), on obtient :

$$\langle \psi_n|\psi_n\rangle = 1 + \alpha(c_{nm} + c_{nm}^*) + \dots = 1 \quad (8.1.12)$$

Pour que l'égalité (8.1.12) soit vérifiée quel que soit α , il faut que $(c_{nm} + c_{nm}^*) = 0$. Or, puisque les vecteurs d'état sont déterminés à un facteur de phase près, on peut choisir c_{nm} réel ; il vient alors : $c_{nm} = 0$.

Les coefficients c_{kn} du développement (8.1.11) sont donnés par : $c_{kn} = \langle \psi_k^0|\psi_n^1\rangle$. Pour les calculer, partons de l'équation (8.1.7) qui nous donne, pour $k \neq n$:

$$\langle \psi_k^0|H_0 - E_n^0|\psi_n^1\rangle + \langle \psi_k^0|W - E_n^1|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (8.1.13)$$

Le terme $\langle \psi_k^0|E_n^1|\psi_n^0\rangle$ est nul par suite de l'orthogonalité des vecteurs propres associés à des valeurs propres différentes. On a d'autre part : $\langle \psi_k^0|H_0|\psi_n^1\rangle = E_k^0\langle \psi_k^0|\psi_n^1\rangle$ et l'équation (8.1.13) s'écrit :

$$(E_k^0 - E_n^0)\langle \psi_k^0|\psi_n^1\rangle + \langle \psi_k^0|W|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (8.1.14)$$

Les coefficients $c_{kn} = \langle \psi_k^0|\psi_n^1\rangle$ apparaissent dans (8.1.14), d'où :

$$c_{kn} = \frac{\langle \psi_k^0|W|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} \quad (8.1.15)$$

avec $k \neq n$. Reportant les expressions (8.1.15) des c_{kn} dans (8.1.11), on obtient :

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0|W|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\psi_k^0\rangle \quad (8.1.16)$$

Au premier ordre, le vecteur propre $|\psi_n\rangle$ de l'hamiltonien H a donc pour expression :

$$|\psi_n\rangle \simeq |\psi_n^0\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\psi_k^0\rangle \quad (8.1.17)$$

Remarquons que $E_n^0 - E_k^0$ figure au dénominateur des termes de l'expression (8.1.17), ce qui justifie le choix $k \neq n$.

D'autre part, notons que si E_n^0 n'est pas dégénérée mais que d'autres valeurs propres le soient, le raisonnement est identique à celui effectué ci-dessus mais la sommation (8.1.16) doit se faire sur tous les vecteurs propres relatifs à une même valeur propre dégénérée ainsi que, naturellement, sur tous ceux relatifs aux valeurs propres non dégénérées.

8.1.3 Valeurs propres non dégénérées : correction du deuxième ordre

Les termes correctifs du deuxième ordre sont ceux en α^2 figurant dans l'équation (8.1.6) :

$$H_0|2\rangle + W|1\rangle - E_n^0|2\rangle - E_n^1|1\rangle - E_n^2|0\rangle = 0 \quad (8.1.18)$$

a) Énergie

Le produit hermitien par le vecteur $|0\rangle$ des termes de l'équation précédente nous donne :

$$\langle 0 | H_0 - E_n^0 | 2 \rangle + \langle 0 | W - E_n^1 | 1 \rangle - E_n^2 \langle 0 | 0 \rangle = 0 \quad (8.1.19)$$

Le premier terme de (8.1.19) est nul, comme pour les termes correctifs du premier ordre. Les vecteurs $|0\rangle$ et $|1\rangle$ sont orthogonaux puisque le développement (8.1.16) du vecteur $|\psi_n^1\rangle$ ne comporte pas le vecteur $|\psi_n^0\rangle$. L'équation (8.1.19) se réduit ainsi à :

$$E_n^2 = \langle 0 | W | 1 \rangle \quad (8.1.20)$$

Reportant $|\psi_n^1\rangle$ donné par (8.1.16) dans l'expression précédente de la correction de l'énergie E_n^2 et puisque W est hermitien, on obtient :

$$E_n^2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^0 | W | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (8.1.21)$$

Pour une valeur propre E_n^0 non dégénérée, l'énergie E_n de l'hamiltonien H s'écrit au deuxième ordre, pour une perturbation V :

$$E_n \simeq E_n^0 + \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^0 \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^0 | V | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (8.1.22)$$

b) Vecteurs propres

La correction au deuxième ordre des vecteurs propres s'obtient en cherchant $|\psi_n^2\rangle$ sous forme d'une série des vecteurs non perturbés $|\psi_k^0\rangle$, les coefficients b_{kn} du développement s'obtenant en effectuant les produits hermitiens des termes de l'équation (8.1.18) par $|\psi_n^0\rangle$. Le calcul de b_{nm} s'effectue en écrivant que $|\psi_n\rangle$ est de norme unité.

8.1.4 Valeurs propres dégénérées

Considérons à présent le cas d'une valeur propre E_n^0 qui soit s fois dégénérée. Il lui correspond s vecteurs $|\psi_{n_i}^0\rangle$, avec $i = 1, 2, \dots, s$, que nous supposons orthonormés. Soit $|\psi_n^0\rangle$ une combinaison linéaire de ces vecteurs :

$$|\psi_n^0\rangle = \sum_{i=1}^s c_i^0 |\psi_{n_i}^0\rangle \quad (8.1.23)$$

a) Correction du premier ordre

Le vecteur $|\psi_n^0\rangle$ est également vecteur propre de H_0 puisque les $|\psi_{n_i}^0\rangle$ le sont. La correction du premier ordre de l'énergie se calcule de même que précédemment à partir de l'équation (8.1.7) où le vecteur $|0\rangle$ est maintenant le vecteur (8.1.23) ; on a :

$$(H_0 - E_n^0)|1\rangle + (W - E_n^1)|0\rangle = 0 \quad (8.1.24)$$

Effectuons le produit hermitien des termes de (8.1.24) par un vecteur $|\psi_{n_i}^0\rangle$ que nous notons, pour n fixé, $|0_i\rangle$, d'où :

$$\langle 0_i | H_0 - E_n^0 | 1 \rangle + \langle 0_i | W - E_n^1 | 0 \rangle = 0 \quad (8.1.25)$$

Le premier terme de (8.1.25) est nul puisque $|0_i\rangle$ est un vecteur propre de H_0 et que l'hermiticité de H_0 nous donne : $\langle 0_i | H_0 | 1 \rangle = E_n^0 \langle 0_i | 1 \rangle$. Il reste le second terme dans lequel nous substituons au vecteur $|0\rangle$ son développement (8.1.23), soit :

$$\langle 0_i | (W - E_n^1) \sum_{k=1}^s c_k^0 | 0_k \rangle = 0 \quad (8.1.26)$$

Afin d'obtenir une équation où figure la perturbation V , multiplions tous les termes par α . D'autre part, pour n fixé, utilisons la notation suivante : $V_{ik} = \langle 0_i | V | 0_k \rangle$. L'équation (8.1.26) s'écrit alors :

$$\left(\sum_{k=1}^s V_{ik} c_k^0 \right) - \alpha E_n^1 c_i^0 = 0 \quad (8.1.27)$$

avec $i = 1, 2, \dots, s$. Les s coefficients c_k^0 sont les inconnues d'un système de s équations linéaires sans second membre. Il ne peut y avoir de solutions non toutes nulles que si le déterminant du système est nul, soit :

$$|V_{ik} - \alpha E_n^1 \delta_{ik}| = 0 \quad (8.1.28)$$

Ce déterminant fournit une équation de degré s en αE_n^1 qui détermine les corrections d'énergie du premier ordre. L'équation (8.1.28) est appelée *équation séculaire*.

Les racines de cette équation peuvent être simples ou multiples. Dans un cas extrême, les s racines sont distinctes. Il en résulte que les s valeurs propres de l'hamiltonien perturbé H sont non dégénérées ; l'application de la perturbation lève complètement la dégénérescence. L'autre cas extrême est celui d'une racine d'ordre s et la dégénérescence n'est pas modifiée. Enfin, les cas intermédiaires sont ceux d'une levée partielle de la dégénérescence du niveau initial non perturbé.

Les vecteurs propres de l'approximation zéro peuvent être déterminés en calculant les coefficients c_k^0 de l'expression (8.1.23). Substituant à tour de rôle les racines de l'équation (8.1.28) dans le système (8.1.27) et le résolvant, on obtient les coefficients c_k^0 .

b) Équation séculaire sur une base propre

Si, pour n donné, les éléments matriciels $V_{ik} = \langle 0_i | V | 0_k \rangle$ sont calculés avec des vecteurs $|0_k\rangle$ formant une base propre orthogonale de l'opérateur V , seuls les termes diagonaux V_{ii} ne sont pas nuls. Les racines de l'équation séculaire sont alors simplement égales aux éléments matriciels V_{ii} .

8.2 MÉTHODE DES VARIATIONS

8.2.1 Principe de la méthode

Cette deuxième méthode de résolution approchée est très générale et repose sur un principe tout différent de la méthode des perturbations. Nous étudierons le cas d'un système dont le spectre est entièrement discret et non dégénéré.

a) Propriété du niveau fondamental d'un système

Théorème. Soit $|\varphi\rangle$ une solution approchée d'un hamiltonien H et E_0 la plus petite des valeurs propres de H , c'est-à-dire l'énergie du niveau fondamental. La valeur moyenne de H dans l'état $|\varphi\rangle$ est telle que :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_0 \quad (8.2.1)$$

Pour démontrer cette inégalité, développons $|\varphi\rangle$ sur la base des états propres orthonormés de H :

$$|\varphi\rangle = \sum_k c_k |\psi_k\rangle \quad (8.2.2)$$

Ce développement nous donne : $\langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_k |c_k|^2$. Effectuons le produit hermitien $\langle \varphi | H | \varphi \rangle$ en remplaçant $|\varphi\rangle$ par son développement (8.2.2) et tenant compte de

$H|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle$. Puisque E_0 est le niveau de plus basse énergie, on a $E_k \geq E_0$; il vient alors :

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2 \quad (8.2.3)$$

Remplaçons dans cette dernière inégalité $\sum_k |c_k|^2$ par $\langle\varphi|\varphi\rangle$; on obtient la relation (8.2.1) ce qui démontre le théorème. Ainsi, toute solution approchée fournit pour l'état fondamental une valeur de l'énergie trop élevée. On obtiendra une solution d'autant meilleure qu'on aura abaissé l'énergie de cet état.

b) Théorème de Ritz

De manière plus générale, on a le théorème de Ritz :

La valeur moyenne $\langle H \rangle$ de l'hamiltonien H d'un système est stationnaire au voisinage de ses valeurs propres discrètes.

Pour démontrer ce théorème, considérons $\langle H \rangle$ comme une fonctionnelle du vecteur $|\varphi\rangle$. Écrivons l'expression (8.2.1) sous la forme :

$$\langle H \rangle \langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\varphi|H|\varphi\rangle \quad (8.2.4)$$

et différencions cette dernière formule; il vient :

$$\langle\varphi|\varphi\rangle \delta\langle H \rangle + \langle H \rangle (\langle\delta\varphi|\varphi\rangle + \langle\varphi|\delta\varphi\rangle) = \langle\delta\varphi|H|\varphi\rangle + \langle\varphi|H|\delta\varphi\rangle \quad (8.2.5)$$

Puisque $\langle H \rangle$ est un nombre, la relation précédente peut encore s'écrire :

$$\langle\varphi|\varphi\rangle \delta\langle H \rangle = \langle\delta\varphi|H - \langle H \rangle|\varphi\rangle + \langle\varphi|H - \langle H \rangle|\delta\varphi\rangle \quad (8.2.6)$$

Pour que $\langle H \rangle$ soit stationnaire, il faut que $\delta\langle H \rangle = 0$. L'équation (8.2.6) devient alors :

$$\langle\delta\varphi|H - \langle H \rangle|\varphi\rangle + \langle\varphi|H - \langle H \rangle|\delta\varphi\rangle = 0 \quad (8.2.7)$$

Cette dernière relation doit être vérifiée pour tout vecteur $|\delta\varphi\rangle$; en particulier, on choisit :

$$|\delta\varphi\rangle = \delta\lambda(H - \langle H \rangle)|\varphi\rangle \quad (8.2.8)$$

où $\delta\lambda$ est un infiniment petit réel. Posons $(H - \langle H \rangle)|\varphi\rangle = |\psi\rangle$; l'équation (8.2.7) s'écrit alors, compte tenu de (8.2.8) :

$$2\delta\lambda\langle\psi|\psi\rangle = 0 \quad (8.2.9)$$

Le vecteur $|\psi\rangle$ est de norme nulle et par suite nécessairement égal au vecteur nul. La définition de $|\psi\rangle$ donne donc :

$$H|\varphi\rangle = \langle H \rangle|\varphi\rangle \quad (8.2.10)$$

En conséquence, la valeur moyenne $\langle H \rangle$ est stationnaire si et seulement si le vecteur $|\varphi\rangle$ est vecteur propre de l'hamiltonien H et les valeurs stationnaires $\langle H \rangle$ sont les valeurs propres de H .

Ce théorème permet la détermination approchée des valeurs propres de H en calculant les extrémums d'une fonction $\langle H \rangle(\alpha)$ obtenue à partir d'un ou plusieurs vecteurs $|\varphi(\alpha)\rangle$. Ces extrémums donneront des valeurs approchées de certaines valeurs propres E_n de l'hamiltonien.

8.2.2 Méthode de calcul

Une technique usuelle de la méthode des variations consiste, en partant de s vecteurs propres approchés $|\varphi_n\rangle$, choisis selon le système physique considéré, à chercher pour vecteur amélioré une combinaison linéaire :

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^s c_k |\varphi_k\rangle \quad (8.2.11)$$

Les coefficients inconnus c_k sont considérés comme des variables qu'on va déterminer en minimisant l'énergie :

$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (8.2.12)$$

Substituons la combinaison linéaire (8.2.11) dans l'expression (8.2.12) de l'énergie et posons $H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$, $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$; il vient :

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} \quad (8.2.13)$$

où la sommation est faite pour $i, j = 1$ à s . L'énergie est minimale lorsque les dérivées partielles $\partial E / \partial c_k$ sont nulles. L'énergie E étant de la forme $E = u/v$, on a un extrémum lorsque $u'v = uv'$, soit : $u/v = u'/v'$. La valeur minimale de E est donc $E_m = u'/v'$. Dérivant l'expression (8.2.13) par rapport à chacun des coefficients c_j , il vient :

$$\sum_{i=1}^s c_i^* (H_{ij} - E_m S_{ij}) = 0 \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, s \quad (8.2.14)$$

On obtient un système de s équations linéaires homogènes en c_i . Pour obtenir une solution non nulle, il faut que le déterminant du système soit nul :

$$|H_{ij} - E_m S_{ij}| = 0 \quad (8.2.15)$$

Ce déterminant est une équation de degré s dont les racines donnent les valeurs de E_m . La plus petite des racines correspond à la meilleure valeur approchée de l'énergie ; le vecteur $|\psi\rangle$ correspondant s'obtient en résolvant le système (8.2.14) pour la valeur minimale de l'énergie ; c'est un vecteur propre approché de l'hamiltonien du système.

L'équation (8.2.15) est équivalente à celle obtenue par diagonalisation de la matrice H représentée dans la base $|\varphi_k\rangle$ d'ordre s . La variation linéaire est équivalente à une diagonalisation.

EXERCICES

Exercice 8.1. Perturbation du premier ordre

Démontrer que dans la formule (8.1.11) le coefficient c_{nn} peut être choisi égal à zéro.

Solution.

Considérons un état $|\psi_n\rangle$ de norme unité et développons $|\psi_n\rangle$ sous la forme (8.1.4), à savoir :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \alpha|\psi_n^1\rangle + \alpha^2|\psi_n^2\rangle + \dots \quad (1)$$

Écrivons $|\psi_n^1\rangle$ sous la forme du développement :

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_k c_{kn} |\psi_k^0\rangle \quad (2)$$

et portons ce développement dans (1). On obtient le produit scalaire suivant qui est égal à un :

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n^0 + \alpha \sum_k c_{kn} \psi_k^0 + \dots | \psi_n^0 + \alpha \sum_j c_{jn} \psi_j^0 + \dots \rangle \\ &= \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + \alpha \sum_k c_{kn}^* \langle \psi_k^0 | \psi_n^0 \rangle + \alpha \sum_j c_{jn} \langle \psi_n^0 | \psi_j^0 \rangle + \dots \\ &= 1 + \alpha(c_{nn}^* + c_{nn}) + \dots = 1 \end{aligned} \quad (3)$$

Pour que l'égalité (3) soit vérifiée quel que soit α , il faut que $c_{nn}^* + c_{nn} = 0$. Puisque les vecteurs d'état sont déterminés à un facteur de phase près, on peut choisir c_{nn} réel, d'où $c_{nn} = 0$.

Exercice 8.2. Perturbation linéaire d'un oscillateur harmonique

Un oscillateur harmonique subit une perturbation $V = kax$, où $a \ll 1$.

1. Calculer les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique perturbé en résolvant directement l'équation de Schrödinger de l'oscillateur perturbé.
2. Calculer les niveaux d'énergie de l'oscillateur perturbé par la méthode des perturbations pour le niveau fondamental $n = 0$.

Solution.

1. L'équation de Schrödinger du système perturbé s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} (x^2 + 2ax) \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (1)$$

Posons $y = a + x$; l'équation (1) devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{k}{2} y^2 \right) \psi(x) = (E + \frac{k}{2} a^2) \psi(x) = E' \psi(x) \quad (2)$$

C'est une équation identique à celle d'un oscillateur harmonique non perturbé. Les niveaux d'énergie E'_n sont donc identiques, d'où :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - (ka^2/2) \quad (3)$$

2. La perturbation du premier ordre des niveaux d'énergie est donnée par (8.1.9), d'où, pour le niveau $n = 0$:

$$E_0^1 = \langle \psi_0^0 | kaX | \psi_0^0 \rangle \quad (4)$$

Les éléments matriciels de l'opérateur X sont donnés par (4.3.6). Les éléments diagonaux sont nuls et la perturbation est donc nulle au premier ordre. La perturbation du deuxième ordre est donnée par (8.1.21). Pour $n = 0$, le seul terme non nul qui figure dans la somme (8.1.21) est :

$$E_0^2 = \frac{|\langle \psi_1^0 | kaX | \psi_0^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_1^0} \quad (5)$$

Compte tenu de (4.3.6) et des valeurs des énergies, on obtient : $E_0^2 = -(ka^2/2)$. C'est la valeur exacte de l'énergie de perturbation obtenue à la question 1.

Exercice 8.3. Perturbation en X^2 d'un oscillateur harmonique

Un oscillateur harmonique est soumis à une perturbation dont l'hamiltonien est :

$$V = \frac{1}{2} m \omega^2 \rho X^2 \quad (1)$$

1. Écrire le potentiel de perturbation en fonction des opérateurs d'annihilation a et de création a^\dagger de l'oscillateur harmonique.
2. Calculer, par la méthode des perturbations, les énergies de perturbation au premier et deuxième ordre.
3. Calculer directement les niveaux d'énergie exacts et comparer aux résultats précédents.

Solution.

1. L'opérateur X s'écrit en fonction des opérateurs a et a^\dagger :

$$X = \frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (2)$$

L'hamiltonien de perturbation (1) devient, compte tenu de (2) :

$$V = \frac{1}{4} \rho \hbar \omega (a + a^\dagger)^2 = \frac{1}{4} \rho \hbar \omega (a^{\dagger 2} + a^2 + aa^\dagger + a^\dagger a) \quad (3)$$

Utilisant le commutateur $[a, a^\dagger] = 1$, on obtient pour expression de V :

$$V = \frac{1}{4} \rho \hbar \omega (a^{\dagger 2} + a^2 + 2a^\dagger a + 1) \quad (4)$$

2. La méthode des perturbations nécessite le calcul des éléments matriciels de V . Par suite des relations :

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad ; \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (5)$$

les seuls éléments non nuls des opérateurs $a^{\dagger 2}$ et a^2 sont :

$$\langle n+2|a^{\dagger 2}|n\rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)} \quad (6)$$

$$\langle n-2|a^2|n\rangle = \sqrt{n(n-1)} \quad (7)$$

D'autre part, les opérateurs 1 et $2a^{\dagger}a$ n'ont que des éléments diagonaux :

$$\langle n|1|n\rangle = 1 \quad ; \quad \langle n|2a^{\dagger}a|n\rangle = 2n \quad (8)$$

Perturbation du premier ordre. Selon (8.1.9), le terme correctif du premier ordre est obtenu à partir des éléments diagonaux, d'où :

$$E_n^1 = \langle n|V|n\rangle = \frac{\rho\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (9)$$

Perturbation du deuxième ordre. La correction du deuxième ordre est donnée par l'expression (8.1.21), d'où, compte tenu de (6) et (7) :

$$E_n^2 = -\frac{\hbar\omega\rho^2}{8} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$

En rassemblant les résultats (9) et (10), on obtient pour l'énergie du niveau perturbé :

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{\rho}{2} - \frac{\rho^2}{8} \right) \quad (11)$$

3. L'hamiltonien d'un oscillateur harmonique perturbé par le potentiel V s'écrit :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(1+\rho)X^2 \quad (12)$$

C'est l'équation d'un oscillateur harmonique pour lequel on se ramène à la forme classique en posant :

$$\omega'^2 = \omega^2(1+\rho) \quad (13)$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien H sont donc :

$$E_n = \hbar\omega' \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega\sqrt{1+\rho} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$

Développant l'expression du radical, on obtient :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{\rho}{2} - \frac{\rho^2}{8} + \dots \right) \quad (15)$$

En comparant avec les résultats donnés par la méthode des perturbations, on voit que celle-ci permet d'obtenir, par étapes successives, une approximation du résultat exact.

Exercice 8.4. Perturbation en X^3 d'un oscillateur harmonique

Considérons une molécule formée de deux atomes de masses respectives m_1 et m_2 . L'interaction entre ces atomes est complexe puisque les noyaux et les électrons interagissent entre eux. L'expression de l'énergie potentielle d'interaction, $V(r)$, où r est la distance séparant les noyaux atomiques considérés comme ponctuels, est donc difficile à déterminer. Cependant, son allure générale peut être obtenue à partir de quelques remarques simples.

Puisque la molécule est supposée stable, son énergie potentielle va présenter un minimum correspondant à la position d'équilibre, notée r_0 , des noyaux. Lorsque r devient très grand, l'interaction entre les deux atomes doit s'annuler et nous assignerons une valeur nulle au potentiel lorsque r devient infini.

En revanche, lorsque r décroît en deçà de r_0 , les forces à courte portée donnent naissance à une barrière de potentiel répulsive. On obtient ainsi une courbe qui a l'allure représentée sur la figure 4.2.

Le puits de potentiel obtenu est dissymétrique mais, au voisinage de la position d'équilibre r_0 , il peut être approché en utilisant un développement limité au troisième ordre de $V(r)$ au voisinage de r_0 , soit :

$$V(r) = V(r_0) + V''(r_0)\frac{(r - r_0)^2}{2} + V'''(r_0)\frac{(r - r_0)^3}{6} \quad (1)$$

Le potentiel obtenu est celui d'un oscillateur anharmonique ; il comporte un terme du troisième ordre qui peut être considéré comme une perturbation V de l'hamiltonien H_0 d'un oscillateur harmonique.

Calculons les énergies engendrées par cette perturbation. Pour cela, écrivons l'expression (1) de l'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique linéaire sous la forme condensée suivante :

$$V(X) = V_0 + \alpha X^2 + \beta X^3 \quad (2)$$

avec $Q = \sqrt{m\omega/\hbar}X$, selon (4.2.2), où $X = r - r_0$. Le terme βX^3 est petit par rapport à αX^2 .

1. Exprimer l'opérateur X^3 en fonction des opérateurs a et a^\dagger .
2. Calculer la correction E_n^1 au premier ordre, due à βX^3 , d'un niveau d'énergie quelconque E_n^0 d'un oscillateur harmonique.
3. Même question au deuxième ordre.

Solution.

1. Posons $X = Q\sqrt{\hbar/m\omega}$ et exprimons Q en fonction de a et a^\dagger ; il vient :

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a) \quad (3)$$

Posons encore $\sqrt{2}Q = q$; on a : $q^3 = (a^\dagger + a)^3$. Il vient en développant et posant $N = a^\dagger a$:

$$q^3 = a^{\dagger 3} + a^3 + 3Na^\dagger + 3(N+1)a \quad (4)$$

2. La correction du premier ordre est donnée par (8.1.10), soit, en posant $|\psi_n^0\rangle = |n\rangle$:

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^0 \rangle = \langle n | V | n \rangle \quad (5)$$

Utilisons les relations $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ et $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$; les éléments matriciels diagonaux de l'opérateur V seront nuls si le vecteur $V|n\rangle$ n'est pas proportionnel au vecteur $|n\rangle$. Dans l'expression (4), tous les opérateurs qui figurent dans q^3 donnent des vecteurs qui ne sont pas proportionnels à $|n\rangle$. En conséquence, tous les éléments matriciels diagonaux sont nuls et la correction du premier ordre est nulle.

3. Le terme correctif du deuxième ordre fait apparaître une sommation sur les éléments matriciels $\langle \psi_k^0 | V | \psi_n^0 \rangle$. Les seuls éléments non nuls sont les suivants :

$$\begin{aligned} \langle n+3 | q^3 | n \rangle &= \langle n+3 | a^{\dagger 3} | n \rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \\ \langle n-3 | q^3 | n \rangle &= \langle n-3 | a^3 | n \rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)} \\ \langle n+1 | q^3 | n \rangle &= \langle n+1 | 3Na^\dagger | n \rangle = 3(n+1)^{3/2} \\ \langle n-1 | q^3 | n \rangle &= \langle n-1 | 3(N+1)a | n \rangle = 3n^{3/2} \end{aligned} \quad (6)$$

La formule (8.1.21) ainsi que les résultats ci-dessus donnent pour expression de l'énergie de perturbation du deuxième ordre due à βX^3 :

$$E_n^2 = -\frac{15\beta^2}{4\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) \quad (7)$$

Exercice 8.5. Perturbation en X^4 d'un oscillateur harmonique

Le développement au quatrième ordre de l'énergie potentielle d'interaction des atomes d'une molécule diatomique est de la forme :

$$V(X) = V_0 + \alpha X^2 + \beta X^3 + \gamma X^4 \quad (1)$$

où le terme γX^4 est petit par rapport à αX^2 .

1. Exprimer l'opérateur X^4 en fonction des opérateurs d'annihilation et de création, a et a^\dagger , de l'oscillateur harmonique.
2. Calculer le terme correctif E_n^1 au premier ordre dû à γX^4 , d'un niveau d'énergie E_n^0 de l'oscillateur harmonique.

Solution.

1. On a : $X = Q\sqrt{\hbar/m\omega}$; posons $\sqrt{2}Q = q$, d'où :

$$q^4 = (a + a^\dagger)^4 \quad (2)$$

2. Le développement de (2) donne seize opérateurs formés par des combinaisons de a et a^\dagger . Notons A l'un de ces opérateurs. Les éléments matriciels $\langle n|A|n\rangle$ seront nuls si $A|n\rangle$ n'est pas un vecteur proportionnel à $|n\rangle$. Ce sera le cas lorsque A contient des opérateurs a et a^\dagger en nombre non égal. Les seuls éléments matriciels non nuls sont les six suivants :

$$\begin{aligned} \langle n|a^{\dagger 2}a^2|n\rangle &= n(n-1) & ; & & \langle n|aa^{\dagger 2}a|n\rangle &= n(n+1) \\ \langle n|a^\dagger aa^\dagger a|n\rangle &= n^2 & ; & & \langle n|aa^\dagger aa^\dagger|n\rangle &= (n+1)^2 \\ \langle n|a^\dagger a^2 a^\dagger|n\rangle &= n(n+1) & ; & & \langle n|a^2 a^{\dagger 2}|n\rangle &= (n+1)(n+2) \end{aligned} \quad (3)$$

La formule (8.1.17) ainsi que les résultats ci-dessus donnent pour l'énergie de perturbation au premier ordre due à γX^4 :

$$E_n^1(X^4) = \frac{3\gamma}{2} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

Exercice 8.6. Perturbations d'un oscillateur harmonique

Le présent exercice porte sur les mêmes perturbations qu'au cours des exercices qui précèdent mais la technique suivante est plus systématique.

En effectuant un développement limité du potentiel $V(Q)$ d'un oscillateur anharmonique au voisinage de sa position d'équilibre avec $V(0) = 0$, on obtient :

$$V(Q) = (Q^2/2) + AQ^3 + BQ^4 + \dots \quad (1)$$

Les potentiels AQ^3 et BQ^4 sont des potentiels de perturbation de l'oscillateur harmonique ; les notations sont celles utilisées lors de l'étude de l'oscillateur harmonique. On a : $Q = (\mu\omega/\hbar)^{1/2}x$.

1. Écrire l'expression des éléments matriciels de l'opérateur Q^3 en fonction de ceux de Q . Déterminer les éléments matriciels non nuls de Q^3 .
2. Calculer les termes correctifs de l'énergie des premier et deuxième ordres dus à la perturbation AQ^3 .
3. Faire un calcul analogue pour la perturbation BQ^4 , en se limitant au premier ordre.

Solution.

1. Partons du développement : $Q|\psi_r^0\rangle = \sum_k Q_{kr} |\psi_k^0\rangle$, où les $|\psi_k^0\rangle$ sont les vecteurs d'état de l'oscillateur harmonique ; les quantités Q_{kr} sont les éléments matriciels de l'opérateur Q sur la base $|\psi_k^0\rangle$. On a :

$$Q^2|\psi_r^0\rangle = Q\left(\sum_k Q_{kr} |\psi_k^0\rangle\right) = \sum_k Q_{kr} Q|\psi_k^0\rangle = \sum_{ik} Q_{ik} Q_{kr} |\psi_i^0\rangle \quad (2)$$

La relation (2) définit l'élément de matrice de Q^2 , soit $(Q^2)_{ir} = \sum_k Q_{ik} Q_{kr}$. On obtient l'élément matriciel correspondant au produit des matrices de Q . Par le même procédé, on

obtient :

$$(Q^3)_{rs} = \sum_{ij} Q_{ri} Q_{ij} Q_{js} \quad (3)$$

Les éléments matriciels non nuls de Q sont :

$$\langle n|Q|n+1\rangle = Q_{n,n+1} = \langle n+1|Q|n\rangle = Q_{n+1,n} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \quad (4)$$

Les seuls éléments non nuls de $(Q^3)_{rs}$ sont ceux pour lesquels : $i - r = \pm 1$, $j - i = \pm 1$, $s - j = \pm 1$, ce qui implique :

$$s - r = \pm 3 \text{ ou } \pm 1 \quad (5)$$

2. La perturbation du premier ordre due à Q^3 est donnée par les éléments matriciels diagonaux : $\langle r|Q^3|r\rangle = Q_{rr}$. Tous ces éléments sont nuls, compte tenu de (5) et la perturbation du premier ordre est donc nulle.

La perturbation du deuxième ordre s'écrit sous la forme :

$$E_s^2 = \sum_{r \neq s} \frac{|(Q^3)_{rs}|^2}{E_s^0 - E_r^0} \quad (6)$$

Pour une valeur s fixée, les seules valeurs non nulles de Q_{ri} , Q_{ij} , Q_{js} , qui figurent dans (3), correspondent aux indices donnés dans le tableau suivant :

j	i	r
$s+1$	$s+2$	$s+1, s+3$
$s-1$	s	$s+1, s-1$
$s+1$	s	$s+1, s-1$
$s-1$	$s-2$	$s-1, s-3$

On doit donc calculer tous les termes $(Q^3)_{rs}$ donnés par (3) en ne retenant pour les éléments matriciels de Q que les indices donnés dans le tableau ci-dessus. On a par exemple :

$$(Q^3)_{s-3,s} = Q_{s-3,s-2} Q_{s-2,s-1} Q_{s-1,s} = \frac{1}{\sqrt{8}} \sqrt{s(s-1)(s-2)} \quad (7)$$

La détermination des éléments $(Q^3)_{rs}$ se simplifie en remarquant que la matrice hermitienne est symétrique puisqu'elle a des valeurs réelles. On a ainsi, par exemple : $(Q^3)_{s+3,s} = (Q^3)_{s,s+3}$. Le calcul des quantités $E_s^0 - E_r^0$ qui figurent au dénominateur de (6) ne présente pas de difficulté. La somme de tous les termes donne finalement, en utilisant la définition de Q :

$$E_n^2(x^3) = -\frac{15A^2}{4\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30}\right) \quad (8)$$

3. La perturbation BQ^4 fait intervenir, lors du calcul de perturbation du premier ordre, les éléments matriciels :

$$(Q^4)_{rr} = \sum_{ijk} Q_{ri} Q_{ij} Q_{jk} Q_{kr} \quad (9)$$

Les éléments matriciels de Q qui sont non nuls ont des indices tels que : $r-i = \pm 1$, $i-j = \pm 1$, $j-k = \pm 1$; $k-r = \pm 1$. Pour r fixé, les seules valeurs non nulles de Q_{ri} , Q_{ij} , Q_{jk} , Q_{kr} , correspondent aux indices donnés dans le tableau suivant.

i	j	k
$r+1$	r	$r+1, r-1$
$r-1$	r	$r+1, r-1$
$r+1$	$r+2$	$r+1$
$r-1$	$r-2$	$r-1$

On obtient la perturbation du premier ordre en faisant la somme des six éléments non nuls :

$$E_n^1(x^4) = \frac{3B}{2} \left(\frac{\hbar}{\mu\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$

Exercice 8.7. Méthode des variations appliquée à l'oscillateur harmonique

On va utiliser la méthode des variations pour trouver des solutions approchées de l'oscillateur harmonique.

1. Sachant que la fonction d'onde de l'état fondamental doit avoir une forme en cloche, considérons une fonction d'essai $\varphi_\alpha(x) = \exp(-\alpha x^2)$, avec $\alpha > 0$. Déterminer la valeur approchée de l'énergie E_0 de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. Comparer avec la valeur exacte.
2. On note $|\psi_n\rangle$ les vecteurs propres de l'hamiltonien H de l'oscillateur. Soit $|\varphi_\beta\rangle$ un vecteur orthogonal à $|\psi_0\rangle$. Montrer qu'en prenant comme vecteur d'essai $|\varphi_\beta\rangle$, on a alors $\langle H \rangle(\beta) \geq E_1$.
3. Soit $\varphi_\beta(x) = x \exp(-\beta x^2)$, avec $\beta > 0$. Cette fonction est-elle orthogonale à $\varphi_\alpha(x)$?
4. Calculer $\langle H \rangle(\beta)$ avec $\varphi_\beta(x)$ comme fonction d'essai. Déterminer la valeur approchée de E_1 et la comparer à sa valeur exacte.
5. Les fonctions précédentes ont été choisies de façon à obtenir des valeurs exactes de l'énergie. Considérons à présent une autre fonction d'essai ayant également une forme en cloche, telle la fonction dite de Lorentz :

$$\varphi_\gamma(x) = \frac{1}{x^2 + \gamma} \quad ; \quad \gamma > 0 \quad (1)$$

Déterminer $\langle H \rangle(\gamma)$ et la valeur approchée de E_0 . Quelle est l'erreur relative, par rapport à $\hbar\omega$, obtenue entre les valeurs E_0 exacte et approchée ?

On utilisera la formule

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(x^2 + \gamma)^{n+1}} dx = (-1)^n \frac{1}{n!} \frac{d^n}{d\gamma^n} \left(\frac{\pi}{\sqrt{\gamma}} \right)$$

avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Solution.

1. La valeur moyenne de l'hamiltonien H est donnée par :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (2)$$

Avec la fonction d'essai $\varphi_\alpha(x)$, on a :

$$\langle \varphi_\alpha | \varphi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx \quad ; \quad \langle \varphi_\alpha | H | \varphi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) e^{-\alpha x^2} dx$$

Le calcul des intégrales nous donne :

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{m \omega^2}{8\alpha} \quad (3)$$

La fonction $\langle H \rangle(\alpha)$ passe par un minimum pour $\alpha_0 = m\omega/2\hbar$, d'où :

$$\langle H \rangle(\alpha_0) = \frac{\hbar \omega}{2} \quad (4)$$

On doit avoir $\langle H \rangle(\alpha_0) \geq E_0$. Pour la fonction d'essai $\varphi_\alpha(x)$, on obtient la valeur exacte de l'énergie de l'oscillateur harmonique dans son état fondamental. Ceci tient au fait que la famille de fonctions choisies $\varphi_\alpha(x)$ dépendant du paramètre α est précisément celle qui comporte la fonction d'onde exacte de l'oscillateur, à savoir, une fonction de Gauss.

2. Tout vecteur $|\varphi\rangle$ décrivant un état de l'oscillateur harmonique s'écrit sur la base $\{|\psi_n\rangle\}$:

$$|\varphi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (5)$$

Si $|\varphi_\beta\rangle$ est un vecteur orthogonal à $|\psi_0\rangle$, on a : $\langle \varphi_\beta | \psi_0 \rangle = |c_0|^2 = 0$. L'expression (8.2.3) s'écrit alors en sommant à partir de $k = 1$, d'où :

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 E_k \geq E_1 \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2 \quad (6)$$

On a donc : $\langle H \rangle \geq E_1$.

3. L'intégrale $\langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta x^2} e^{-\alpha x^2} dx$ a pour intégrande une fonction impaire qui est le produit de deux fonctions paires par une fonction impaire. Cette intégrale est donc nulle et les fonctions φ_α et φ_β sont orthogonales.

4. On obtient :

$$\langle H \rangle(\beta) = \frac{3\hbar^2 \beta}{2m} + \frac{3m\omega^2}{8\beta} \quad (7)$$

La dérivée s'annule pour $\beta_0 = m\omega/2\hbar$, d'où : $\langle H \rangle(\beta_0) = 3\hbar \omega/2$. On obtient de nouveau la valeur exacte de E_1 car φ_β est également une famille de fonctions dont fait partie la solution exacte de l'oscillateur harmonique.

5. Le calcul de $\langle H \rangle(\gamma)$ nous donne :

$$\langle H \rangle(\gamma) = \frac{\hbar^2}{4m\gamma} + \frac{m\omega^2 \gamma}{2} \quad (8)$$

Cette fonction passe par un minimum pour : $\gamma_0 = \hbar / \sqrt{2} m \omega$, d'où :

$$\langle H \rangle(\gamma_0) = \frac{\hbar \omega}{\sqrt{2}} \quad (9)$$

La valeur exacte de E_0 est $\hbar \omega / 2$ et on a : $[\langle H \rangle(\gamma_0) - E_0] / \hbar \omega \simeq 0, 2$. L'ordre de grandeur est obtenu avec une fonction quelconque. Ceci tient au fait que la valeur propre exacte étant un minimum de $\langle H \rangle$, la valeur de $\langle H \rangle$ varie relativement peu au voisinage de ce minimum. Par contre, la fonction d'onde décrivant l'état réel du système est assez différente de la fonction d'essai.

Chapitre 9

Spineurs

9.1 GROUPE SU(2)

9.1.1 Définition du groupe SU(2)

a) Groupe unitaire U(2)

Considérons la transformation linéaire G qui, au couple de variables complexes (ψ, ϕ) , fait correspondre le couple (ψ', ϕ') tel que :

$$\psi' = a\psi + b\phi \quad ; \quad \phi' = c\psi + d\phi \quad (9.1.1)$$

où les paramètres a, b, c, d sont également des nombres complexes. Si ces paramètres sont continus et si le déterminant du système (9.1.1) est différent de zéro, ces transformations constituent le groupe linéaire GL(2).

Les couples (ψ, ϕ) peuvent être considérés comme formant des éléments d'un espace vectoriel \mathcal{E}_2 qui peut servir d'espace de représentation pour le groupe GL(2). Prenons pour base de \mathcal{E}_2 la base canonique $\mathbf{e}_1 = (1, 0)$ et $\mathbf{e}_2 = (0, 1)$. Les matrices G de la représentation matricielle du groupe GL(2) s'écrivent, pour cette base de représentation :

$$G = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \quad (9.1.2)$$

Pour que les matrices G soient unitaires, on doit avoir $G^\dagger G = GG^\dagger = \mathbb{1}$, soit :

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (9.1.3)$$

c'est-à-dire :

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad ; \quad |c|^2 + |d|^2 = 1 \quad ; \quad d = -\frac{ca^*}{b^*} \quad (9.1.4)$$

De ces trois relations, on déduit : $|c| = |b|$ et $|d| = |a|$. On a donc seulement quatre paramètres réels indépendants lorsque les matrices sont unitaires. On peut le voir aisément en écrivant ces paramètres sous la forme suivante permettant de vérifier les relations (9.1.4) :

$$a = e^{iu} \cos \lambda \quad ; \quad b = e^{iv} \sin \lambda \quad ; \quad c = -e^{iw} \sin \lambda \quad (9.1.5)$$

Les transformations G_u ayant pour représentation les matrices unitaires :

$$G_u = \begin{bmatrix} e^{iu} \cos \lambda & e^{iv} \sin \lambda \\ -e^{iw} \sin \lambda & e^{i(w+v-u)} \cos \lambda \end{bmatrix} \quad (9.1.6)$$

sont des transformations unitaires qui forment le *groupe unitaire* noté $U(2)$. Le déterminant de la matrice G_u est donné par :

$$\Delta = e^{i(v+w)} \quad (9.1.7)$$

d'où : $|\Delta| = 1$.

b) Groupe $SU(2)$

Si l'on impose la condition supplémentaire :

$$\Delta = 1 \quad (9.1.8)$$

on a : $v = -w$, à $2k\pi$ près, et l'on obtient un sous-groupe de $U(2)$. En effet, si G_u et G'_u sont deux transformations unitaires du groupe $U(2)$ telles que $\Delta(G_u) = 1$ et $\Delta(G'_u) = 1$, alors $\Delta(G_u G'_u) = \Delta(G_u) \Delta(G'_u) = 1$.

Lorsque $v = -w$, les paramètres (9.1.5) sont tels que : $b = -c^*$, $d = a^*$ et les transformations (9.1.1) deviennent :

$$\psi' = a\psi + b\phi \quad ; \quad \phi' = -b^*\psi + a^*\phi \quad (9.1.9)$$

avec $aa^* + bb^* = 1$. Ces transformations sont appelées des transformations *unitaires unimodulaires* et seront notées U ; leur ensemble forme un sous-groupe de $U(2)$ appelé le *groupe unitaire unimodulaire*, noté $SU(2)$. Ce groupe ne dépend plus que de trois paramètres réels : u , v , λ . C'est également le cas du groupe des rotations spatiales tridimensionnelles $SO(3)$ et nous verrons que ces deux groupes sont homomorphes.

Pour l'espace de représentation \mathcal{E}_2 , on a la représentation matricielle de $SU(2)$ donnée par les matrices :

$$U = \begin{bmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{bmatrix} \quad (9.1.10)$$

9.1.2 Rotation dans l'espace tridimensionnel

Nous allons démontrer qu'à toute transformation U du groupe $SU(2)$ peut être associée une rotation \mathcal{R} dans l'espace à trois dimensions.

a) Sphère de rayon unité

Pour cela, donnons-nous un couple de nombres complexes (ψ, ϕ) tels que :

$$\psi\psi^* + \phi\phi^* = 1 \quad (9.1.11)$$

Cherchons à associer aux nombres complexes ψ et ϕ trois nombres réels x, y, z représentant les coordonnées d'un point $M(x, y, z)$ situé sur une sphère de rayon unité. Pour cela, il suffit de déterminer x, y, z en fonction de ψ et ϕ , de telle sorte que les coordonnées x, y, z vérifient la relation :

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1 \quad (9.1.12)$$

Un tel problème peut être résolu en partant d'une démonstration géométrique¹. Vérifions simplement qu'une solution possible à ce problème est donnée par :

$$x = \psi\phi^* + \psi^*\phi \quad ; \quad y = i(\psi\phi^* - \psi^*\phi) \quad ; \quad z = \psi\psi^* - \phi\phi^* \quad (9.1.13)$$

Un calcul simple montre que les nombres x, y, z sont réels si ψ et ϕ sont complexes et qu'on a, compte tenu de (9.1.11) :

$$x^2 + y^2 + z^2 = (\psi\psi^* + \phi\phi^*)^2 = 1 \quad (9.1.14)$$

Ainsi, à tout couple de nombres complexes (ψ, ϕ) vérifiant (9.1.11), on peut associer un point $M(x, y, z)$ sur une sphère, centrée à l'origine, de rayon unité.

b) Rotation sur la sphère de rayon unité

La transformation (9.1.9) fait correspondre au couple (ψ, ϕ) des valeurs $\psi' = a\psi + b\phi$ et $\phi' = -b^*\psi + a^*\phi$. Puisque la transformation U est unitaire, elle conserve le produit scalaire et l'on a :

$$\psi'\psi'^* + \phi'\phi'^* = 1 \quad (9.1.15)$$

ce qu'on peut vérifier directement à partir des expressions de ψ' et ϕ' données en fonction de ψ et ϕ . Soient alors les nombres x', y', z' définis par :

$$\begin{aligned} x' &= \psi'\phi'^* + \psi'^*\phi' \quad ; \quad y' = i(\psi'\phi'^* - \psi'^*\phi') \\ z' &= \psi'\psi'^* - \phi'\phi'^* \end{aligned} \quad (9.1.16)$$

Puisque ces expressions ont la même forme que celles données par (9.1.13) et que ψ', ϕ' vérifient (9.1.15), on a :

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = (\psi'\psi'^* + \phi'\phi'^*)^2 = 1 \quad (9.1.17)$$

1. J. HLADIK. *Les spineurs en physique*. Masson (1996).

Les coordonnées x', y', z' définissent un point M' qui est donc également situé sur la sphère de rayon unité centrée sur l'origine. Le passage du point $M(x, y, z)$ au point $M'(x', y', z')$ est donc une rotation autour d'un axe passant par le centre O de la sphère et perpendiculaire au plan défini par les points O, M et M' . Le raisonnement précédent se généralise aisément à des couples de nombres complexes tels que : $\psi\psi^* + \phi\phi^* = \rho$, où ρ est une constante.

c) Homomorphisme des groupes SU(2) et SO(3)

Ainsi à toute transformation unitaire unimodulaire U correspond une rotation \mathcal{R} dans l'espace tridimensionnel.

La réciproque n'est pas exactement vraie. Si l'on change les signes de a et b , en $-a$ et $-b$, on obtient la transformation notée $-U$. Cette dernière appliquée à ψ et ϕ change les signes de ψ' et ϕ' donnés par la transformation U (9.1.9). Cependant, selon les relations (9.1.16), on voit que x', y', z' restent invariables lorsque ψ' et ϕ' changent de signe. Par conséquent à toute rotation \mathcal{R} du groupe SO(3) correspondent deux transformations du groupe SU(2) : U et $-U$.

Comme les transformations de SU(2) sont linéaires, au produit U_2U_1 de deux transformations correspond le produit $\mathcal{R}_2\mathcal{R}_1$ de deux rotations successives ; les groupes SU(2) et SO(3) sont des groupes homomorphes.

9.2 MATRICES DE ROTATION

9.2.1 Représentation binaire du groupe SO(3)

À chaque matrice (9.1.10) du groupe SU(2) peut être associée une rotation \mathcal{R} de SO(3). Au produit de deux matrices U_2U_1 correspond le produit $\mathcal{R}_2\mathcal{R}_1$ de deux rotations successives.

Les matrices du groupe SU(2) forment donc une représentation matricielle à deux dimensions du groupe SO(3). C'est une représentation un peu particulière puisqu'à tout élément \mathcal{R} de SO(3) correspondent deux matrices U et $-U$ de SU(2) ; on dit que ces matrices forment une représentation *binaire* du groupe SO(3).

9.2.2 Matrices de rotation

Déterminons explicitement les matrices U de SU(2) correspondant à une rotation donnée, en fonction de l'angle θ de rotation et du vecteur \mathbf{u} porté par l'axe de rotation.

Un calcul géométrique direct² peut être réalisé à partir des coordonnées x, y, z , exprimées, suivant la relation (9.1.13), en fonction des nombres complexes ψ et ϕ , mais les calculs sont assez longs.

2. J. HLADIK. *Les spineurs en physique*. Masson (1996).

Une méthode plus rapide, mais sans doute moins intuitive, consiste à utiliser l'expression de la matrice de rotation correspondant à l'opérateur $R_{\mathbf{u}}(\theta)$ donné par (6.2.33). On utilise dans cette expression, les matrices infinitésimales $J_x^{(1/2)}$, $J_y^{(1/2)}$, $J_z^{(1/2)}$ correspondant à une représentation de dimension deux. Tenant compte également des formules (6.2.30) reliant les matrices de Pauli σ_1 , σ_2 , σ_3 , et les matrices infinitésimales de rotation, l'expression (6.2.33) donne :

$$R_{\mathbf{u}}(\theta) = \exp\left(-\frac{i\theta}{2}(u_x\sigma_1 + u_y\sigma_2 + u_z\sigma_3)\right) \quad (9.2.1)$$

Ces matrices, pour des valeurs θ quelconques, constituent une représentation à deux dimensions du groupe $SO(3)$. Nous allons voir que ce sont aussi des matrices représentant le groupe $SU(2)$, c'est-à-dire de la forme (9.1.10). Notons $\boldsymbol{\sigma}$ le vecteur ayant pour composantes les matrices de Pauli :

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \quad (9.2.2)$$

La matrice $R_{\mathbf{u}}(\theta)$ s'écrit sous forme de développement en série :

$$\exp\left\{-\frac{i\theta}{2}\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma}\right\} = \sigma_0 - i\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma} - \left(\frac{\theta}{2}\right)^2 \frac{(\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})^2}{2!} + i\left(\frac{\theta}{2}\right)^3 \frac{(\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})^3}{3!} + \dots \quad (9.2.3)$$

où σ_0 est la matrice unité d'ordre deux. Puisque \mathbf{u} est un vecteur unitaire, on obtient, compte tenu des propriétés des matrices de Pauli :

$$(\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})^2 = \sigma_0 \quad (9.2.5)$$

d'où :

$$(\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})^{2p} = \sigma_0 \quad ; \quad (\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma})^{2p+1} = \mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma} \quad (9.2.6)$$

où p est un entier positif. Si on regroupe les termes de (9.2.3) selon la parité de leur puissance, on obtient une somme de deux séries : les termes pairs représentent le développement de $\cos(\theta/2)$ multiplié par σ_0 ; les termes impairs sont ceux du développement de $\sin(\theta/2)$ multiplié par $\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma}$. On a donc l'expression :

$$\exp\left\{-\frac{i\theta}{2}\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma}\right\} = \sigma_0 \cos \frac{\theta}{2} - i(\mathbf{u}\cdot\boldsymbol{\sigma}) \sin \frac{\theta}{2} \quad (9.2.7)$$

Écrivons cette dernière matrice en utilisant la forme explicite des matrices σ_j , $j = 0, 1, 2, 3$. Cette matrice dépend de $\theta/2$ et nous l'écrivons sous la forme d'une matrice du groupe $SU(2)$:

$$U(\mathbf{u}, \frac{\theta}{2}) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} - iu_z \sin \frac{\theta}{2} & -(iu_x + u_y) \sin \frac{\theta}{2} \\ (-iu_x + u_y) \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} + iu_z \sin \frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \quad (9.2.8)$$

C'est en effet une matrice qui vérifie la forme générale (9.1.10) avec :

$$a = \cos \frac{\theta}{2} - iu_z \sin \frac{\theta}{2} \quad ; \quad b = -(iu_x + u_y) \sin \frac{\theta}{2} \quad (9.2.9)$$

Son déterminant est égal à l'unité et la matrice est unitaire. Les matrices (9.2.8) représentent donc le groupe $SU(2)$ et sont, par conséquent, une représentation binaire, de dimension deux, du groupe $SO(3)$.

9.3 LES SPINEURS DE L'ESPACE TRIDIMENSIONNEL

9.3.1 Spineurs d'ordre un

On a vu qu'à tout couple (ψ, ϕ) on peut lier un système de coordonnées (x, y, z) et montrer que les rotations dans l'espace tridimensionnel correspondent à des transformations du groupe $SU(2)$. On va définir les spineurs par cette propriété de transformation lors d'une rotation dans l'espace géométrique.

a) Définition

On appelle *spineur d'ordre un* (ou de *rang un*) de l'espace tridimensionnel tout couple (ψ, ϕ) de nombres complexes qui, lors d'une rotation des coordonnées d'un angle θ autour d'un axe portant le vecteur \mathbf{u} , dans l'espace à trois dimensions, est transformé en un couple (ψ', ϕ') par la matrice $U(\mathbf{u}, \theta/2)$ donnée par (9.2.8).

On dira que la transformation du spineur (ψ, ϕ) en un spineur (ψ', ϕ') est une *rotation dans l'espace des spineurs*. Cette rotation est définie par la matrice $U(\mathbf{u}, \theta/2)$. Cette dernière étant unitaire, on a : $U^{-1} = U^\dagger$. On obtient également la matrice U^{-1} en changeant $\theta/2$ en $-\theta/2$ dans l'expression (9.2.8), ce qui correspond à une propriété classique de rotation.

b) Rotation d'un angle 2π

Considérons une rotation d'un angle 2π autour de l'axe Oz portant le vecteur unitaire \mathbf{k} . La matrice (9.2.8) devient alors :

$$U(\mathbf{k}, \pi) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (9.3.1)$$

Un spineur (ψ, ϕ) est transformé, dans ce cas, en un spineur $(-\psi, -\phi)$. Ainsi, à une rotation d'un angle 2π dans l'espace géométrique correspond une transformation d'un spineur en son opposé. C'est une rotation de 4π dans l'espace tridimensionnel qui correspond à la matrice identité dans l'espace des spineurs.

c) Opérations sur les spineurs

À deux spineurs (ψ_1, ϕ_1) et (ψ_2, ϕ_2) , l'addition fait correspondre le couple $(\psi_3, \phi_3) = (\psi_1 + \psi_2, \phi_1 + \phi_2)$. L'addition de deux spineurs redonne un spineur par suite de la linéarité de la transformation U ; on a en effet :

$$U(\psi_1 + \psi_2, \phi_1 + \phi_2) = U(\psi_1, \phi_1) + U(\psi_2, \phi_2) \quad (9.3.2)$$

La transformée de la somme de deux spineurs est égale à la somme des spineurs transformés.

La multiplication d'un spineur (ψ, ϕ) par un nombre complexe λ lui fait correspondre le spineur $(\lambda\psi, \lambda\phi)$.

9.3.2 Espace vectoriel des spineurs d'ordre un

Muni des lois internes d'addition et de multiplication par les nombres complexes, l'ensemble des spineurs d'ordre un forme un espace vectoriel sur le corps des complexes. Notons $\mathcal{E}^{(1/2)}$ cet espace vectoriel.

a) Base canonique

Une base de l'espace vectoriel des spineurs d'ordre un peut être formée par les couples suivants :

$$\eta = (1, 0) \quad ; \quad \zeta = (0, 1) \quad (9.3.3)$$

Ces deux spineurs sont linéairement indépendants et constituent la *base canonique* de l'espace vectoriel des spineurs. Tout spineur (ψ, ϕ) s'écrit sur cette base :

$$(\psi, \phi) = \psi(1, 0) + \phi(0, 1) \quad (9.3.4)$$

b) Espace vectoriel hermitien

L'espace vectoriel des spineurs peut être muni d'un produit scalaire classique. Soient deux spineurs $\eta = (\psi, \phi)$ et $\zeta = (\psi', \phi')$; leur produit scalaire est défini par :

$$\langle \eta, \zeta \rangle = \psi^* \psi' + \phi^* \phi' \quad (9.3.5)$$

Ce produit est défini positif car si η est différent du spineur nul, alors au moins ψ ou ϕ est différent de zéro et par suite : $\langle \eta, \eta \rangle = \psi\psi^* + \phi\phi^* > 0$. L'espace vectoriel $\mathcal{E}^{(1/2)}$ muni du produit scalaire (9.3.5) est un *espace vectoriel hermitien*.

La norme d'un spineur η est le nombre, noté $\|\eta\|$, tel que :

$$\|\eta\| = \sqrt{\langle \eta, \eta \rangle} = \sqrt{\psi\psi^* + \phi\phi^*} \quad (9.3.6)$$

9.3.3 Représentations de SU(2)

L'espace vectoriel des spineurs à deux composantes constitue un espace de représentation à deux dimensions du groupe SU(2). On peut former des représentations de plus grande dimension en utilisant des monômes de degré quelconque à partir des composantes ψ, ϕ d'un spineur.

a) Représentation de dimension trois

Soient les monômes suivants :

$$\zeta_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi^2 \quad ; \quad \zeta_1 = \psi\phi \quad ; \quad \zeta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi^2 \quad (9.3.7)$$

Ces monômes peuvent être considérés comme les composantes d'un vecteur $\chi = (\zeta_0, \zeta_1, \zeta_2)$. Les coefficients $1/\sqrt{2}$ sont introduits de façon à obtenir une expression semblable à celle du produit scalaire $\langle \eta, \eta \rangle$ pour un spineur $\eta = (\psi, \phi)$; on a en effet :

$$\langle \chi, \chi \rangle = \frac{1}{2}(\psi\psi^*)^2 + \psi\phi(\psi\phi)^* + \frac{1}{2}(\phi\phi^*)^2 = \frac{1}{2}(\psi\psi^* + \phi\phi^*)^2 \quad (9.3.8)$$

Les vecteurs χ peuvent constituer un espace vectoriel de dimension trois et servir d'espace de représentation pour le groupe SU(2). Faisons subir au spineur (ψ, ϕ) la transformation U et déterminons la transformation qui en résulte pour les monômes (9.3.7). Il vient :

$$\begin{aligned} \zeta'_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a\psi + b\phi)^2 = a^2\zeta_0 + \sqrt{2}ab\zeta_1 + b^2\zeta_2 \\ \zeta'_1 &= (a\psi + b\phi)(-b^*\psi + a^*\phi) = -\sqrt{2}ab^*\zeta_0 + (aa^* - bb^*)\zeta_1 + \sqrt{2}a^*b\zeta_2 \\ \zeta'_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-b^*\psi + a^*\phi)^2 = b^{*2}\zeta_0 - \sqrt{2}a^*b^*\zeta_1 + a^{*2}\zeta_2 \end{aligned} \quad (9.3.9)$$

Par suite de la construction même des monômes (9.3.7), les transformations subies par $\zeta_0, \zeta_1, \zeta_2$ redonnent des combinaisons linéaires de ces mêmes composantes. La matrice de cette transformation s'écrit :

$$U^{(1)}(a, b) = \begin{bmatrix} a^2 & \sqrt{2}ab & b^2 \\ -\sqrt{2}ab^* & (aa^* - bb^*) & \sqrt{2}a^*b \\ b^{*2} & -\sqrt{2}a^*b^* & a^{*2} \end{bmatrix} \quad (9.3.10)$$

Compte tenu des expressions (9.2.9) de a et b , la matrice $U^{(1)}(a, b)$ peut être exprimée en fonction des paramètres θ et \mathbf{u} de la rotation dans l'espace tridimensionnel. Les vecteurs $\chi = (\zeta_0, \zeta_1, \zeta_2)$ qui, lors d'une rotation dans l'espace géométrique, se transforment selon la matrice (9.3.10) sont appelés des 1-spineurs. Les matrices (9.3.10) constituent une représentation matricielle irréductible de dimension trois du groupe SU(2).

b) Représentation de dimension quelconque

On peut former des représentations de dimension quelconque en considérant les $(n+1)$ monômes suivants de degré n :

$$\frac{1}{\sqrt{n!}}\psi^n ; \dots ; \frac{1}{\sqrt{(n-k)!k!}}\psi^{n-k}\phi^k ; \dots ; \frac{1}{\sqrt{n!}}\phi^n \quad (9.3.11)$$

comme les composantes d'un vecteur appartenant à un espace vectoriel de dimension $(n+1)$ qui peut servir d'espace de représentation de SU(2). Faisant subir à ψ et ϕ une transformation U donnée par (9.1.1), les $(n+1)$ monômes (9.3.11) subissent entre eux

une transformation linéaire dont les matrices $U^{(n)}(a, b)$ forment une représentation irréductible de dimension $(n + 1)$ de $SU(2)$. Pour tenir compte des notations quantiques usuelles, on pose :

$$n = 2j \quad ; \quad k = j - m \quad (9.3.12)$$

Les composantes (9.3.11) prennent alors la forme symétrique :

$$q_m^{(j)} = \frac{\psi^{j+m} \phi^{j-m}}{\sqrt{(j+m)! (j-m)!}} \quad (9.3.13)$$

avec $j = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$, puisque n est un entier positif. Le nombre j est appelé *poide* de la représentation irréductible de dimension $(2j+1)$; cette représentation sera notée $\Gamma^{(j)}$. Les quantités (9.3.13) constituent les composantes d'un vecteur appelé un *j-spineur*. Remarquons que les spineurs d'ordre un sont des $1/2$ -spineurs.

On démontre que les *j-spineurs* permettent de former *toutes* les représentations irréductibles du groupe $SU(2)$ lorsque j parcourt toutes les valeurs entières et demi-entières. Les *j-spineurs* sont également appelés des *spineurs irréductibles*.

9.4 REPRÉSENTATION SPINORIELLE DE $SO(3)$

Nous allons voir que les *j-spineurs* peuvent également être utilisés pour former des bases de représentation du groupe $SO(3)$ car les représentations irréductibles $\Gamma^{(j)}$ de $SU(2)$ sont en fait des représentations irréductibles équivalentes aux représentations $D^{(j)}$ du groupe $SO(3)$ qui ont été déterminées sur la base canonique. Nous dirons qu'une représentation de $SO(3)$ ayant pour base de représentation les *j-spineurs* constitue une *représentation spinorielle* du groupe des rotations.

9.4.1 Représentation de dimension deux

Pour montrer que deux représentations sont identiques ou équivalentes, il suffit de montrer que leurs matrices représentatives sont les mêmes, après un éventuel changement de base de l'espace de représentation pour des représentations équivalentes. En fait, il suffit de faire ce travail sur les matrices infinitésimales puisque celles-ci permettent de générer les matrices de la représentation.

► Matrices identiques d'ordre deux

Nous avons vu, au paragraphe 9.2.1 de ce chapitre, que les matrices d'ordre deux de $SU(2)$ forment une représentation binaire du groupe $SO(3)$. Vérifions que les matrices infinitésimales d'ordre deux de $SO(3)$, données par (6.2.28), sont identiques, à un coefficient près, à celles du groupe $SU(2)$.

Déterminons, par exemple, la matrice infinitésimale de $SU(2)$ correspondant à une rotation autour de l'axe Ox . Pour cela, utilisons la matrice (9.2.8) avec $u_x = 1$,

$u_y = u_z = 0$; on obtient :

$$U^{(1/2)} \left(\mathbf{i}, \frac{\theta}{2} \right) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -i \sin \frac{\theta}{2} \\ -i \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \quad (9.4.1)$$

Calculons la dérivée de chaque élément matriciel, par rapport à θ , pour $\theta = 0$; il vient :

$$A_x^{(1/2)} = -\frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (9.4.2)$$

On obtient, au coefficient $i\hbar$ près, la matrice $J_x^{(1/2)}$ donnée par (6.2.28). On identifie de même les matrices infinitésimales $A_y^{(1/2)}$ et $A_z^{(1/2)}$ du groupe SU(2) aux matrices respectives $J_y^{(1/2)}$ et $J_z^{(1/2)}$ de SO(3).

Ainsi l'espace vectoriel des spineurs de rang un forme un espace de représentation du groupe SO(3). Cette représentation est essentiellement spinorielle, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de représentation équivalente provenant d'un autre type d'espace vectoriel que celui des spineurs.

9.4.2 Représentation de dimension trois

La représentation de dimension trois $D^{(1)}$ du groupe SO(3) est par contre équivalente à des représentations de différents types. Ainsi nous avons vu que les harmoniques sphériques $Y_{1m}(\theta, \varphi)$ constituent une base de représentation de $D^{(1)}$.

Les 1-spineurs forment également une base de représentation de $D^{(1)}$. Pour le montrer, il suffit de faire le même type de calcul que celui effectué pour les spineurs de rang un. Partons de la matrice d'ordre trois, donnée par (9.3.10), et remplaçons dans cette matrice les paramètres a et b par leur expression en fonction de θ donnée par (9.2.9). Considérons une rotation particulière, par exemple autour de l'axe Oz , pour laquelle on a : $u_x = u_y = 0, u_z = 1$. Les paramètres a et b deviennent alors :

$$a = \cos \frac{\theta}{2} - i \sin \frac{\theta}{2} = e^{-i\theta/2} \quad ; \quad b = 0 \quad (9.4.3)$$

En remplaçant a et b dans la matrice (9.3.10), on obtient une matrice diagonale :

$$U^{(1)} \left(\mathbf{k}, \frac{\theta}{2} \right) = \begin{bmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\theta} \end{bmatrix} \quad (9.4.4)$$

Calculons la dérivée de chaque élément matriciel, par rapport à θ , pour $\theta = 0$; il vient :

$$A_z^{(1)} = i \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (9.4.5)$$

Au facteur $-i\hbar$ près, on obtient la matrice infinitésimale $J_z^{(1)}$ de la représentation $D^{(1)}$ du groupe $SO(3)$, donnée par (6.2.31). On vérifie de façon analogue l'identité, à un facteur près, entre les matrices $A_x^{(1)}$ et $A_y^{(1)}$ de $SU(2)$ et celles respectives, $J_x^{(1)}$ et $J_y^{(1)}$, de $SO(3)$. Ainsi l'espace vectoriel des 1-spineurs forme un espace de représentation irréductible du groupe $SO(3)$.

9.4.3 Représentation de dimension quelconque

De manière générale, toutes les représentations irréductibles de $SU(2)$ sont des représentations irréductibles de $SO(3)$.

Pour généraliser les démonstrations que nous avons faites pour les représentations de dimension deux et trois, il faut calculer l'expression générale des éléments matriciels des matrices $U^{(j)}(\mathbf{u}, \theta/2)$ à partir des composantes (9.3.13) des j -spineurs. Par dérivation, on obtient les matrices infinitésimales du groupe $SU(2)$ qui sont identiques à celles du groupe $SO(3)$. Nous renvoyons à l'ouvrage de J. Hladik sur les spineurs, cité précédemment, pour ces calculs.

Finalement, toutes les représentations irréductibles de $SU(2)$ de dimension paire, correspondant à des valeurs j demi-entières, sont des représentations de $SO(3)$ purement spinorielles. Celles de dimension impaire, pour j entier, ont des représentations vectorielles équivalentes.

9.4.4 Tenseurs formés à partir des spineurs

Les spineurs d'ordre un, considérés comme des vecteurs, permettent de former des tenseurs ainsi qu'on le fait en algèbre tensorielle classique. On obtient alors des *spineurs d'ordre supérieur* ; ce sont des tenseurs particuliers.

Ainsi, un spineur d'ordre deux est une grandeur à quatre composantes ψ_{ij} qui se transforment lors d'un changement de base comme les produits $\zeta_i \eta_j$ des composantes de deux spineurs d'ordre un. Si $\mathcal{E}_\zeta^{(1/2)}$ est l'espace vectoriel des spineurs (ζ_1, ζ_2) , et $\mathcal{E}_\eta^{(1/2)}$ celui des spineurs (η_1, η_2) , alors l'espace vectoriel engendré par les tenseurs $\psi_{ij} = \zeta_i \eta_j$ est l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}_\zeta^{(1/2)} \otimes \mathcal{E}_\eta^{(1/2)}$. C'est un espace vectoriel de dimension quatre. Si $\psi_{ij} = \psi_{ji}$, le spineur est dit *symétrique*.

Un spineur d'ordre n , symétrique par rapport à tous ses indices, est appelé un *spineur symétrique*. Nous allons étudier les spineurs d'ordre supérieur formés par produit tensoriel de spineurs identiques d'ordre un. Les tenseurs qui en résultent sont alors symétriques ; un spineur symétrique d'ordre n a un nombre de composantes indépendantes égal à $n + 1$.

a) Spineurs d'ordre deux

Considérons un spineur $\chi = (\zeta, \eta)$. On peut former le spineur d'ordre deux ayant pour composantes $(\zeta^2, \zeta\eta, \eta\zeta, \eta^2)$ en effectuant le produit tensoriel $\chi \otimes \chi$. L'espace vectoriel formé par ces tenseurs d'ordre deux peut servir d'espace de

représentation pour la représentation $D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)}$ du groupe $SO(3)$ et celle-ci se décompose, selon la formule de Clebsch-Gordan, sous la forme :

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1)} \oplus D^{(0)} \quad (9.4.6)$$

On obtient une représentation de dimension trois déterminée à partir des 1-spineurs de composantes $(\zeta^2, \zeta\eta, \eta^2)$ et une représentation de dimension un obtenue à partir du scalaire $\eta\zeta$.

b) Spineurs d'ordre trois

Les spineurs d'ordre trois $\chi \otimes \chi \otimes \chi$ forment un espace de représentation de dimension huit donnant la représentation du groupe $SO(3)$:

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1/2)} \otimes (D^{(1)} \oplus D^{(0)}) = D^{(3/2)} \oplus 2D^{(1/2)} \quad (9.4.7)$$

La décomposition donne une représentation formée à partir des 3/2-spineurs et deux représentations formées à partir des spineurs d'ordre un.

c) Spineurs d'ordre quelconque

On peut former des spineurs d'ordre n en multipliant tensoriellement n fois des spineurs d'ordre un. Ces tenseurs d'ordre n peuvent servir à former une représentation de $SO(3)$ de dimension 2^n qu'on peut décomposer de proche en proche.

EXERCICES

Exercice 9.1. Matrice infinitésimale de représentation de $SU(2)$

Soit la matrice $U(\mathbf{u}, \theta/2)$ donnée par (9.2.8).

1. Déterminer la matrice $U(\mathbf{u}, \varepsilon/2)$ correspondant à une rotation infinitésimale d'un angle ε , autour de l'axe défini par \mathbf{u} , dans l'espace physique, au voisinage de la rotation nulle.
2. Écrire la matrice $U(\mathbf{u}, \varepsilon/2)$ en fonction des matrices de Pauli.

Solution.

1. Écrivons les fonctions $\cos(\varepsilon/2)$ et $\sin(\varepsilon/2)$ sous forme de leur développement limité :

$$\cos(\varepsilon/2) = 1 - (\varepsilon/2)^2/2 + \dots \quad ; \quad \sin(\varepsilon/2) = \varepsilon/2 - (\varepsilon/2)^3/6 + \dots \quad (1)$$

En utilisant les seuls termes du premier ordre, la matrice de rotation dans l'espace des spineurs s'écrit :

$$U\left(\mathbf{u}, \frac{\varepsilon}{2}\right) = \begin{bmatrix} 1 - iu_z\varepsilon/2 & -(iu_x + u_y)\varepsilon/2 \\ (-iu_x + u_y)\varepsilon/2 & 1 + iu_z\varepsilon/2 \end{bmatrix} \quad (2)$$

C'est la matrice demandée. Celle-ci peut également s'écrire :

$$U\left(\mathbf{u}, \frac{\varepsilon}{2}\right) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{\varepsilon}{2} \begin{bmatrix} -iu_z & -(iu_x + u_y) \\ -iu_x + u_y & iu_z \end{bmatrix} \quad (3)$$

qui est la matrice infinitésimale de rotation.

2. Notons $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, les matrices de Pauli. La matrice $U(\mathbf{u}, \varepsilon/2)$ peut se mettre sous la forme :

$$U\left(\mathbf{u}, \frac{\varepsilon}{2}\right) = \sigma_0 - i\frac{\varepsilon}{2}(u_x\sigma_x + u_y\sigma_y + u_z\sigma_z) \quad (4)$$

Le vecteur $\boldsymbol{\sigma}$ ayant pour composantes $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, permet d'écrire (4) sous la forme :

$$U\left(\mathbf{u}, \frac{\varepsilon}{2}\right) = \sigma_0 - i\frac{\varepsilon}{2}\mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (5)$$

Exercice 9.2. Matrices de rotation dans l'espace des spineurs

Écrire les matrices de rotation dans l'espace des spineurs correspondant aux rotations \mathcal{R} respectivement autour des axes Ox, Oy et Oz , en utilisant la matrice $U(\mathbf{u}, \theta/2)$ donnée par (9.2.8). En déduire les matrices infinitésimales correspondantes.

Solution.

La rotation autour de l'axe Ox d'un angle α nous donne pour composantes du vecteur \mathbf{u} : $u_x = 1, u_y = u_z = 0$, d'où la matrice de rotation dans l'espace des spineurs :

$$U\left(\mathbf{i}, \frac{\alpha}{2}\right) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} & -i \sin \frac{\alpha}{2} \\ -i \sin \frac{\alpha}{2} & \cos \frac{\alpha}{2} \end{bmatrix} \quad (1)$$

Pour une rotation d'un angle β autour de Oy , on a : $u_x = u_z = 0, u_y = 1$. Pour une rotation d'un angle γ autour de Oz , on a : $u_x = u_y = 0, u_z = 1$. On obtient les matrices :

$$U\left(\mathbf{j}, \frac{\beta}{2}\right) = \begin{bmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{bmatrix} ; \quad U\left(\mathbf{k}, \frac{\gamma}{2}\right) = \begin{bmatrix} e^{-i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\gamma/2} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Les matrices infinitésimales sont obtenues en dérivant les éléments matriciels par rapport à θ , pour $\theta = 0$, d'où :

$$A_x^{(1/2)} = \frac{-i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} ; \quad A_y^{(1/2)} = \frac{-i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} ; \quad A_z^{(1/2)} = \frac{-i}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Au coefficient $i\hbar$ près, on obtient les matrices infinitésimales de dimension deux du groupe $SO(3)$. Ces matrices sont proportionnelles aux matrices de Pauli. Les représentations irréductibles de dimension deux des groupes $SU(2)$ et $SO(3)$ sont identiques.

Exercice 9.3. Représentations équivalentes de SO(3) et SU(2)

Soient $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ les vecteurs orthonormés, selon les axes respectifs Ox, Oy et Oz , de l'espace géométrique \mathcal{E}_3 et $\{\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \mathbf{e}'_3\}$ une autre base. Soit P la matrice de passage d'une base à l'autre telle que $\mathbf{e}'_j = \sum_i P_{ij} \mathbf{e}_i$, avec :

$$P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ i & 0 & i \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

1. Soit $\mathbf{OM} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3$, un vecteur de \mathcal{E}_3 . En utilisant l'invariance du vecteur \mathbf{OM} par rapport au choix de la base, déterminer ses composantes x', y', z' sur la base $\{\mathbf{e}'_j\}$.
2. On considère une rotation d'un angle α autour de l'axe Ox . Partant de la matrice $R_x(\alpha)$ déterminée sur la base $\{\mathbf{e}_i\}$, calculer la matrice $R'_x(\alpha)$ sur la base $\{\mathbf{e}'_j\}$.
3. Calculer la matrice infinitésimale A'_x déduite de $R'_x(\alpha)$. Comparer avec la matrice infinitésimale de la représentation $\Gamma^{(1)}$ du groupe SO(3).
4. Montrer que la représentation $\Gamma^{(1)}$ de SO(3) est équivalente à la représentation spinorielle $D^{(1)}$ de SU(2).

Solution.

1. D'après l'énoncé, la base $\{\mathbf{e}'_j\}$ s'écrit

$$\begin{bmatrix} \mathbf{e}'_1 \\ \mathbf{e}'_2 \\ \mathbf{e}'_3 \end{bmatrix} = P^T \begin{bmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{bmatrix} \quad (2)$$

où P^T désigne la matrice transposée. En transposant les deux membres de l'équation (2), on obtient :

$$[\mathbf{e}'_1 \quad \mathbf{e}'_2 \quad \mathbf{e}'_3] = [\mathbf{e}_1 \quad \mathbf{e}_2 \quad \mathbf{e}_3] P \quad (3)$$

Par ailleurs, l'invariance du vecteur \mathbf{OM} se traduit par $\mathbf{OM} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3 = x'\mathbf{e}'_1 + y'\mathbf{e}'_2 + z'\mathbf{e}'_3$, ou encore

$$[\mathbf{e}_1 \quad \mathbf{e}_2 \quad \mathbf{e}_3] \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = [\mathbf{e}'_1 \quad \mathbf{e}'_2 \quad \mathbf{e}'_3] \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}, \quad (4)$$

ce qui, compte tenu de l'expression (3), donne :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = P \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (5)$$

Les composantes du vecteur **OM** sur la base $\{\mathbf{e}'_j\}$ sont données par :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \mathbf{P}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{2} \\ -1 & -i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6)$$

d'où :

$$x' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) \quad ; \quad y' = -z \quad ; \quad z' = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) \quad (7)$$

2. D'après la propriété décrite par l'expression (5), on a :

$$\left(\mathbf{R}_x(\alpha) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \right) = \mathbf{P} \left(\mathbf{R}'_x(\alpha) \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \right) \quad (8)$$

Par conséquent, la matrice $\mathbf{R}'_x(\alpha)$ est donnée par : $\mathbf{R}'_x(\alpha) = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{R}_x(\alpha)\mathbf{P}$. La matrice $\mathbf{R}_x(\alpha)$ est donnée par (5.5.3), d'où :

$$\mathbf{R}'_x(\alpha) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \cos \alpha & -i\sqrt{2} \sin \alpha & -1 + \cos \alpha \\ -i\sqrt{2} \sin \alpha & 2 \cos \alpha & -i\sqrt{2} \sin \alpha \\ -1 + \cos \alpha & -i\sqrt{2} \sin \alpha & 1 + \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (9)$$

3. Calculons la matrice infinitésimale déduite de $\mathbf{R}'_x(\alpha)$. On obtient :

$$\mathbf{A}'_x = -\frac{i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (10)$$

La matrice infinitésimale \mathbf{J}_x de la représentation $\Gamma^{(1)}$ du groupe $\text{SO}(3)$ a ses éléments matriciels donnés par (6.2.25), avec $j = 1$ et $m = 1, 0, -1$. En classant les vecteurs $|j, m\rangle$ dans l'ordre suivant : $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle$, on obtient une matrice égale à :

$$\mathbf{J}_x^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

Les matrices (10) et (11) sont identiques, à un coefficient multiplicatif près. Des calculs analogues pour les rotations autour des axes Oy et Oz conduisent à des matrices \mathbf{A}'_y et \mathbf{A}'_z proportionnelles aux matrices $\mathbf{J}_y^{(1)}$ et $\mathbf{J}_z^{(1)}$ données par :

$$\mathbf{J}_y^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \mathbf{J}_z^{(1)} = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (12)$$

La représentation $\Gamma^{(1)}$ de $\text{SO}(3)$ sur la base canonique est donc équivalente à sa représentation vectorielle sur la base $\{\mathbf{e}'_j\}$ de \mathcal{E}_3 .

4. Utilisons les matrices de la représentation spinorielle $D^{(1)}$ du groupe $\text{SU}(2)$ données par (9.3.10) et remplaçons les paramètres a et b par leur expression en fonction des paramètres de rotation.

Pour une rotation d'un angle θ autour de l'axe Ox , on a : $u_x = 1, u_y = u_z = 0$, d'où, compte tenu de (9.2.9), les paramètres correspondant à cette rotation :

$$a = \cos(\theta/2) \quad ; \quad b = -i \sin(\theta/2) \quad (13)$$

En reportant ces expressions dans la matrice (9.3.10), il vient :

$$R_x(a, b) = \begin{bmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} & -i\sqrt{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} & -\sin^2 \frac{\theta}{2} \\ -i\sqrt{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} & \cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} & -i\sqrt{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin^2 \frac{\theta}{2} & -i\sqrt{2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} & \cos^2 \frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \quad (14)$$

La matrice infinitésimale déduite de (14) nous donne précisément la matrice A'_x donnée par (10). Des calculs analogues fourniraient les matrices A'_y et A'_z . Il en résulte que la représentation $\Gamma^{(1)}$ de $SO(3)$ est équivalente à la représentation spinorielle $D^{(1)}$ de $SU(2)$.

Exercice 9.4. Représentation par des harmoniques sphériques des groupes $SO(3)$ et $SU(2)$

Les harmoniques sphériques $Y_{1m}(\theta, \varphi)$, pour $m = 1, 0, -1$, constituent un espace vectoriel de dimension trois donnant une représentation vectorielle du groupe $SO(3)$. Montrer que cette représentation par les harmoniques sphériques est équivalente à la représentation spinorielle $D^{(1)}$ de $SU(2)$.

Solution.

Les harmoniques sphériques $Y_{1m}(\theta, \varphi)$ sont les suivantes :

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad ; \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad ; \quad Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (1)$$

Soit \mathbf{OM} un rayon-vecteur de composantes x, y, z ; en coordonnées sphériques, on a :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad ; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi \quad ; \quad z = r \cos \theta \quad (2)$$

Les harmoniques sphériques peuvent donc être écrites à l'aide des coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$Y_{10} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z \quad ; \quad Y_{11} = -\frac{1}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x + iy}{\sqrt{2}} \quad ; \quad Y_{1,-1} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x - iy}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

On retrouve la forme des expressions (3) résultant du changement de base donné dans l'exercice 9.3 qui permet de passer de la représentation vectorielle classique à la représentation spinorielle $D^{(1)}$. La norme r du vecteur \mathbf{OM} étant invariante par rotation, les harmoniques sphériques Y_{1m} constituent donc, à des coefficients numériques près, les composantes des vecteurs de l'espace de représentation de $D^{(1)}$. L'espace des harmoniques sphériques Y_{1m} et celui des spineurs $(\psi^2, \psi\phi, \phi^2)$ sont donc les espaces de deux représentations équivalentes du groupe des rotations $SO(3)$.

Exercice 9.5. Matrices de Pauli formant une base des matrices d'ordre deux

1. Montrer que les produits des matrices de Pauli s'écrivent sous la forme :

$$\sigma_i \sigma_j = i \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \sigma_0 \quad (1)$$

pour $i, j = 1, 2, 3$; ε_{ijk} est le symbole d'antisymétrie et σ_0 la matrice unité.

2. Démontrer que les matrices de Pauli et la matrice unité σ_0 forment une base de l'espace vectoriel des matrices d'ordre deux.

3. Décomposer une matrice quelconque d'ordre deux sur cette base.

Solution.

1. Le calcul direct des produits des matrices de Pauli donne, pour $i = j$:

$$\sigma_i^2 = \sigma_0 \quad (2)$$

On a, par exemple :

$$\sigma_2^2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

On a, d'autre part, pour $i \neq j$:

$$\sigma_1 \sigma_2 = i \sigma_3 \quad ; \quad \sigma_2 \sigma_3 = i \sigma_1 \quad ; \quad \sigma_3 \sigma_1 = i \sigma_2 \quad (4)$$

Les relations (2) et (4) vérifient bien l'expression générale (1).

2. Les matrices de Pauli et la matrice unité seront linéairement indépendantes si elles vérifient la relation :

$$\lambda_0 \sigma_0 + \lambda_1 \sigma_1 + \lambda_2 \sigma_2 + \lambda_3 \sigma_3 = 0 \quad (5)$$

avec pour seule solution : $\lambda_0 = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$. Écrivant explicitement les matrices de Pauli dans la relation (5), il vient :

$$\begin{aligned} \lambda_0 + \lambda_3 &= 0 & ; & & \lambda_1 - i\lambda_2 &= 0 \\ \lambda_1 + i\lambda_2 &= 0 & ; & & \lambda_0 - \lambda_3 &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Ces équations ne peuvent être satisfaites que pour la solution :

$$\lambda_0 = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0 \quad (7)$$

Par suite, les matrices $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sont linéairement indépendantes et peuvent engendrer l'espace vectoriel des matrices d'ordre deux. Elles constituent donc une base de cet espace.

3. Toute matrice d'ordre deux : $A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$A = \alpha \sigma_0 + \beta \sigma_1 + \gamma \sigma_2 + \delta \sigma_3 \quad (8)$$

avec : $\alpha = (a + d)/2$, $\beta = (b + c)/2$, $\gamma = i(b - c)/2$, $\delta = (a - d)/2$.

Chapitre 10

Spin

10.1 MISE EN ÉVIDENCE EXPÉRIMENTALE

10.1.1 Effet Zeeman « anormal »

L'influence d'un champ magnétique constant sur les niveaux d'énergie d'un atome a été étudiée par Zeeman à partir de 1896. Chacune des raies émises par l'atome soumis au champ magnétique se divise en un certain nombre de raies équidistantes, séparées par un intervalle proportionnel au champ magnétique : c'est l'*effet Zeeman*.

a) Atome d'hydrogène

Étudions le cas de l'atome d'hydrogène. Nous avons vu qu'au moment cinétique orbital \vec{L} de l'électron de l'atome d'hydrogène est associé un moment magnétique \vec{M} tel que :

$$\vec{M} = -\frac{e_0}{2m_e} \vec{L} \quad (10.1.1)$$

Lorsque l'atome est plongé dans un champ magnétique \vec{B} , il en résulte une énergie d'interaction $-\vec{M} \cdot \vec{B} = (e_0/2m_e) \vec{L} \cdot \vec{B}$. Cette perturbation permet de lever la dégénérescence rotationnelle des niveaux d'énergie E_n de l'atome d'hydrogène. Il en résulte l'apparition de nouvelles raies au voisinage des raies initiales obtenues sans champ magnétique.

Notons H l'hamiltonien de l'atome sans champ magnétique et choisissons l'axe Oz dans la direction de ce champ. L'hamiltonien de l'atome perturbé devient :

$$H_B = H + \frac{e_0}{2m_e} B L_z \quad (10.1.2)$$

Comme l'hamiltonien H_B ne diffère de H que par un opérateur proportionnel à L_z , les fonctions propres ψ_{nlm} de H , L_z et H_B sont des fonctions communes et on peut écrire :

$$H_B \psi_{nlm} = \left(E_n + \frac{e_0}{2m_e} B \hbar m \right) \psi_{nlm} \quad (10.1.3)$$

avec $H \psi_{nlm} = E_n \psi_{nlm}$ et $L_z \psi_{nlm} = \hbar m \psi_{nlm}$. Comme m varie de $-l$ à l , on obtient $(2l + 1)$ niveaux d'énergie différents au voisinage de E_n . On devrait donc obtenir un nombre impair de sous-niveaux alors que l'expérience montre que les niveaux d'énergie se divisent en un nombre pair. C'est l'*effet Zeeman anormal*.

Cette « anomalie » se retrouve pour les atomes de numéro atomique impair dont les niveaux se divisent, contrairement à la théorie élémentaire précédente, en un nombre pair de sous-niveaux Zeeman.

b) Moment magnétique propre

Pour expliquer ces résultats, G. E. Uhlenbeck et S. A. Goudsmit eurent l'idée, dès 1925, d'attribuer à l'électron un moment magnétique propre indépendant de son moment magnétique orbital.

Ce moment magnétique propre, lié à un moment cinétique propre de rotation de l'électron, pouvait avoir deux orientations possibles, ce qui permettait d'obtenir $2(2l + 1)$ sous-niveaux Zeeman ainsi que le montre l'expérience. Grâce à cette hypothèse, qui restait dans le cadre de l'électromagnétisme classique, l'effet Zeeman anormal reçut un commencement d'explication.

10.1.2 Expérience de Stern et Gerlach

L'expérience réalisée par Stern et Gerlach, en 1922, a mis directement en évidence la quantification dans l'espace du moment magnétique propre de l'électron : sa composante, selon un axe donné, n'a que deux valeurs opposées.

Le principe de l'expérience consiste à étudier la déviation d'un jet d'atomes dans un champ magnétique \vec{B} fortement inhomogène. Selon le dispositif schématisé sur la figure 10.1, un creuset A renfermant de l'argent fondu est placé dans le vide et émet en tous sens des atomes d'argent. Des diaphragmes D et D' délimitent un jet d'atomes qui se propage en ligne droite et arrive sur une plaque de verre P. Au bout d'un temps suffisant, on voit apparaître sur la plaque une tache d'argent (révélée par un traitement chimique) mettant en évidence la propagation rectiligne du jet.

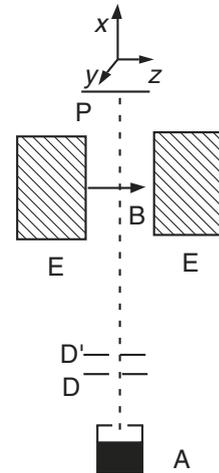


Figure 10.1

Lorsque le jet d'atomes traverse un champ magnétique \vec{B} transversal non uniforme, créé par l'électroaimant E, et si les atomes possèdent un moment magnétique, le jet doit être dévié par le champ, et la tache d'argent, sur la plaque réceptrice, doit être déplacée.

a) Champ magnétique

On cherche, dans l'expérience, à accroître le plus possible le gradient du champ magnétique selon l'axe Oz et à lui donner la même direction qu'au champ lui-même. À cet effet, les pièces polaires de l'électroaimant ont la forme indiquée sur la figure 10.2. L'une d'elles présente une arête, située parallèlement à la direction Ox , et le jet atomique passe en son voisinage.

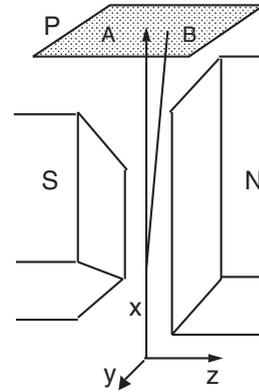


Figure 10.2

Le champ magnétique \vec{B} produit par l'électroaimant, possède le plan xOz pour plan de symétrie. Le jet atomique non dévié, sans champ magnétique, suit une trajectoire située dans le plan xOz . Si l'on néglige les effets de bord, \vec{B} n'a pas de composante selon l'axe Ox . Sa composante la plus importante est selon l'axe Oz et elle varie rapidement en fonction de z . Puisque le champ est à flux conservatif, on a : $\text{div } \vec{B} = 0$ et \vec{B} possède une composante variable dans la direction Oy .

b) Déviation classique

Avant de décrire les résultats obtenus par Stern et Gerlach, cherchons à en faire la théorie selon les lois classiques de l'électromagnétisme.

Remarquons tout d'abord que l'atome d'argent étant électriquement neutre ne subit pas de force de Lorentz lors de son déplacement. D'autre part, ainsi que nous le verrons lors de l'étude des atomes, le moment cinétique orbital de l'ensemble des électrons est nul et l'atome d'argent n'a donc pas de moment magnétique orbital. De plus, la somme des moments magnétiques propres des électrons internes de l'atome d'argent est nulle et seul le moment magnétique propre de l'électron externe est responsable du moment magnétique \vec{M} de l'atome d'argent. Ce moment est orienté au hasard, de façon isotrope, dans le jet atomique.

Prenons comme axe Oz la direction du champ magnétique non uniforme \vec{B} et soit θ l'angle entre le champ et le moment magnétique d'un atome du jet. Le champ exerce sur \vec{M} une force \vec{F} dans sa propre direction, proportionnelle à la composante, changée de signe, du gradient de l'énergie potentielle $-\vec{M} \cdot \vec{B}$, soit :

$$F_z = [\nabla(\vec{M} \cdot \vec{B})]_z = \mathcal{M}_z \frac{\partial B_z}{\partial z} B_z \quad (10.1.4)$$

c) Précession de Larmor

Le champ exerce des forces analogues dans les directions des axes Ox et Oy , mais il est facile de voir que nous pouvons faire abstraction de ces dernières. En effet, ces forces sont proportionnelles aux projections de \vec{M} sur des directions perpendiculaires au champ (axes Ox et Oy). Or un atome placé dans un champ magnétique subit la *précession de Larmor* ainsi que nous le verrons lors de l'étude de l'effet Zeeman. Au cours de cette précession, l'axe magnétique de l'atome se met à tourner autour de

la direction du champ avec une certaine vitesse angulaire. Or, la valeur numérique de cette vitesse de rotation est telle que, pendant la traversée du champ magnétique, l'axe de \vec{M} effectuera un grand nombre de tours. Comme la force qui intervient est en fait la force moyenne dans le temps pendant la traversée du champ, ce sont les composantes moyennes du moment magnétique qu'il faut considérer pour évaluer cette force. Les composantes moyennes selon Ox et Oy étant évidemment nulles, seule la composante Oz , qui reste constante, est à prendre en considération.

D'autre part, la composante de ∇B_z sur Ox est nulle puisque le champ magnétique est indépendant de x et sa composante $\partial B_z / \partial y$ est également nulle en tous les points du plan de symétrie xOz . Finalement, la force magnétique agissant sur l'atome est donnée par :

$$F_z = \|\vec{M}\| \frac{\partial B_z}{\partial z} \cos \theta \quad (10.1.5)$$

où θ est l'angle entre \vec{M} et \vec{B} .

En conséquence, puisque les moments magnétiques des atomes d'argent ont des directions quelconques à l'entrée de l'entrefer, on devrait observer un ensemble de déviations donnant sur la plaque une trace étalée symétriquement par rapport à son impact initial, sans champ magnétique. Les vitesses de translation des atomes n'étant pas égales, on devrait avoir un étalement moins important lorsque la vitesse augmente.

d) Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus par Stern et Gerlach sont en contradiction avec le calcul précédent des déviations. On observe en effet deux taches centrées en A et B (figure 10.2), et non pas une seule tache étalée symétriquement de part et d'autre du point O ainsi que le prévoyait l'électromagnétisme classique.

L'étalement autour des points A et B correspond à des vitesses différentes des atomes dans le jet. Il devient alors évident que la mesure de M_z ne peut prendre que deux valeurs et non pas une suite continue qui correspondrait à toutes les orientations possibles de \vec{M} dans le champ magnétique.

Nous sommes finalement amenés à la conclusion que le moment magnétique \vec{M} de l'électron possède des directions quantifiées dans l'espace. Selon les résultats expérimentaux, sa composante selon l'axe Oz ne prend que deux valeurs opposées, $\pm |M_z|$.

De nombreuses expériences analogues furent effectuées avec d'autres métaux : l'or et le cuivre, par exemple, donnent des résultats identiques à ceux de l'argent ; par contre le plomb et l'étain ne sont pas déviés par le champ magnétique. L'hydrogène montre une déviation identique à celle de l'argent.

Les mesures montrent que le moment magnétique de l'électron est égal à :

$$\|\vec{M}\| = \mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2m_e} \quad (10.1.6)$$

Le magnéton de Bohr, μ_B , est égal à $9,274015 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$.

10.2 SPIN DE L'ÉLECTRON

10.2.1 Moment cinétique intrinsèque

Si l'on considère un noyau atomique formé de plusieurs particules, on imagine aisément que les mouvements de celles-ci, à l'intérieur du noyau, engendrent un moment cinétique « interne » qui, selon la théorie du moment cinétique, peut prendre un nombre discret d'orientations dans l'espace. Considérant alors le noyau comme une particule ponctuelle, on peut donc ajouter à ses coordonnées dans l'espace, une nouvelle variable discrète qui est la projection de son moment interne sur une direction donnée de l'espace.

On peut faire de même pour les particules élémentaires bien que ces dernières constituent par elles-mêmes des entités non composées d'autres éléments, la comparaison avec le noyau étant seulement une image. L'expérience montre qu'en mécanique quantique il faut attribuer à chaque particule un certain moment « propre » étranger à son mouvement dans l'espace. Cette propriété intrinsèque des particules élémentaires est essentiellement quantique et n'admet donc pas d'interprétation classique contrairement à la théorie établie par Uhlenbeck et Goudsmit.

Le moment cinétique intrinsèque des particules est appelé leur *spin*. La description classique d'un moment cinétique étant faite par un vecteur géométrique, noté \vec{S} , on conserve cette image pour le spin, et sa description quantique est réalisée sous forme d'un opérateur, noté \mathbf{S} .

L'existence du moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ de l'électron est alors supposée liée à celle de son spin et l'on écrit :

$$\vec{\mathcal{M}} = -\gamma \vec{S} \quad (10.2.1)$$

où la constante de proportionnalité γ est appelée le *rapport gyromagnétique de spin*.

10.2.2 Fonction d'onde de l'électron

Ce fut Pauli qui, en 1927, fit la première tentative pour poser le problème du magnétisme de l'électron dans le cadre des idées générales de la mécanique quantique.

L'existence de deux valeurs opposées de la composante, selon l'axe Oz , du moment cinétique propre suggéra que l'électron peut se trouver dans deux états possibles de spin. Pauli introduisit alors l'idée essentielle qu'on doit associer à l'électron non pas une mais deux fonctions d'onde, ψ_1 et ψ_2 , chacune se rapportant à un état du spin de l'électron. La condition de normalisation s'écrit alors :

$$\int (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) d^3r = 1 \quad (10.2.2)$$

Les deux fonctions d'onde peuvent être considérées comme les composantes d'un vecteur. Puisque les fonctions d'onde $\phi(\mathbf{r}, t)$ déduites de l'équation de Schrödinger décrivent déjà une part importante de l'état d'un système quantique, on peut supposer

que le vecteur (ψ_1, ψ_2) peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix} = \phi(\mathbf{r}, t) \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{bmatrix} = \phi(\mathbf{r}, t)\chi \quad (10.2.3)$$

où χ est un vecteur décrivant l'état de spin de l'électron. Ce vecteur χ ne dépend pas des variables d'espace puisque le magnétisme de l'électron est étranger à son mouvement dans l'espace. Par contre le vecteur χ doit permettre d'exprimer les propriétés magnétiques expérimentales de l'électron.

10.2.3 Opérateur de spin

L'opérateur de moment cinétique coïncide, pour l'essentiel, avec l'opérateur de rotation infinitésimale ainsi qu'on l'a vu au chapitre 6. Comme nous l'avons fait pour le moment cinétique orbital, nous allons utiliser les propriétés des rotations infinitésimales pour le spin. Cependant, nous ne devons pas *a priori* nous limiter aux valeurs entières des poids j des représentations $D^{(j)}$ du groupe $SO(3)$.

Dans le cas du moment de spin, nous allons considérer un opérateur de spin, noté \mathbf{S} , qui agit sur le seul vecteur χ décrivant l'état de spin de l'électron. Ne connaissant pas les propriétés de ce vecteur, nous devons considérer \mathbf{S} comme l'opérateur de rotation le plus général.

Notons S_x, S_y, S_z , les composantes de \mathbf{S} . Le vecteur χ possédant deux composantes, il faut que les opérateurs S_x, S_y, S_z soient représentés par des matrices d'ordre deux. Or les matrices de la représentation $D^{(1/2)}$ du groupe $SO(3)$ sont les seules matrices d'ordre deux et sont données par les expressions (6.2.28). Notons $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, les matrices de Pauli ; les matrices qui représentent les opérateurs de spin sont données par :

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \quad ; \quad S_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y \quad ; \quad S_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z \quad (10.2.4)$$

Notons $\boldsymbol{\sigma}$ le vecteur ayant pour composantes les matrices de Pauli ; l'opérateur de spin \mathbf{S} s'écrit alors :

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \quad (10.2.5)$$

► Propriétés des matrices de Pauli

À partir de la forme explicite (6.2.29) des matrices de Pauli, on établit aisément leurs propriétés. Notons $\sigma_x = \sigma_1, \sigma_y = \sigma_2, \sigma_z = \sigma_3$ et σ_0 la matrice unité. On obtient :

$$\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}\sigma_0 \quad ; \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (10.2.6)$$

Les produits des matrices entre elles donnent les relations :

$$\sigma_1\sigma_2 = i\sigma_3 \quad ; \quad \sigma_2\sigma_3 = i\sigma_1 \quad ; \quad \sigma_3\sigma_1 = i\sigma_2 \quad (10.2.7)$$

On obtient les relations de commutation suivantes, en utilisant les relations précédentes :

$$[\sigma_1, \sigma_2] = 2i\sigma_3 \quad ; \quad [\sigma_2, \sigma_3] = 2i\sigma_1 \quad ; \quad [\sigma_3, \sigma_1] = 2i\sigma_2 \quad (10.2.8)$$

Les matrices de Pauli et la matrice σ_0 forment un ensemble de quatre matrices linéairement indépendantes. Toute matrice d'ordre deux peut s'écrire sur la base formée par ces quatre matrices.

À titre d'exercice, nous vérifierons l'identité suivante (exercice 10.1) :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \quad (10.2.9)$$

où \mathbf{A} et \mathbf{B} sont deux vecteurs quelconques.

10.2.4 Spineur

Les matrices S_x, S_y, S_z , définies par (10.2.4), sont des matrices de rotation agissant dans l'espace des spineurs. Ainsi les vecteurs $\chi = (\chi_1, \chi_2)$, définis par (10.2.3), sont des spineurs sur lesquels agissent les opérateurs de spin.

Dans la théorie des spineurs du chapitre 9, nous avons considéré des nombres complexes quelconques (χ_1, χ_2) formant des spineurs. Or ces nombres peuvent naturellement être multipliés par une fonction $\phi(\mathbf{r}, t)$ définie en tout point d'un certain domaine de l'espace. On forme ainsi les composantes $(\phi(\mathbf{r}, t)\chi_1, \phi(\mathbf{r}, t)\chi_2)$ d'un spineur $\phi(\mathbf{r}, t)\chi$ défini sur ce domaine ; on dit qu'on a un *champ de spineurs* ou *champ spinoriel*.

Les opérateurs de spin n'agissant que sur les spineurs, on a, par exemple :

$$S_z \phi(\mathbf{r}, t)\chi = \phi(\mathbf{r}, t)S_z\chi \quad (10.2.10)$$

a) Vecteurs propres de S_z

Considérons la base canonique de l'espace des spineurs :

$$\eta_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \eta_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (10.2.11)$$

C'est une base orthonormée et tout spineur $\chi = (\chi_1, \chi_2)$ s'écrit sur cette base : $\chi = \chi_1\eta_1 + \chi_2\eta_2$. En appliquant la matrice S_z au spineur η_1 , on obtient :

$$S_z\eta_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2}\eta_1 \quad (10.2.12a)$$

Le spineur η_1 est un vecteur propre de S_z correspondant à la valeur propre $\hbar/2$. On a de même :

$$S_z\eta_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\eta_2 \quad (10.2.12b)$$

Le spineur η_2 est un vecteur propre de S_z associé à la valeur propre $-\hbar/2$.

b) Valeurs propres de S_x, S_y, S_u

Le calcul des vecteurs propres de S_x et S_y sur la base $\{\eta_1, \eta_2\}$ nous donne les vecteurs respectifs :

$$\begin{aligned}\eta_{x,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 + \eta_2) & ; & & \eta_{x,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 - \eta_2) \\ \eta_{y,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 + i\eta_2) & ; & & \eta_{y,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_1 - i\eta_2)\end{aligned}\quad (10.2.13)$$

Les valeurs propres associées sont respectivement $\pm\hbar/2$. Ces valeurs sont les mêmes que celles de S_z , résultat qui est physiquement satisfaisant. En effet, l'espace étant isotrope, les mesures des composantes du moment magnétique de l'électron, et donc de celles du spin, ne doivent pas dépendre d'une direction particulière.

Considérons à présent une direction quelconque dans l'espace définie par les coordonnées sphériques θ et φ . Soit \mathbf{u} le vecteur unitaire porté par cette direction. Le vecteur moment de spin \vec{S} a pour composante $S_{\mathbf{u}}$ selon cette direction :

$$S_{\mathbf{u}} = \vec{S} \cdot \mathbf{u} = S_x \sin \theta \cos \varphi + S_y \sin \theta \sin \varphi + S_z \cos \theta \quad (10.2.14)$$

Aux composantes de \vec{S} correspondent les matrices S_x, S_y, S_z , d'où la matrice $S_{\mathbf{u}}$ dans la base $\{\eta_1, \eta_2\}$:

$$S_{\mathbf{u}} = S_x \sin \theta \cos \varphi + S_y \sin \theta \sin \varphi + S_z \cos \theta = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{bmatrix} \quad (10.2.15)$$

La matrice $S_{\mathbf{u}}$ représente l'observable correspondante $S_{\mathbf{u}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}$. On obtient également pour valeurs propres de cette matrice : $\pm\hbar/2$, ce qui confirme la remarque précédente à propos de l'isotropie de l'espace.

Déterminons les vecteurs propres de norme unité de $S_{\mathbf{u}}$ sur la base des vecteurs propres de S_z . On obtient :

$$\begin{aligned}\eta_{\mathbf{u},1} &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} \eta_1 + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} \eta_2 \\ \eta_{\mathbf{u},2} &= -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} \eta_1 + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} \eta_2\end{aligned}\quad (10.2.16)$$

c) Autres opérateurs

Définissons l'opérateur \mathbf{S}^2 par :

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (10.2.17)$$

Les matrices S_x, S_y, S_z sont données par (10.2.4) et les matrices de Pauli étant telles que : $\sigma_i^2 = \sigma_0$, on obtient pour expression de la matrice $[\mathbf{S}^2]$ représentant l'observable \mathbf{S}^2 :

$$[\mathbf{S}^2] = \frac{3}{4} \hbar^2 \sigma_0 \quad (10.2.18)$$

Tous les spineurs sont donc des vecteurs propres de \mathbf{S}^2 ; par suite, S_z et \mathbf{S}^2 ont des vecteurs propres communs. On définit également les opérateurs S_+ et S_- par :

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y \quad (10.2.19)$$

Ces opérateurs sont ceux notés J_{\pm} définis au cours de l'étude générale du moment cinétique.

10.2.5 Vecteurs d'état

Au champ de spineurs $\phi(\mathbf{r}, t)\chi$ décrivant l'état d'un électron, on peut faire correspondre un vecteur d'état, selon la notation de Dirac.

À la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r}, t)$ on associe le vecteur d'état $|\phi(t)\rangle$, ainsi qu'on l'a vu au chapitre 3. Ces vecteurs forment l'espace vectoriel \mathcal{E}_r .

a) Base de l'espace des états de spin

À un spineur χ , on associe un *vecteur d'état de spin*, noté $|\chi\rangle$. Ces vecteurs forment un espace vectoriel à deux dimensions, noté \mathcal{E}_s .

Aux vecteurs η_1 et η_2 formant la base canonique de l'espace des spineurs sont associés les vecteurs kets notés $|+\rangle$ et $|-\rangle$ car ils correspondent respectivement aux valeurs propres $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$ de l'opérateur S_z agissant sur les vecteurs de l'espace \mathcal{E}_s . On a donc, pour les vecteurs de base orthonormés :

$$\langle + | - \rangle = 0 \quad ; \quad \langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = 1 \quad ; \quad S_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \quad (10.2.20)$$

b) Espace des états de l'électron

Si l'on considère à présent les propriétés de spin de l'électron, les vecteurs d'état de l'électron vont être des éléments de l'espace produit tensoriel de \mathcal{E}_r par \mathcal{E}_s , soit :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s \quad (10.2.21)$$

Les vecteurs de base de \mathcal{E}_r sont notés $|\mathbf{r}\rangle = |x, y, z\rangle$ et ceux de \mathcal{E}_s sont notés $|\varepsilon\rangle$ où ε est égal à $+$ ou $-$. Les vecteurs de base de l'espace produit tensoriel \mathcal{E} sont alors donnés par les produits tensoriels :

$$|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\varepsilon\rangle \quad (10.2.22)$$

Un vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ de l'espace \mathcal{E} a donc pour réalisation $|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle$, sur la base $\{|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle\}$, l'ensemble de ses composantes données par :

$$\langle \mathbf{r}, \varepsilon | \psi(t) \rangle = \psi_{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) \quad (10.2.23)$$

et qui dépendent de quatre variables : les trois coordonnées continues x, y, z (notées \mathbf{r}) et la variable discrète ε , prenant deux valeurs (notées $+$ et $-$). Pour caractériser l'état d'un électron, on doit donc se donner deux fonctions $\psi_+(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_-(\mathbf{r}, t)$, formant les composantes d'un spineur, telles que :

$$\psi_+(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r}, + | \psi(t) \rangle \quad ; \quad \psi_-(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r}, - | \psi(t) \rangle \quad (10.2.24)$$

c) *Produit tensoriel*

Si $|\psi(t)\rangle$ est un produit tensoriel d'un vecteur $|\varphi(t)\rangle$ de \mathcal{E}_r par un vecteur $|\chi\rangle$ de \mathcal{E}_s , on a : $|\psi(t)\rangle = |\varphi(t)\rangle \otimes |\chi\rangle$. Le vecteur $|\chi\rangle$ est de la forme : $|\chi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$. Les composantes du spineur associé sont alors, par suite de la définition, donnée par (2.1.47), du produit scalaire dans $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$:

$$\begin{aligned}\psi_+(\mathbf{r}, t) &= \langle \mathbf{r}, +|\psi(t)\rangle = \langle \mathbf{r}|\varphi(t)\rangle \langle +|\chi\rangle = \alpha\varphi(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) &= \langle \mathbf{r}, -|\psi(t)\rangle = \langle \mathbf{r}|\varphi(t)\rangle \langle -|\chi\rangle = \beta\varphi(\mathbf{r}, t)\end{aligned}\quad (10.2.25)$$

d) *Tenseur*

De manière générale, les tenseurs $|\psi(t)\rangle$ de \mathcal{E} ne sont pas des produits tensoriels mais des combinaisons linéaires de produits tensoriels, soit :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i \alpha_i (|\varphi_i(t)\rangle \otimes |+\rangle) + \sum_k \beta_k (|\varphi_k(t)\rangle \otimes |-\rangle) \quad (10.2.26)$$

Les composantes du spineur associé sont alors :

$$\begin{aligned}\psi_+(\mathbf{r}, t) &= \langle \mathbf{r}, +|\psi(t)\rangle = \sum_i \alpha_i \varphi_i(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) &= \langle \mathbf{r}, -|\psi(t)\rangle = \sum_k \beta_k \varphi_k(\mathbf{r}, t)\end{aligned}\quad (10.2.27)$$

En général, l'état d'un électron est donc caractérisé par deux fonctions $\psi_+(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_-(\mathbf{r}, t)$ des variables d'espace et de temps. Ces fonctions forment les composantes d'un champ de spineurs.

10.2.6 Vérifications expérimentales

La modélisation de l'état d'un électron par un spineur doit, dans ses conséquences, être vérifiée expérimentalement. Utilisant l'appareil de Stern et Gerlach, nous pouvons en vérifier facilement quelques-unes.

a) *Atomes dans un état de spin déterminé*

Nous pouvons trier les atomes d'argent qui se trouvent dans un état de spin déterminé à l'aide de l'appareil de Stern et Gerlach. Pour cela, perçons un trou dans la plaque P, représentée sur la figure 10.2, à l'endroit A où arrivent les électrons qui se trouvent dans l'état de spin $|+\rangle$. On obtient ainsi un jet d'atomes qui se trouvent tous dans le même état. L'appareil est l'équivalent d'un « polariseur atomique » puisqu'il réalise ce qu'on obtient avec un polariseur classique pour les photons.

Utilisons le jet d'atomes dans l'état $|+\rangle$ pour le faire passer dans le champ magnétique $\vec{\mathcal{B}}_2$ créé par un second électroaimant E_2 , schématisé sur la figure 10.3.

b) Champs magnétiques parallèles

Dans une première expérience, disposons les deux électroaimants dans des positions semblables l'un par rapport à l'autre (figure 10.3). Les champs magnétiques \vec{B}_1 et \vec{B}_2 sont orientés dans la même direction, suivant l'axe Oz .

Puisque l'état dans lequel se trouve chaque atome est l'état propre de l'observable S_z qu'on veut précisément mesurer, le postulat relatif à cette mesure nous indique qu'on trouvera effectivement la valeur propre $\hbar/2$ de cette observable. C'est bien ce qu'on vérifie expérimentalement ; tous les atomes sont déviés en un seul point A' de la deuxième plaque P' .

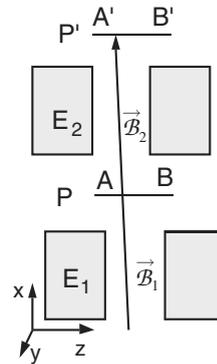


Figure 10.3

c) Champs magnétiques non parallèles

Dans une deuxième expérience, faisons tourner le premier électroaimant E_1 autour de l'axe Ox d'un angle θ . Le champ magnétique \vec{B}_1 fait alors un angle θ avec l'axe Oz . Le second électroaimant E_2 reste en place et le champ \vec{B}_2 reste parallèle à Oz .

L'état de spin des atomes à leur sortie de l'électroaimant E_1 est, selon les formules (10.2.16), en notation de Dirac :

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \\ |\psi_-\rangle &= -\sin \frac{\theta}{2} |+\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |-\rangle \end{aligned} \quad (10.2.28)$$

puisque $\varphi = 0$, la rotation ayant lieu dans le plan yOz . L'état $|\psi_+\rangle$ correspond à la valeur propre $\hbar/2$, alors que l'état $|\psi_-\rangle$ est associé à $-\hbar/2$. Les atomes ayant un spin égal à $\hbar/2$ passent donc par l'orifice A du « polariseur ».

En passant dans le champ \vec{B}_2 , les atomes sont déviés et certains arrivent au point A' , d'autres au point symétrique B' . Lorsque suffisamment d'atomes sont arrivés sur la plaque P' , on constate que les nombres d'atomes arrivés en A' et B' sont respectivement proportionnels à $\cos^2(\theta/2)$ et $\sin^2(\theta/2)$

L'état de spin $|\psi_+\rangle$ étant décomposé sur les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, la probabilité d'obtenir la valeur propre $\hbar/2$ de l'observable S_z est donnée, selon le postulat de décomposition spectrale, par :

$$P(|+\rangle) = |\langle +|\psi_+\rangle|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2} \quad (10.2.29)$$

On a de même, pour la probabilité d'obtenir la valeur propre $-\hbar/2$:

$$P(|-\rangle) = |\langle -|\psi_-\rangle|^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (10.2.30)$$

d) Valeurs moyennes théorique et expérimentale

Calculons la valeur moyenne théorique de S_z pour des états de spin $|\psi_+\rangle$. On obtient :

$$\langle S_z \rangle = \langle \psi_+ | S_z | \psi_+ \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \theta \quad (10.2.31)$$

La valeur moyenne expérimentale se calcule en considérant le nombre d'atomes $\mathcal{N} \cos^2(\theta/2)$ qui arrivent en A' et $\mathcal{N} \sin^2(\theta/2)$, en B' , où \mathcal{N} est le nombre total d'atomes arrivant sur la plaque. Les premiers ont pour mesure de S_z la valeur $\hbar/2$ et les seconds, $-\hbar/2$. La moyenne des résultats expérimentaux est donc :

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2\mathcal{N}} \left(\mathcal{N} \cos^2 \frac{\theta}{2} - \mathcal{N} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) = \frac{\hbar}{2} \cos \theta \quad (10.2.32)$$

La valeur moyenne ainsi obtenue correspond à la composante d'un moment cinétique classique de module $\hbar/2$, sur l'axe Oz . On retrouve ainsi, par le truchement des valeurs moyennes, un lien entre les mécaniques classique et quantique.

e) Coefficient gyromagnétique de spin

Selon la relation (10.2.1), on a :

$$\mathcal{M}_z = -\gamma S_z \quad (10.2.33)$$

où γ est le coefficient gyromagnétique de spin. Le moment magnétique ne prend, sur l'axe Oz , que deux valeurs opposées qui sont les valeurs expérimentales $\mathcal{M}_z = \pm e_0 \hbar / 2 m_e$. D'autre part, on a $S_z = \hbar/2$, d'où la valeur du coefficient gyromagnétique :

$$\gamma = \frac{e_0}{m_e} = \frac{2}{\hbar} \mu_B \quad (10.2.34)$$

Cette valeur est le double de celle du coefficient gyromagnétique orbital. En fait le moment magnétique de l'électron¹, mesuré très précisément, vaut :

$$\mu_e = 9,284\,770 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \quad (10.2.35)$$

soit une différence de 10^{-3} , en valeur relative, par rapport à celle du magnéton de Bohr μ_B .

Si l'on mesure le spin de l'électron en unité \hbar , sa valeur est alors égale à $1/2$; on dit que l'électron est une particule de spin $1/2$.

1. J. HLADIK. *Unités de mesure, étalons et symboles des grandeurs physiques*. Masson (1992).

10.3 SPIN DES PARTICULES QUANTIQUES

10.3.1 Valeurs expérimentales du spin des particules

a) Spin des systèmes de particules

Lorsque des atomes ont des électrons qui se trouvent dans des états de spin différents, on peut penser que le moment magnétique total de spin de l'atome résultera de la somme des moments magnétiques des électrons. Ces moments magnétiques ne pouvant avoir que des « orientations » positives ou négatives, certains atomes auront un moment magnétique nul et il n'apparaîtra aucune déviation dans l'appareil de Stern et Gerlach. C'est précisément le cas pour l'étain et le plomb, dont le moment magnétique est nul.

Par contre, divers éléments atomiques donnent des déviations qui scindent le jet initial d'atomes en $(2j+1)$ faisceaux distincts produisant autant de taches sur la plaque P de l'appareil de Stern et Gerlach, j étant un nombre entier ou demi-entier. On est ainsi amené à considérer que certains atomes possèdent un moment cinétique propre dont la composante S_z prend les différentes valeurs allant de $\hbar j$ à $-\hbar j$, soit en tout $(2j + 1)$ valeurs.

On recense actuellement des particules de spin 0, 1/2, 1, 3/2, ..., jusqu'à des valeurs relativement élevées comme 11/2.

b) Spin des particules matérielles

La plupart des particules matérielles : électrons, protons, neutrons, muons, etc., sont des particules de spin 1/2.

Le moment magnétique du proton est cependant bien inférieur à celui de l'électron puisqu'il vaut : $\mu_p = 1,410\,607 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$.

Bien qu'étant électriquement neutre, le neutron possède un moment magnétique de l'ordre de grandeur de celui du proton : $\mu_n = 0,966\,237 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$. Cela trouve son explication dans le cadre de la théorie des quarks qui sont des particules portant des charges fractionnaires ; chaque proton ainsi que chaque neutron est constitué de trois quarks dont deux sont différents. Dans le cas du neutron, la charge totale des trois quarks est nulle mais leur moment magnétique résultant ne l'est pas.

Des particules élémentaires comme les mésons π et K , par exemple, ont des spins nuls. Le photon a un spin égal à l'unité.

10.3.2 Espace des états de spin

Généralisons à un système de n particules de spin 1/2 les hypothèses et la modélisation faites pour un électron afin de déterminer l'expression du spineur de ce système. Considérons d'abord un ensemble constitué de deux particules.

a) Système formé de deux électrons

Chaque électron est caractérisé par un opérateur de spin, respectivement \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 . Notons S_{1z} et S_{2z} les composantes respectives, selon l'axe Oz , des opérateurs \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 et soit $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$. Notons respectivement $\mathcal{E}^{(s_1)}$ et $\mathcal{E}^{(s_2)}$, avec $s_1 = s_2 = 1/2$, les espaces vectoriels ayant pour base les spineurs propres de S_{1z} et S_{2z} .

Nous avons vu au chapitre 6, partie 5, que les produits tensoriels des vecteurs propres respectifs de S_{1z} et S_{2z} sont des vecteurs propres de la composante S_z du moment cinétique total (S_z est ici l'opérateur noté $J_z^{(j_1 j_2)}$ dans la formule (6.5.7)).

Dans le cas présent, les vecteurs propres de S_{1z} et S_{2z} sont des spineurs d'ordre un. Les produits tensoriels de ces spineurs nous donnent des spineurs d'ordre deux qui sont des tenseurs symétriques définis au paragraphe 9.4.4. Ces tenseurs forment une base orthonormée d'un espace produit tensoriel $\mathcal{E}^{(s_1)} \otimes \mathcal{E}^{(s_2)}$ de dimension quatre ; c'est l'espace des spineurs d'ordre deux qui modélisent les états de spin du système.

b) Système formé de n électrons

Pour un ensemble formé de n particules de spin $1/2$, on dit que le spin total S du système est égal à $n/2$, ce qui correspond à la plus grande valeur de la somme des spins de chaque particule dirigés selon un même axe.

La généralisation des propriétés décrites ci-dessus pour deux particules conduit à former un spineur symétrique d'ordre $n = 2S$ pour représenter l'état de spin du système. Ces spineurs appartiennent à un espace vectoriel $\mathcal{E}^{(S)}$, avec $S = n/2$, cet espace étant obtenu en effectuant n fois le produit tensoriel des espaces $\mathcal{E}^{(1/2)}$.

Les vecteurs propres de l'opérateur S_z sont des spineurs d'ordre n , notés η_{S, m_S} , tels que :

$$S_z \eta_{S, m_S} = m_S \hbar \eta_{S, m_S} \quad (10.3.1)$$

Ces vecteurs sont communs avec ceux de \mathbf{S}^2 pour lequel on a :

$$\mathbf{S}^2 \eta_{S, m_S} = \hbar^2 S(S+1) \eta_{S, m_S} \quad (10.3.2)$$

Le nombre m_S prend toutes les valeurs successives $S, S-1, \dots, -S$, soit $(2S+1)$ valeurs ; m_S est appelé *variable de spin*.

c) Particule de spin s

Les propriétés de spin d'un système de n particules de spins $1/2$, dirigés de telle sorte que le spin total du système soit égal à $S = n/2$, sont identiques à celles d'une particule de spin s puisque ce sont en fait des propriétés vis-à-vis des rotations du système de coordonnées. Par suite, l'état de spin d'une particule de spin s est également décrit par un spineur symétrique d'ordre $n = 2s$.

d) Espace des états en notation de Dirac

À tout spineur η_{S, m_S} , on associe un vecteur d'état de spin qu'on note $|sm_S\rangle$. Ces vecteurs forment une base de l'espace vectoriel \mathcal{E}_s des états de spin.

L'espace des états \mathcal{E} d'une particule est alors le produit tensoriel des espaces vectoriels \mathcal{E}_r et \mathcal{E}_s :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s \quad (10.3.3)$$

Les opérateurs de spin agissent uniquement dans l'espace \mathcal{E}_s des états de spin. En conséquence, toute observable de spin commute avec toute observable orbitale.

10.3.3 Moment cinétique total

a) Particule douée de spin

Le moment cinétique total d'une particule est la somme de son moment orbital \mathbf{L} et de son spin \mathbf{S} . Ces opérateurs commutent entre eux, soit :

$$[\mathbf{L}, \mathbf{S}] = 0 \quad (10.3.4)$$

Le moment cinétique total est noté \mathbf{J} , soit :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (10.3.5)$$

Les valeurs des nombres quantiques associés à \mathbf{J} sont données par la règle générale d'addition des moments cinétiques, vue au chapitre 6. Pour des valeurs l et s données, le moment total \mathbf{J} est caractérisé par les valeurs, notées j :

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s| \quad (10.3.6)$$

Dans le cas, par exemple, de l'électron, le nombre quantique j peut prendre les valeurs : $j = l \pm 1/2$; lorsque $l = 0$, j ne prend que la valeur $1/2$.

La décomposition de Clebsch-Gordan de l'espace de représentation $\mathcal{E}^{(l)} \otimes \mathcal{E}^{(s)}$ de $\text{SO}(3)$ est donnée par :

$$\mathcal{E}^{(l)} \otimes \mathcal{E}^{(s)} = \mathcal{E}^{(l+s)} \oplus \mathcal{E}^{(l+s-1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{E}^{|l-s|}$$

b) Système de particules

L'opérateur de moment cinétique total \mathbf{J}_T d'un système de particules est égal à la somme des opérateurs \mathbf{J}_i relatifs à chacune d'elles. Si l'on note \mathbf{L}_T la somme des moments orbitaux et \mathbf{S}_T la somme des moments de spin, on a :

$$\mathbf{J}_T = \sum_i \mathbf{J}_i = \mathbf{L}_T + \mathbf{S}_T \quad (10.3.7)$$

Les opérateurs \mathbf{L}_T et \mathbf{S}_T sont appelés respectivement moment orbital total et spin total. Les valeurs qui caractérisent \mathbf{J} sont également données par la règle d'addition des moments.

Les opérateurs de moment cinétique total, qu'il s'agisse d'une ou de plusieurs particules, vérifient les mêmes relations de commutation que les opérateurs infinitésimaux de rotation puisqu'ils sont formés simplement par addition de moments cinétiques.

10.3.4 Composition de deux spins

Considérons, à titre d'exemple, un système formé de deux particules ayant chacune un spin $1/2$. Notons \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 les moments cinétiques de spin respectifs des particules 1 et 2. Connaissant une base de l'espace des états formée de vecteurs propres communs à $\mathbf{S}_1^2, S_{1z}, \mathbf{S}_2^2, S_{2z}$, cherchons une nouvelle base constituée des vecteurs propres communs à \mathbf{S}^2 et S_z , avec :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (10.3.8)$$

Notons $|s_1 m_{s_1}\rangle$ et $|s_2 m_{s_2}\rangle$ les vecteurs de base respectifs des espaces $\mathcal{E}^{(s_1)}$ et $\mathcal{E}^{(s_2)}$ des états de spin individuels. L'espace des états de spin du système de deux particules est l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}^{(s_1 s_2)} = \mathcal{E}^{(s_1)} \otimes \mathcal{E}^{(s_2)}$ dont les vecteurs de base sont notés :

$$|s_1 m_{s_1} s_2 m_{s_2}\rangle = |s_1 m_{s_1}\rangle \otimes |s_2 m_{s_2}\rangle \quad (10.3.9)$$

Puisqu'on a $s_1 = s_2 = 1/2$, les seules valeurs possibles de m_{s_1} et m_{s_2} sont égales à $\pm 1/2$. Pour noter les états $|s_1 m_{s_1} s_2 m_{s_2}\rangle$ on peut supprimer les valeurs de s_1 et s_2 qui sont identiques et ne garder que les signes respectifs de m_{s_1} et m_{s_2} ; on obtient quatre vecteurs :

$$|++\rangle ; |+-\rangle ; |-+\rangle ; |--\rangle \quad (10.3.10)$$

Ces vecteurs forment une base orthonormée de l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}^{(s_1 s_2)}$.

a) Décomposition de l'espace produit tensoriel

Notons, d'autre part, $|S, M\rangle$ les vecteurs propres communs à \mathbf{S}^2 et S_z et cherchons l'expression de ces vecteurs sur la base (10.3.10).

Les vecteurs $|S, M\rangle$ sont des combinaisons linéaires des vecteurs de base (10.3.10). Bien que, selon la notation (6.5.17), il conviendrait de les noter $|s_1 s_2 S M\rangle$ pour rappeler qu'ils appartiennent à l'espace $\mathcal{E}^{(s_1 s_2)}$, nous omettrons s_1 et s_2 puisque ces valeurs sont fixées et égales à $1/2$.

Rappelons que le produit direct de deux sous-espaces de représentation de $SO(3)$ se décompose sous la forme (6.5.15). Pour $s_1 = s_2 = 1/2$, cette décomposition donne la somme directe :

$$\mathcal{E}^{(1/2, 1/2)} = \mathcal{E}^{(1/2)} \otimes \mathcal{E}^{(1/2)} = \mathcal{E}^{(1)} \oplus \mathcal{E}^{(0)} \quad (10.3.11)$$

L'espace $\mathcal{E}^{(s_1 s_2)}$ se décompose en deux sous-espaces $\mathcal{E}^{(1)}$ et $\mathcal{E}^{(0)}$ correspondant respectivement à $S = 1$ et $S = 0$. Pour $S = 1$, on a $M = -1, 0, 1$ et pour $S = 0, M = 0$. Les vecteurs $|S, M\rangle$ cherchés s'écrivent donc sous la forme :

$$\begin{aligned} \text{Sous-espace } \mathcal{E}^{(1)} : & |1, 1\rangle; |1, 0\rangle; |1, -1\rangle \\ \text{Sous-espace } \mathcal{E}^{(0)} : & |0, 0\rangle \end{aligned} \quad (10.3.12)$$

b) Sous-espace $\mathcal{E}^{(1)}$

Le vecteur $|++\rangle$ est l'unique vecteur de $\mathcal{E}^{(s_1, s_2)}$ qui soit vecteur propre de S_z associé à $M = 1$. Puisque \mathbf{S}^2 et S_z commutent et que la valeur $M = 1$ n'est pas dégénérée, le vecteur $|++\rangle$ est également vecteur propre de \mathbf{S}^2 . On peut donc choisir la constante de phase du vecteur de sorte que :

$$|++\rangle = |1, 1\rangle \quad (10.3.13)$$

Utilisons alors les propriétés générales des moments cinétiques pour calculer les autres vecteurs de base de $\mathcal{E}^{(1)}$. Appliquons, pour cela, l'opérateur $S_- = S_x - iS_y$ au vecteur $|1, 1\rangle$. Selon la formule (6.2.23), on a :

$$S_-|S, M\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - M(M-1)} |S, M-1\rangle \quad (10.3.14)$$

d'où :

$$S_-|1, 1\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, 0\rangle \quad (10.3.15)$$

Selon la définition (10.3.8) du spin total, on a :

$$S_- = S_{1-} + S_{2-} \quad (10.3.16)$$

avec $S_{1-} = S_{1x} - iS_{1y}$; $S_{2-} = S_{2x} - iS_{2y}$. La relation (10.3.15) donne alors :

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} (S_{1-} + S_{2-}) |++\rangle \quad (10.3.17)$$

La formule générale (6.2.23) s'applique de nouveau aux opérateurs S_{1-} et S_{2-} qui agissent sur les vecteurs des sous-espaces $\mathcal{E}^{(s_1)}$ et $\mathcal{E}^{(s_2)}$. On obtient :

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} (\hbar | - + \rangle + \hbar | + - \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (| - + \rangle + | + - \rangle) \quad (10.3.18)$$

Utilisons de nouveau la formule (10.3.14) en appliquant S_- au vecteur $|1, 0\rangle$; il vient :

$$S_-|1, 0\rangle = \hbar \sqrt{2} |1, -1\rangle \quad (10.3.19)$$

Substituons dans (10.3.19) l'expression du vecteur $|1, 0\rangle$ donnée par (10.3.18) ainsi que celle de l'opérateur S_- donnée par (10.3.16) ; on obtient :

$$|1, -1\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{2}} (S_{1-} + S_{2-}) |1, 0\rangle = | -- \rangle \quad (10.3.20)$$

Puisque les vecteurs $|S, M\rangle$ ont été déduits les uns des autres, le choix de la constante de phase effectué dans (10.3.13) est respecté pour ces trois vecteurs.

c) Sous-espace $\mathcal{E}^{(0)}$

Les vecteurs de $\mathcal{E}^{(0)}$ seront linéairement indépendants de ceux de $\mathcal{E}^{(1)}$ s'ils sont orthogonaux à ces derniers. Puisque les vecteurs $|1, 1\rangle = |++\rangle$ et $|1, -1\rangle = |--\rangle$ sont des vecteurs orthogonaux à $|0, 0\rangle$, ce dernier ne peut être qu'une combinaison linéaire des vecteurs $|+-\rangle$ et $| - + \rangle$, soit :

$$|0, 0\rangle = \lambda_1 |+-\rangle + \lambda_2 | - + \rangle \quad (10.3.21)$$

Écrivons que son produit scalaire avec le vecteur $|1, 0\rangle$ doit être nul :

$$\langle 1, 0 | 0, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\lambda_1 + \lambda_2) = 0 \quad (10.3.22)$$

Choisissons un vecteur $|0, 0\rangle$ normé ; les coefficients λ_1 et λ_2 vérifient alors la relation :

$$\langle 0, 0 | 0, 0 \rangle = |\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 = 1 \quad (10.3.23)$$

Des relations (10.3.22) et (10.3.23), nous obtenons :

$$\lambda_1 = -\lambda_2 = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2}} \quad (10.3.24)$$

Le facteur de phase étant arbitraire, choisissons $\alpha = 0$, d'où :

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle) \quad (10.3.25)$$

10.4 ÉQUATION DE PAULI

10.4.1 Équation de Schrödinger : particule dans un champ magnétique

Déterminons l'équation de Schrödinger d'une particule de charge q placée dans un champ magnétique extérieur et soumise à l'action simultanée d'un potentiel scalaire $\mathcal{V}(\mathbf{r}, t)$. Si $\vec{\mathcal{A}}$ est le potentiel vecteur du champ magnétique au point où se trouve cette particule et $\mathcal{U} = q\mathcal{V}$ son énergie potentielle d'interaction électrique, son hamiltonien classique, dont le calcul est donné à titre d'exercice, s'écrit (voir exercice 10.4) :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}[\mathbf{p} - q\vec{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, t)]^2 + q\mathcal{V}(\mathbf{r}, t) \quad (10.4.1)$$

Si la particule est dépourvue de spin, le passage à la mécanique quantique s'effectue comme à l'ordinaire en remplaçant l'impulsion \mathbf{p} par l'opérateur \mathbf{P} et le vecteur $\vec{\mathcal{A}}$ par l'opérateur \mathbf{A} ayant pour composantes A_x, A_y, A_z , grandeurs identiques aux composantes de $\vec{\mathcal{A}}$. On obtient ainsi l'opérateur hamiltonien :

$$H = \frac{1}{2m}[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + qV(\mathbf{R}, t) \quad (10.4.2)$$

a) Changement de jauge

Pour un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t)$ et un champ magnétique $\vec{\mathcal{B}}(\mathbf{r}, t)$ donnés, les potentiels $\mathcal{V}(\mathbf{r}, t)$ et $\vec{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, t)$ ne sont pas déterminés de façon unique. Tous les potentiels scalaires $\mathcal{V}'(\mathbf{r}, t)$ et les potentiels vecteurs $\vec{\mathcal{A}}'(\mathbf{r}, t)$ qui obéissent aux relations :

$$\mathcal{V}'(\mathbf{r}, t) = \mathcal{V}(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad ; \quad \vec{\mathcal{A}}'(\mathbf{r}, t) = \vec{\mathcal{A}}(\mathbf{r}, t) + \nabla f(\mathbf{r}, t) \quad (10.4.3)$$

où $f(\mathbf{r}, t)$ est une fonction arbitraire de \mathbf{r} et t , peuvent décrire ce même champ électromagnétique. Lorsqu'on décrit un champ électromagnétique en choisissant un ensemble particulier de potentiels, on dit qu'on effectue un *choix de jauge*. Lorsqu'on passe d'un choix de potentiels à un autre, on dit qu'on effectue un *changement de jauge*.

b) Invariance de jauge

Étant donné l'arbitraire du choix des potentiels, on peut se demander si les résultats obtenus en mécanique quantique sont indépendants du choix de jauge. Nous allons voir que les résultats *physiques* ne sont pas modifiés lorsqu'on effectue un changement de jauge.

Pour le montrer, limitons-nous à la réalisation- \mathbf{r} et considérons l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (10.4.4)$$

où H est l'hamiltonien (10.4.2) correspondant aux potentiels \mathbf{A} et V . Effectuons un changement de jauge donnant les potentiels \mathbf{A}' et V' correspondant à (10.4.3); ces derniers conduisent à une autre équation de Schrödinger :

$$H'\psi' = i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} \quad (10.4.5)$$

Montrons que les fonctions ψ et ψ' ne diffèrent que par un facteur de phase. Écrivons $\psi'(\mathbf{r}, t)$ sous la forme :

$$\psi'(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t) \exp\left(\frac{iq}{\hbar} f(\mathbf{r}, t)\right) \quad (10.4.6)$$

et insérons cette expression de $\psi'(\mathbf{r}, t)$ dans l'équation (10.4.5), soit :

$$\left(\frac{1}{2m} (\mathbf{P} - q\mathbf{A} - q\nabla f)^2 + qV - q\frac{\partial f}{\partial t}\right) \psi e^{iqf/\hbar} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi e^{iqf/\hbar} \quad (10.4.7)$$

Le développement des dérivées partielles permet de mettre en facteur le terme $e^{iqf/\hbar}$ et de montrer que $\psi(\mathbf{r}, t)$ vérifie l'équation de Schrödinger (10.4.4). Ainsi les deux expressions ψ' et ψ ne diffèrent que par un facteur de phase $e^{iqf/\hbar}$ ce qui n'affecte pas les résultats physiques.

La probabilité de présence ainsi que les éléments matriciels des observables sont donc invariants lors d'un changement de jauge et il en est de même pour le courant de probabilité. On dira que la mécanique quantique possède la propriété *d'invariance de jauge*.

10.4.2 Particule dotée de spin

Lorsque la particule considérée possède un spin, il apparaît une interaction supplémentaire entre la particule et le champ magnétique, interaction qui ne figure pas dans

l'hamiltonien classique. Considérons le cas de l'électron ; nous avons vu que son moment magnétique de spin est donné, en terme d'opérateur, par :

$$\mathbf{M} = -\gamma\mathbf{S} = -\mu_B\boldsymbol{\sigma} \quad (10.4.8)$$

L'énergie d'interaction du moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ dans un champ magnétique $\vec{\mathcal{B}}$ est égale à $-\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{\mathcal{B}}$; il lui correspond l'opérateur $\mu_B\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$. De la sorte, l'hamiltonien d'un électron plongé dans un champ magnétique conduit à l'équation aux valeurs propres :

$$\left\{ \frac{1}{2m}[\mathbf{P} + e_0\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + \mu_B\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - e_0V(\mathbf{R}, t) \right\} |\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (10.4.9)$$

C'est la généralisation de l'équation de Schrödinger pour un électron soumis à un champ magnétique extérieur ; cette équation est appelée *équation de Pauli*.

Puisque l'opérateur $\boldsymbol{\sigma}$ a pour composantes les matrices de Pauli, le vecteur d'état $|\psi\rangle$ est un spineur de l'espace $\mathcal{E} = \mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$ défini par (10.3.3). En réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$, ce vecteur s'écrit sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix} \quad (10.4.10)$$

Remplaçant l'opérateur $\boldsymbol{\sigma}$ par les matrices de Pauli d'ordre deux, l'équation (10.4.9) devient, après développement des produits matriciels, un système de deux équations aux dérivées partielles couplées pour les composantes $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ du spineur $\psi(\mathbf{r}, t)$.

10.4.3 Linéarisation de l'équation de Schrödinger

Dans sa théorie de l'électron relativiste, Dirac a introduit un nouveau postulat qui est celui de la linéarisation de l'équation d'onde dans laquelle toutes les dérivées partielles, par rapport aux variables d'espace et de temps, doivent être du *premier ordre*. Ce postulat a ensuite été utilisé en théorie non relativiste et il permet d'obtenir une nouvelle équation dans laquelle l'énergie d'interaction d'un champ magnétique avec le spin de la particule s'introduit automatiquement. Nous reprenons cette théorie d'après l'article de J. M. Lévy-Leblond ².

a) Particule libre

Considérons une particule libre de masse m et d'énergie E , et cherchons une équation d'onde du premier ordre de la forme générale :

$$(AE + \mathbf{B} \cdot \mathbf{P} + C)\psi = 0 \quad (10.4.11)$$

où A, \mathbf{B}, C sont des opérateurs linéaires à déterminer ; $E = i\hbar \partial/\partial t$; \mathbf{B} est un vecteur à trois composantes $B_i, i = 1, 2, 3$; \mathbf{P} est l'opérateur impulsion.

2. J. M. LÉVY-LEBLOND. *Comm. Math. Phys.* **6**, 286 (1967).

Or l'équation de Schrödinger est du second ordre puisque l'opérateur \mathbf{P}^2 y figure. Par suite, si l'on suppose que l'équation de Schrödinger est une conséquence de l'équation (10.4.11), il faut alors trouver une autre équation de la même forme, soit :

$$(A'E + \mathbf{B}' \cdot \mathbf{P} + C')\psi = 0 \quad (10.4.12)$$

telle qu'en multipliant entre eux les opérateurs qui figurent dans ces équations du premier ordre, on obtienne l'équation de Schrödinger. On doit donc avoir :

$$\frac{1}{2m}(A'E + \mathbf{B}' \cdot \mathbf{P} + C')(AE + \mathbf{B} \cdot \mathbf{P} + C)\psi = \left(E - \frac{\mathbf{P}^2}{2m}\right)\psi \quad (10.4.13)$$

L'introduction du facteur $1/2m$ sert seulement à simplifier les notations. Pour obtenir les opérateurs inconnus, développons l'équation (10.4.13) et identifions les termes de gauche à ceux de droite ; il vient :

$$\begin{aligned} A'A = 0 \quad ; \quad A'B_i + B'_iA = 0 \quad ; \quad A'C + C'A = 2m \\ B'_iB_j + B'_jB_i = -2\delta_{ij} \quad ; \quad C'B_i + B'_iC = 0 \quad ; \quad C'C = 0 \end{aligned} \quad (10.4.14)$$

avec $i, j = 1, 2, 3$. Introduisons les opérateurs suivants :

$$\begin{aligned} B_4 = i[A + (1/2m)C] \quad ; \quad B'_4 = i[A' + (1/2m)C'] \\ B_5 = [A - (1/2m)C] \quad ; \quad B'_5 = [A' - (1/2m)C'] \end{aligned} \quad (10.4.15)$$

Les relations (10.4.14) s'écrivent alors sous la forme :

$$B'_iB_k + B'_kB_i = -2\delta_{ik} \quad ; \quad i, k = 1 \text{ à } 5 \quad (10.4.16)$$

Introduisons une matrice M , supposée non singulière, telle que :

$$B_i = M\gamma_i \quad ; \quad B'_i = -\gamma_i M^{-1} \quad ; \quad i = 1 \text{ à } 4 \quad ; \quad B_5 = -iM \quad ; \quad B'_5 = -iM^{-1} \quad (10.4.17)$$

où les γ_i sont des matrices inconnues à déterminer. Les relations (10.4.16) deviennent ainsi :

$$\gamma_i\gamma_k + \gamma_k\gamma_i = 2\delta_{ik} \quad ; \quad i, k = 1 \text{ à } 4 \quad (10.4.18)$$

On note que les relations d'anticommutation (10.4.16) sont automatiquement vérifiées lorsque $i = 5$, et/ou $k = 5$. Remarquons que les relations (10.4.18) définissent une *algèbre de Clifford*³ des éléments γ_k .

Ces relations donnent : $\gamma_k^2 = \mathbb{1}$; les valeurs propres de γ_k sont donc égales à ± 1 . D'autre part, les traces des matrices γ_k sont nulles, car on a :

$$\gamma_i\gamma_k = -\gamma_k\gamma_i, \quad ; \quad \text{Tr } \gamma_i = -\text{Tr } \gamma_k\gamma_i\gamma_k = -\text{Tr } \gamma_i \quad (10.4.19)$$

On a donc $\text{Tr } \gamma_i = 0$. Comme la trace d'une matrice est égale à la somme de ses valeurs propres, le nombre de valeurs positives +1 est égal au nombre de valeurs négatives -1. En conséquence, les matrices doivent être d'ordre pair. L'ordre deux est à exclure car les matrices 2×2 forment un espace vectoriel de dimension quatre et il n'est possible de trouver que trois matrices qui anticommulent, plus la matrice unité, pour former une base, alors que les γ_k doivent être au nombre de quatre.

3. J. HLADIK. *Les spineurs en physique*. Masson (1996).

Cherchons donc des matrices hermitiennes d'ordre quatre qui vérifient (10.4.18). Connaissant les matrices σ_i de Pauli, on peut chercher des matrices formées à partir de ces dernières, d'où :

$$\gamma_i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad i = 1, 2, 3 \quad ; \quad \gamma_4 = \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix} \quad (10.4.20)$$

où $\mathbb{1}$ représente la matrice unité d'ordre deux et 0 la matrice nulle d'ordre deux. Choisissons la matrice M telle que :

$$M = \begin{bmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ \mathbb{1} & 0 \end{bmatrix} \quad (10.4.21)$$

on en déduit les matrices initiales A , B_k et C . On obtient finalement l'équation suivante :

$$\left\{ -i \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \mathbb{1} & 0 \end{bmatrix} E + \begin{bmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{bmatrix} \cdot \mathbf{P} + 2mi \begin{bmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \right\} \psi = 0 \quad (10.4.22)$$

On a des matrices d'ordre quatre, formées de sous-matrices d'ordre deux, et ψ est un vecteur à quatre composantes. Utilisons les notations suivantes :

$$\psi = \begin{bmatrix} \zeta \\ \chi \end{bmatrix} \quad ; \quad \zeta = \begin{bmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \end{bmatrix} \quad ; \quad \chi = \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{bmatrix} \quad (10.4.23)$$

Les matrices qui figurent dans l'équation (10.4.22) donnent alors deux équations couplées pour les spineurs ζ et χ :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P} \zeta + 2mi \mathbb{1} \chi = 0 \quad ; \quad \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P} \chi - iE \mathbb{1} \zeta = 0 \quad (10.4.24)$$

b) Particule dans un champ magnétique extérieur

Lorsque la particule est soumise à l'action d'un champ magnétique, on postule les mêmes règles de correspondance que celles déjà utilisées pour l'équation de Schrödinger, à savoir :

$$\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{P} - q\mathbf{A} \quad ; \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - qV \quad (10.4.25)$$

Avec ces correspondances, les équations (10.4.24) de la particule libre deviennent :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \zeta + 2mi \mathbb{1} \chi = 0 \quad (10.4.26)$$

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \chi - i(E - qV) \mathbb{1} \zeta = 0 \quad (10.4.27)$$

c) Équation de Pauli

Nous allons voir qu'on retrouve l'équation de Pauli à partir des équations (10.4.26) et (10.4.27). De l'équation (10.4.26) nous obtenons : $\chi = -(1/2mi) \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \zeta$. Reportons cette expression de χ dans l'équation (10.4.27) ; il vient :

$$(E - qV) \zeta - \frac{1}{2m} [\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A})]^2 \zeta = 0 \quad (10.4.28)$$

Utilisons à présent l'identité suivante (exercice 10.7) :

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \times (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) = i\hbar q(\nabla \times \mathbf{A}) = i\hbar q \mathbf{rot} \mathbf{A} \quad (10.4.29)$$

ainsi que la formule : $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{C})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D}) = \mathbf{C} \cdot \mathbf{D} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D})$ (exercice 10.1) dans laquelle on pose : $\mathbf{C} = \mathbf{D} = \mathbf{P} - q\mathbf{A}$. L'équation (10.4.28) s'écrit alors :

$$\left\{ E - qV - \frac{1}{2m}(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 + \frac{\hbar q}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) \right\} \zeta = 0 \quad (10.4.30)$$

Puisque $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, l'équation (10.4.30) devient :

$$\left\{ E - qV - \frac{1}{2m}(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 + \frac{q\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right\} \zeta = 0 \quad (10.4.31)$$

C'est précisément l'équation de Pauli, donnée par (10.4.9) dans le cas de l'électron. Le terme $-(q\hbar/2m)\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ est l'énergie d'interaction du champ magnétique avec le spin de la particule. L'équation (10.4.31) nous donne donc la valeur du moment magnétique propre de la particule ; pour un électron, on en déduit : $\|\vec{\mathcal{M}}\| = e_0\hbar/2m_e$.

Ainsi une théorie *non relativiste* permet de prédire la valeur correcte du moment magnétique intrinsèque des particules de spin 1/2. L'existence du spin est ainsi liée aux lois fondamentales de l'électrodynamique et sa mise en évidence apparaît comme une conséquence de la linéarisation de l'équation d'onde.

EXERCICES

Exercice 10.1. Identité vectorielle

▮ Démontrer l'identité : $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$ où \mathbf{A} et \mathbf{B} sont des vecteurs quelconques.

Solution.

Notons respectivement A_i et B_j , $i, j = 1, 2, 3$, les composantes des vecteurs \mathbf{A} et \mathbf{B} . On a :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \left(\sum_{i=1}^3 \sigma_i A_i \right) \left(\sum_{j=1}^3 \sigma_j B_j \right) \quad (1)$$

Utilisons les propriétés des matrices de Pauli (voir exercice 9.5) : $\sigma_i \sigma_j = i \sum_k \varepsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \sigma_0$, d'où :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \sum_{ij} A_i B_j \left(i \sum_k \varepsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \sigma_0 \right) \quad (2)$$

Le terme :

$$\sum_{ij} A_i B_j \delta_{ij} = \sum_i A_i B_i = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \quad (3)$$

est l'expression du produit scalaire $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$. Quant aux termes $\sum_{ij} \varepsilon_{ijk} A_i B_j$, ils forment les composantes $(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_k$, $k = 1, 2, 3$, du produit vectoriel $(\mathbf{A} \times \mathbf{B})$, d'où :

$$i \sum_k (\mathbf{A} \times \mathbf{B})_k \sigma_k = i \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \quad (4)$$

La somme des résultats (3) et (4) correspond à la relation demandée.

Exercice 10.2. Vecteurs propres des opérateurs de spin

Soient $\boldsymbol{\eta}_1$ et $\boldsymbol{\eta}_2$ les spineurs (10.2.11) formant la base canonique de l'espace des spineurs.

1. Calculer les expressions des spineurs propres de S_x et S_y sur la base canonique.
2. En utilisant les propriétés générales des opérateurs de moment cinétique, écrire l'action de $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, ainsi que de S_x et S_y , sur les vecteurs d'état $|+\rangle$ et $|-\rangle$, où $|\pm\rangle = |s, \pm s\rangle = |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$.
3. En déduire les expressions des états propres de S_x et S_y sur la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des vecteurs d'état.

Solution.

1. Cherchons les spineurs propres de S_x sous la forme : $\boldsymbol{\chi} = \boldsymbol{\eta}_1 + \alpha \boldsymbol{\eta}_2$, d'où :

$$S_x \boldsymbol{\chi} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \alpha \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right) = \lambda \left(\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \alpha \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right) \quad (1)$$

En développant les produits matriciels et identifiant entre eux les éléments matriciels des deux termes de l'égalité (1), il vient :

$$\frac{\hbar}{2} \alpha = \lambda \quad ; \quad \frac{\hbar}{2} = \lambda \alpha \quad (2)$$

Les valeurs propres sont égales à : $\lambda = \pm \hbar/2$, et $\alpha = \pm 1$, d'où les spineurs propres de S_x sur la base naturelle, après normalisation :

$$\boldsymbol{\eta}_x^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\eta}_1 \pm \boldsymbol{\eta}_2) \quad (3)$$

Un calcul analogue avec la matrice représentant l'opérateur S_y donne :

$$\boldsymbol{\eta}_y^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\eta}_1 \pm i \boldsymbol{\eta}_2) \quad (4)$$

2. Les propriétés du moment cinétique sur les vecteurs de la base $|j, m_j\rangle$ des représentations de $SO(3)$ sont, selon (6.2.17) et (6.2.18) :

$$J_{\pm} |j, \pm j\rangle = 0 \quad (5)$$

Pour $j = 1/2$, on a donc : $S_{\pm}|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = 0$. En utilisant la notation des vecteurs de base, avec $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = |\pm\rangle$, on obtient :

$$S_{\pm}|\pm\rangle = (S_x \pm iS_y)|\pm\rangle = 0 \quad ; \quad S_-|+\rangle = \hbar|-\rangle \quad ; \quad S_+|-\rangle = \hbar|+\rangle \quad (6)$$

En combinant les relations (6), on obtient :

$$S_x|\pm\rangle = \frac{\hbar}{2}|\mp\rangle \quad ; \quad S_y|\pm\rangle = \pm i\frac{\hbar}{2}|\mp\rangle \quad (7)$$

3. En cherchant les vecteurs propres sous la forme : $|\psi\rangle = |+\rangle + \alpha|-\rangle$, on déduit des relations (7) :

$$\begin{aligned} S_x(|+\rangle + \alpha|-\rangle) &= \frac{\hbar}{2}(|-\rangle + \alpha|+\rangle) = \lambda(|+\rangle + \alpha|-\rangle) \\ S_y(|+\rangle + \alpha|-\rangle) &= i\frac{\hbar}{2}(|-\rangle - \alpha|+\rangle) = \lambda(|+\rangle + \alpha|-\rangle) \end{aligned} \quad (8)$$

En identifiant les coefficients des vecteurs $|+\rangle$ et $|-\rangle$ dans la relation (8), on obtient évidemment les mêmes relations que (2) et les vecteurs propres de S_x et S_y s'écrivent, sur la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$|\psi\rangle_x^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm |-\rangle) \quad ; \quad |\psi\rangle_y^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm i|-\rangle) \quad (9)$$

On retrouve les expressions (3) et (4) associées aux vecteurs d'état.

Exercice 10.3. Lagrangien d'une particule dans un champ électro-magnétique

Rappelons que dans un champ électromagnétique, une particule de charge q est soumise à la force de Lorentz : $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, \mathbf{v} étant la vitesse de la particule ; \mathbf{E} et \mathbf{B} , les champs électrique et magnétique. La loi de Newton donne l'équation du mouvement de cette particule, soit :

$$m \ddot{\mathbf{r}} = q[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \quad (1)$$

Soient respectivement $V(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ le potentiel électrique et le potentiel vecteur du champ électromagnétique. On se propose de montrer que le lagrangien suivant :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = \frac{1}{2}m \dot{\mathbf{r}}^2 - qV(\mathbf{r}, t) + q \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

permet de retrouver l'équation (1) du mouvement à partir des équations de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0 \quad (3)$$

où q_i représente une coordonnée généralisée et \dot{q}_i sa dérivée par rapport au temps.

1. En utilisant les coordonnées cartésiennes, écrire les équations de Lagrange avec le lagrangien (2).

2. Écrire l'expression de la dérivée totale par rapport au temps des composantes du potentiel vecteur \mathbf{A} .

3. Transformer les équations de Lagrange en utilisant les relations :

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \partial \mathbf{A} / \partial t \quad ; \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4)$$

Comparer ces équations avec les projections de l'équation (1) du mouvement sur les axes cartésiens.

Solution.

1. La fonction de Lagrange (2) s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - qV + q(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) \quad (5)$$

Écrivons l'équation de Lagrange pour la coordonnée x , les autres équations, pour y et z , étant analogues. Il vient :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + qA_x \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = -q \frac{\partial V}{\partial x} + q \left(\dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z} \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \quad (6)$$

L'équation de Lagrange pour la coordonnée x s'écrit ainsi :

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x} + qA_x) + q \frac{\partial V}{\partial x} - q \left(\dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z} \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) = 0 \quad (7)$$

2. La composante $A_x(\mathbf{r}, t)$ a pour dérivée totale par rapport au temps :

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial A_x}{\partial z} \quad (8)$$

L'équation (7) devient, compte tenu de (8) :

$$m\ddot{x} = q \left\{ -\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{y} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - \dot{z} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right\} \quad (9)$$

3. La composante du champ \mathbf{E} , selon l'axe Ox , est :

$$E_x = -\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} \quad (10)$$

et les composantes B_z et B_y du champ \mathbf{B} sont données par :

$$B_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \quad ; \quad B_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \quad (11)$$

En reportant ces expressions des composantes dans l'équation (9), il vient :

$$m\ddot{x} = q(E_x + \dot{y}B_z - \dot{z}B_y) \quad (12)$$

En comparant l'équation (12) avec la projection de l'équation de Newton (1), sur l'axe Ox , on voit que ces expressions sont identiques. On obtient des résultats analogues pour les projections sur les axes Oy et Oz . L'équation du mouvement (1) est donc équivalente aux équations de Lagrange lorsqu'on choisit pour lagrangien celui de l'équation (2).

Exercice 10.4. Hamiltonien d'une particule dans un champ électromagnétique

1. Calculer l'expression de l'impulsion \mathbf{p} d'une particule dont le lagrangien est donné, selon l'exercice 10.3, par :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = \frac{1}{2}m \dot{\mathbf{r}}^2 - qV(\mathbf{r}, t) + q \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

2. Déterminer l'expression de la fonction de Hamilton définie par :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \mathcal{L} \quad (2)$$

Solution.

1. Les moments conjugués sont donnés par :

$$p_x = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + qA_x \quad ; \quad p_y = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} + qA_y \quad ; \quad p_z = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{z}} = m\dot{z} + qA_z \quad (3)$$

Ces composantes donnent pour expression de l'impulsion :

$$\mathbf{p} = m \dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A} \quad (4)$$

L'impulsion \mathbf{p} de la particule ne coïncide plus avec la quantité de mouvement $m\mathbf{v}$.

2. La fonction de Hamilton s'exprime en fonction de \mathbf{p} . Utilisant l'expression (4), on a :

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \quad (5)$$

La relation (2) s'écrit, compte tenu de (1) et (5) :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{m}\mathbf{p} \cdot (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) - \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + qV - \frac{q}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \cdot \mathbf{A} \quad (6)$$

Le regroupement des termes de (6) conduit à :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{2m}[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + qV(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

Exercice 10.5. Équation de Schrödinger des spineurs de Pauli

Montrer que les composantes des spineurs ζ et χ , définis par (10.4.23), vérifient l'équation ordinaire de Schrödinger d'une particule libre.

Solution.

Les équations (10.4.24) donnent, en éliminant χ :

$$\left[E - \frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P})^2 \right] \zeta = 0 \quad (1)$$

Selon la relation (10.2.9), on a : $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P})^2 = \mathbf{P}^2$, d'où :

$$\left(E - \frac{\mathbf{P}^2}{2m} \right) \zeta = \left(E - \frac{\mathbf{P}^2}{2m} \right) \begin{bmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (2)$$

Chaque composante du spineur ζ satisfait à l'équation de Schrödinger. On obtient de même, en éliminant à présent ζ à partir des équation (10.4.24) :

$$[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P})^2 - 2mE]\chi = 0 \quad (3)$$

d'où l'équation de Schrödinger : $(\mathbf{P}^2 - 2mE)\chi = 0$. Chaque composante du spineur χ satisfait également à l'équation de Schrödinger.

Exercice 10.6. Atome d'hydrogène dans un champ magnétique

Un atome d'hydrogène est plongé dans un faible champ magnétique statique, homogène et dirigé selon l'axe Oz , soit $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. On négligera l'interaction spin-orbite. On notera par q la charge $-e_0$ de l'électron.

1. Montrer que le potentiel vecteur \mathbf{A} ayant pour composantes :

$$A_x = -\frac{1}{2}By \quad ; \quad A_y = \frac{1}{2}Bx \quad ; \quad A_z = 0 \quad (1)$$

vérifie les équations : $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ et $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

2. Montrer que $(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 = \mathbf{P}^2 - qBL_z$, en négligeant le terme $q^2\mathbf{A}^2$.

3. Écrire l'équation de Pauli pour les états stationnaires du système. On note : $\omega_L = -qB/2m$.

4. Déterminer les composantes du spineur décrivant les états de l'électron de l'atome et les niveaux d'énergie correspondants.

5. Étudier la décomposition des niveaux $1s$ et $2p$.

Solution.

1. On vérifie aisément que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Les composantes du champ magnétique $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ ayant en effet pour expression :

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = 0 \quad ; \quad B_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = 0 \quad ; \quad B_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = B \quad (2)$$

ces trois équations sont vérifiées pour le potentiel vecteur donné par (1).

2. Développons le produit $(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2$; il vient :

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 = \mathbf{P}^2 - q\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} - q\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + q^2\mathbf{A}^2 \quad (3)$$

Les termes $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ et $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$ s'écrivent, en réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$:

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = -i\hbar \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \quad (4)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = \frac{B}{2}(xP_y - yP_x) = \frac{B}{2}L_z \quad (5)$$

d'où :

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 = \mathbf{P}^2 - qBL_z, \text{ puisque } \nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (6)$$

3. Pour les états stationnaires, l'équation de Pauli s'écrit, selon (10.4.31), compte tenu de (6) :

$$\left\{ \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + qV - \frac{qB}{2m} L_z - \frac{q\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right\} |\zeta\rangle = E|\zeta\rangle \quad (7)$$

Le champ magnétique étant parallèle à Oz , le terme $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ se réduit à :

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} = \sigma_z B_z = \sigma_z B \quad (8)$$

On en déduit :

$$[H_0 + \omega_L(L_z + \hbar \sigma_z)]|\zeta\rangle = E|\zeta\rangle \quad (9)$$

avec $H_0 = \mathbf{P}^2/2m + qV$, $\omega_L = -qB/2m$. L'équation (9) s'écrit, en réalisation- $|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle$:

$$\left(H_0 + \omega_L L_z + \omega_L \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{bmatrix} \quad (10)$$

4. Le développement de (10) nous donne deux équations découplées :

$$H_0 \psi_+ + \omega_L(L_z + \hbar) \psi_+ = E \psi_+ \quad (11)$$

$$H_0 \psi_- + \omega_L(L_z - \hbar) \psi_- = E \psi_- \quad (12)$$

Puisque les fonctions d'onde $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ sont des fonctions propres de H_0 et L_z , avec :

$$H_0 \psi_{nlm} = E_n^0 \psi_{nlm} \quad ; \quad L_z \psi_{nlm} = \hbar m \psi_{nlm} \quad (13)$$

ces fonctions sont aussi des solutions des équations (11) et (12). Les fonctions d'onde ne sont pas modifiées dans l'approximation $\mathbf{A}^2 = 0$. Les énergies propres de H_0 sont scindées en sous-niveaux sous l'action du champ magnétique :

$$E_n^{(+)} = E_n^0 + \omega_L \hbar (m + 1) \quad (\text{état } \psi_+) \quad (14)$$

$$E_n^{(-)} = E_n^0 + \omega_L \hbar (m - 1) \quad (\text{état } \psi_-) \quad (15)$$

5. Le niveau $1s$ ($m = 0$) est scindé en deux sous-niveaux. Ceci montre l'existence du spin car, dans l'état $1s$, l'atome ne possède pas de moment magnétique orbital.

Le niveau $2p$ se scinde en cinq sous-niveaux, l'un d'eux étant doublement dégénéré. En effet, les variations d'énergie $\omega_L \hbar (m \pm 1)$ sont les suivantes pour $m = 1, 0, -1$:

$$\text{état } \psi_+ : 2\omega_L \hbar, \omega_L \hbar, 0 \quad ; \quad \text{état } \psi_- : 0, -\omega_L \hbar, -2\omega_L \hbar \quad (16)$$

Il y aura apparition de nouvelles raies spectrales, par rapport à la raie d'origine, lors de l'application d'un champ magnétique sur l'atome.

Exercice 10.7. Identité entre opérateurs

■ Démontrer l'identité : $(\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \times (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) = i\hbar q(\nabla \times \mathbf{A}) = i\hbar q \text{rot } \mathbf{A}$.

Solution.

On peut développer le produit vectoriel en utilisant sa distributivité par rapport à l'addition :

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \times (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) = \mathbf{P} \times \mathbf{P} - q\mathbf{P} \times \mathbf{A} - q\mathbf{A} \times \mathbf{P} + q^2 \mathbf{A} \times \mathbf{A} \quad (1)$$

On a évidemment $\mathbf{P} \times \mathbf{P} = \mathbf{0}$ et $\mathbf{A} \times \mathbf{A} = \mathbf{0}$. Cependant, le produit vectoriel $(\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \times (\mathbf{P} - q\mathbf{A})$ ne s'annule pas en vertu de la non-commutativité entre \mathbf{P} et \mathbf{A} . Appliquons les opérateurs $\mathbf{P} \times \mathbf{A}$ et $\mathbf{A} \times \mathbf{P}$, en réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$, à une fonction $\psi(\mathbf{r})$. La composante selon l'axe Ox s'écrit :

$$(\mathbf{P} \times \mathbf{A})_x \psi = -i\hbar (\nabla \times \mathbf{A})_x \psi = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial y} (A_z \psi) - \frac{\partial}{\partial z} (A_y \psi) \right) \quad (2)$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{P})_x \psi = -i\hbar (\mathbf{A} \times \nabla)_x \psi = -i\hbar \left(A_y \frac{\partial}{\partial z} \psi - A_z \frac{\partial}{\partial y} \psi \right) \quad (3)$$

Développons les dérivées partielles de (2) ; la somme de (2) et (3) devient :

$$[(\mathbf{P} \times \mathbf{A})_x + (\mathbf{A} \times \mathbf{P})_x] \psi = -i\hbar \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \psi = -i\hbar (\nabla \times \mathbf{A})_x \psi \quad (4)$$

On obtient des relations analogues à (4) pour les autres composantes, d'où :

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \times (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \psi = i\hbar q (\nabla \times \mathbf{A}) \psi = i\hbar q \mathbf{rot} \mathbf{A} \psi \quad (5)$$

La fonction ψ étant arbitraire, on obtient la relation demandée.

Exercice 10.8. Effet Aharonov-Bohm

Le facteur global de phase d'un état quantique peut toujours être choisi de manière arbitraire. On a vu en effet au cours de ce chapitre qu'un certain nombre de propriétés quantiques, telles la probabilité de présence ou le courant de probabilité, sont indépendantes du facteur de phase. Il n'en est pas de même pour les facteurs relatifs intervenant dans les phénomènes d'interférences où la phase des particules qui interfèrent joue un rôle fondamental.

Une hypothèse originale a été proposée en 1959 par Y. Aharonov et D. Bohm en ce qui concerne la variation de phase des fonctions d'onde sous l'influence d'un potentiel électrique scalaire V ou d'un potentiel vecteur \mathbf{A} . Ce sont en effet ces derniers qui figurent dans l'équation de Schrödinger d'une particule chargée plongée dans un champ électromagnétique. Dans les cas où les champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} sont nuls dans certaines parties de l'espace, alors que les potentiels V et \mathbf{A} ne sont pas nuls dans ces mêmes parties, ces derniers ont-ils une influence sur les fonctions d'onde ?

Des exemples de telles situations sont classiques. C'est le cas d'un solénoïde de longueur infinie : le champ magnétique \mathbf{B} est localisé à l'intérieur du solénoïde et nul à l'extérieur. Par contre, le potentiel vecteur \mathbf{A} à l'extérieur du solénoïde est tangent aux cercles centrés sur l'axe du solénoïde et formant les lignes de champ.

De manière générale, les champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} sont liés aux potentiels par les relations :

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad ; \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1)$$

En conséquence, si \mathbf{E} et \mathbf{B} sont nuls, ces équations ont pour solutions indépendantes du temps :

$$V = \text{constante} \quad ; \quad \mathbf{A} = \nabla F \quad (2)$$

où F est une fonction arbitraire puisque le rotationnel d'un gradient est nul.

Aharonov et Bohm proposèrent alors une expérience d'interférences, du type des fentes d'Young (figure 10.4), réalisée avec des électrons, en plaçant derrière l'écran perforé un aimant blindé donnant, à l'extérieur du blindage, un champ magnétique nul et un potentiel vecteur non nul. La présence de l'aimant devait décaler les franges d'interférences car le potentiel vecteur change différemment les phases des fonctions d'onde des électrons passant au-dessus ou au-dessous de l'aimant, la circulation de \mathbf{A} changeant de signe selon le parcours considéré.

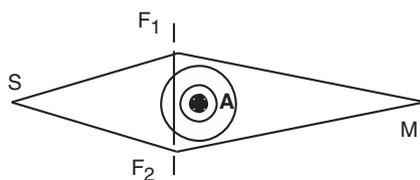


Figure 10.4

L'exercice suivant montre le principe de l'effet Aharonov-Bohm sous l'effet d'un potentiel vecteur. On considère l'expérience décrite par la figure 10.4 où un solénoïde très long, placé parallèlement derrière l'écran perforé, engendre un champ magnétique confiné à l'intérieur du bobinage et un potentiel vecteur \mathbf{A} non nul à l'extérieur.

L'exercice suivant montre le principe de l'effet Aharonov-Bohm sous l'effet d'un potentiel vecteur. On considère l'expérience décrite par la figure 10.4 où un solénoïde très long, placé parallèlement derrière l'écran perforé, engendre un champ magnétique confiné à l'intérieur du bobinage et un potentiel vecteur \mathbf{A} non nul à l'extérieur.

1. Quelles sont les formes des lignes de champ du potentiel vecteur ?
2. Soient Γ une ligne fermée de champ et Σ la surface délimitée par Γ ; soit Φ le flux magnétique qui passe à travers Σ . Calculer l'expression de \mathbf{A} en fonction du flux Φ .
3. Écrire l'expression de la fonction d'onde associée à un faisceau d'électrons monocinétiques traversant un champ de potentiel vecteur \mathbf{A} .
4. Déterminer le déphasage entre les deux ondes qui arrivent au point médian M (figure 10.4).

Solution.

1. Les lignes de champ du potentiel vecteur sont des cercles centrés sur l'axe du solénoïde et le potentiel vecteur \mathbf{A} est, par définition des lignes de champ, tangent à ces cercles.

2. Selon le théorème de Stokes, la circulation d'un vecteur \mathbf{A} le long d'un contour fermé Γ est égale au flux du rotationnel de \mathbf{A} à travers la surface Σ quelconque qui s'appuie sur Γ . Avec $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$, il vient le long d'une ligne de champ :

$$\oint_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \iint_{\Sigma} \text{rot } \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \iint_{\Sigma} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi \quad (1)$$

On obtient, par raison de symétrie : $\|\mathbf{A}\| = \text{constante}$. Le vecteur \mathbf{A} étant tangent à chaque élément $d\mathbf{l}$ des lignes de champ, il vient, sur un cercle de rayon R :

$$\oint_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \oint_{\Gamma} \|\mathbf{A}\| dl = \|\mathbf{A}\| 2\pi R = \Phi \quad (2)$$

d'où :

$$\|\mathbf{A}\| = \frac{\Phi}{2\pi R} \quad (3)$$

3. L'expression générale d'une onde plane associée à un faisceau d'électrons monocinétiques, d'énergie E , est :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right) \quad (4)$$

où \mathbf{p} est l'impulsion de l'électron. Soit $-e_0$ la charge de l'électron ; son impulsion est liée à la quantité de mouvement et au potentiel vecteur \mathbf{A} par :

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} - e_0\mathbf{A} \quad (5)$$

d'où l'expression de la fonction d'onde :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(m\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} - e_0\mathbf{A} \cdot \mathbf{r} - Et)\right) \quad (6)$$

4. Pour calculer le déphasage entre deux faisceaux d'électrons, il suffit de calculer la variation de $\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}$ entre les points $F_1(\mathbf{r}_1)$ et $F_2(\mathbf{r}_2)$. En effet, vu l'aspect symétrique des deux faisceaux, ni le terme $m\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$ ni le terme Et ne produisent de déphasage. Il n'en est pas de même pour le terme $\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}$, dont \mathbf{A} aux points F_1 et F_2 n'est pas symétrique par rapport au plan médian.

La circulation de \mathbf{A} le long d'un circuit fermé SF_1MF_2S , donne, selon la relation (2) :

$$\frac{e_0}{\hbar} \oint_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{e_0}{\hbar} \Phi \quad (7)$$

On obtient un déphasage égal à :

$$\Delta\varphi = \frac{e_0}{\hbar} \Phi \quad (8)$$

La frange centrale en M , obtenue sans potentiel vecteur, est décalée en fonction du déphasage $\Delta\varphi$.

Résultats expérimentaux. Ce fut seulement en 1986 que des chercheurs japonais réussissent une expérience probante mettant en évidence l'effet Aharonov-Bohm en réalisant un montage différent de celui proposé à l'origine par ses auteurs.

Le confinement du champ magnétique fut réalisé par A. Tonomura et ses collègues en utilisant un matériau magnétique en forme de tore ce qui donne un champ magnétique circulaire pratiquement confiné dans le tore et un potentiel vecteur non nul au centre du tore. Pour assurer un confinement presque parfait, l'aimant torique, d'un diamètre de 5 micromètres, fut recouvert de niobium qui, à 9,1 K, devient supraconducteur.

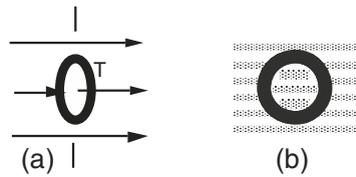


Figure 10.5

Dans une expérience d'interférences à trous d'Young, un faisceau d'électrons passant par un trou est divisé en deux : une partie du faisceau passe par le centre du tore T et l'autre autour (figure 10.5a). La figure d'interférences obtenue, à 9,1 K, montre un décalage pratiquement d'une frange entre les franges centrales et celles extérieures au tore (figure 10.5b). Il est ainsi démontré expérimentalement que le potentiel vecteur change la phase des ondes associées aux électrons dans une région où ne règne aucun champ magnétique.

Chapitre 11

Structure fine de l'atome d'hydrogène

Au cours des chapitres précédents nous avons utilisé l'équation de Schrödinger qui régit les phénomènes quantiques non relativistes. Or les vitesses des particules étudiées sont souvent d'un ordre de grandeur tel que des corrections relativistes de leur énergie doivent être prises en compte pour expliquer nombre de résultats expérimentaux.

De plus, tous les phénomènes électromagnétiques sont intrinsèquement relativistes, et si, en première approximation, il peuvent être traités classiquement, il devient indispensable de prendre en considération leur caractère relativiste lors d'études concernant au plus près la réalité physique.

Dans ce chapitre, nous abordons un domaine de la mécanique quantique où les influences relativistes sont intégrées à l'équation d'onde. Bien que nous introduisions les formules relativistes nécessaires, l'acquisition des bases de la relativité restreinte est évidemment préférable au lieu d'admettre simplement ces formules. Dans un ouvrage paru récemment, nous avons donné l'essentiel des fondements à acquérir en ce domaine¹. En particulier, un chapitre est consacré aux sources relativistes de la mécanique quantique.

1. J. HLADIK et M. CHRYSOS. *Introduction à la relativité restreinte*. Dunod (2001).

11.1 ÉQUATION DE DIRAC

11.1.1 Hamiltonien relativiste

Dans un atome, l'interaction magnétique des particules entre elles est un effet relativiste et sa prise en considération nécessite une théorie faisant appel à la relativité restreinte. En mécanique relativiste, chaque particule est caractérisée par une grandeur invariante m , sa masse au repos. Lorsque la particule est en mouvement libre, son énergie est :

$$E = mc^2(1 - \beta^2)^{-1/2} \quad (11.1.1)$$

avec $\beta = v/c$, où v est la vitesse de la particule. Lorsque celle-ci possède une charge q et se déplace dans un champ électromagnétique, défini par un potentiel scalaire \mathcal{V} et un potentiel vecteur $\vec{\mathcal{A}}$, l'énergie de la particule est alors :

$$E = mc^2(1 - \beta^2)^{-1/2} + q\mathcal{V} \quad (11.1.2)$$

et son impulsion :

$$\vec{p} = m\vec{v}(1 - \beta^2)^{-1/2} + q\vec{\mathcal{A}} \quad (11.1.3)$$

Les composantes de \vec{p} et la quantité E/c forment les composantes d'un quadricteur d'espace-temps. Les équations (11.1.2) et (11.1.3) nous fournissent la relation :

$$\frac{1}{c^2}(E - q\mathcal{V})^2 - \left(\vec{p} - q\vec{\mathcal{A}}\right)^2 - m^2c^2 = 0 \quad (11.1.4)$$

En résolvant (11.1.4) par rapport à E , on obtient une expression de E qui est la fonction hamiltonienne relativiste ; ce n'est pas une fonction rationnelle.

a) Équation de Klein-Gordon

Pour une particule libre, l'équation (11.1.4) se réduit à :

$$(E/c)^2 - \vec{p}^2 - m^2c^2 = 0 \quad (11.1.5)$$

Klein et Gordon ont suggéré que l'équation d'onde de la théorie quantique relativiste pouvait être obtenue en utilisant les mêmes règles de correspondance, entre grandeur physique et opérateur, qu'en théorie non-relativiste. Notons P_0 l'opérateur correspondant à E/c :

$$\frac{E}{c} \rightarrow \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} = P_0 \quad (11.1.6)$$

En substituant les opérateurs quantiques dans l'équation (11.1.5), on obtient l'équation de Klein-Gordon :

$$(P_0^2 - \mathbf{P}^2 - m^2c^2)\psi = 0 \quad (11.1.7)$$

C'est une équation aux dérivées partielles du second ordre par rapport aux variables d'espace mais également de temps. Une substitution analogue peut être faite dans l'équation (11.1.4) pour une particule dans un champ électromagnétique mais les solutions de l'équation ainsi obtenue conduisent à des résultats physiquement inacceptables.

b) Équation du premier ordre

Critiquant ces travaux, Dirac aboutit à l'idée que la seule donnée de la valeur initiale de la fonction d'onde doit permettre d'obtenir son évolution ultérieure et qu'ainsi l'équation d'onde doit être du premier ordre par rapport au temps. Comme le principe de relativité fait toujours jouer un rôle symétrique aux coordonnées d'espace et de temps, l'équation d'onde doit être aussi du *premier ordre par rapport aux quatre variables* d'espace-temps.

C'est ce qu'a fait Dirac, dès 1928², en établissant une équation d'onde relativiste de l'électron dans l'atome d'hydrogène. Dans cet atome, l'électron se déplace dans le champ électrostatique créé par le proton. Il apparaît alors, dans le référentiel propre de l'électron, un champ magnétique qui va interagir avec le spin de l'électron. Cette interaction est appelée le *couplage spin-orbite* ; elle s'introduit à l'aide de la notion de champ extérieur donné.

11.1.2 Équation d'onde de Dirac

L'équation à trouver est de la forme générale : $H\psi = i\hbar \partial\psi/\partial t$, où l'opérateur H doit être linéaire et du premier ordre par rapport aux variables d'espace. L'équation déduite de (11.1.4) par les règles de correspondance doit être une conséquence de l'équation d'onde cherchée. De plus, cette dernière étant une équation relativiste, elle doit être invariante lors d'une transformation de Lorentz-Poincaré.

a) Particule libre

En l'absence de champ, l'équation d'onde est cherchée sous une forme rappelant l'équation (11.1.7) mais avec des opérateurs du premier ordre, soit :

$$(-P_0 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \alpha_4 mc)\psi = 0 \quad (11.1.8)$$

où le vecteur $\boldsymbol{\alpha}$ a pour composantes des matrices $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, à déterminer ; la matrice α_4 est également à déterminer. La fonction d'onde ψ devra avoir un nombre de composantes égal à l'ordre des matrices trouvées.

Puisque nous considérons une particule en mouvement dans un espace vide, tous les points de l'espace sont équivalents et l'hamiltonien H ne doit pas dépendre des variables d'espace-temps. Les matrices α_j doivent donc être indépendantes de ces variables et commutent donc avec les opérateurs P_0, P_1, P_2, P_3 .

Supposons que l'équation (11.1.7) soit une conséquence des équations du premier ordre cherchées. Pour obtenir une équation du second ordre, multiplions l'équation (11.1.8) par l'opérateur $(P_0 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \alpha_4 mc)$; nous obtenons :

$$[-P_0^2 + (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \alpha_4 mc)^2]\psi = 0 \quad (11.1.9)$$

Cette dernière équation peut être identifiée à l'équation (11.1.7) si l'on a les relations :

$$\alpha_j \alpha_k + \alpha_k \alpha_j = 2\delta_{jk} \quad ; \quad j, k = 1, 2, 3, 4 \quad (11.1.10)$$

2. P. A. M. DIRAC. *Proc. of the Royal Society*. **A117**, 610-624 (1928).

Cherchons des matrices hermitiennes d'ordre N vérifiant les conditions (11.1.10). Pour $N < 4$, on démontre, comme en théorie non relativiste du chapitre 10, qu'on ne peut pas trouver de telles matrices alors qu'il en existe pour $N = 4$. La fonction d'onde ψ nécessite alors quatre composantes qui forment un spineur. On peut écrire celui-ci sous la forme :

$$\psi = \begin{bmatrix} \zeta \\ \chi \end{bmatrix} \quad (11.1.11)$$

où ζ et χ sont eux-mêmes des spineurs à deux composantes ; ψ est appelé un *bispineur*³. Les matrices convenables nous donnent l'équation de Dirac :

$$\left\{ -P_0 \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & \mathbb{1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix} \cdot \mathbf{P} + mc \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} \zeta \\ \chi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (11.1.12)$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ est le vecteur ayant pour composantes les matrices de Pauli et $\mathbb{1}$ est la matrice unité d'ordre deux. Comparant terme à terme avec l'équation (11.1.8), on a les expressions explicites du vecteur $\boldsymbol{\alpha}$ et de la matrice α_4 . Développant l'équation (11.1.12), on obtient deux équations couplées :

$$\begin{aligned} (-P_0 + mc)\zeta + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P}\chi &= 0 \\ (-P_0 - mc)\chi + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P}\zeta &= 0 \end{aligned} \quad (11.1.13)$$

Les spineurs ζ et χ constituent la représentation *standard* du bispineur ψ . L'équation de Dirac est invariante lors d'une transformation de Lorentz-Poincaré.

b) Particule dans un champ électromagnétique

Le passage de l'équation de Dirac d'une particule libre à une particule chargée dans un champ électromagnétique extérieur s'effectue par la substitution :

$$\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{P} - q\mathbf{A} \quad ; \quad P_0 \rightarrow P_0 - \frac{q}{c}V \quad (11.1.14)$$

Effectuant cette substitution dans l'équation de Dirac (11.1.12) et posant, suivant la notation standard : $\alpha_4 = \beta$, il vient :

$$\left\{ -cP_0 + qV + c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) + \beta mc^2 \right\} \psi = 0 \quad (11.1.15)$$

où la matrice unité d'ordre quatre est implicite. C'est l'équation de Dirac de l'électron dans un champ extérieur.

11.1.3 Approximation pour les faibles vitesses

Lorsque la vitesse de l'électron diminue, les effets relativistes s'atténuent et l'équation de Dirac doit permettre de retrouver l'équation de Pauli en négligeant certains termes.

3. J. HLADIK. *Les spineurs en physique*. Masson (1996).

a) Équation de Pauli

Partons de l'équation (11.1.15) et éliminons l'énergie au repos mc^2 de la particule. Pour cela, définissons la fonction ψ' par : $\psi = \psi' \exp(-imc^2t/\hbar)$ et introduisons cette fonction dans l'équation (11.1.15). Écrivons ψ' sous la forme du bispineur (ζ', χ') et développons l'équation ; on obtient le système d'équations couplées :

$$c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \chi' = (cP_0 - qV)\zeta' \quad (11.1.16)$$

$$c\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \zeta' = (cP_0 - qV + 2mc^2)\chi' \quad (11.1.17)$$

Dans le second membre de (11.1.17), négligeons les termes $(cP_0 - qV)\chi'$ qui sont petits devant $2mc^2\chi'$, puisque $\langle P_0 \rangle \ll mc$, ce qui donne :

$$\chi' = \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \zeta' \quad (11.1.18)$$

Substituons l'expression de χ' donnée par (11.1.18) dans l'équation (11.1.16) ; il vient :

$$\frac{1}{2m} [\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A})]^2 \zeta' = (cP_0 - qV)\zeta' \quad (11.1.19)$$

On reconnaît l'équation (10.4.28), avec $cP_0 = E$, qui nous a permis d'obtenir précisément l'équation de Pauli après quelques transformations.

b) Développement de l'hamiltonien de Dirac

L'équation de Dirac peut être résolue exactement pour un électron plongé dans un champ coulombien et l'on obtient les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Cependant, il est intéressant d'avoir l'expression de l'hamiltonien de l'hydrogène sous forme d'un développement limité mettant en évidence les diverses interactions physiques existant au sein de l'atome. Les termes d'interaction seront alors considérés comme des perturbations de l'hamiltonien H_0 figurant dans l'équation de Schrödinger. Ces perturbations permettent de lever partiellement la dégénérescence des niveaux obtenus à partir de H_0 , donnant ce qu'on appelle la *structure fine* des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Un autre aspect intéressant de cette mise en évidence des perturbations physiques subies par l'électron est sa généralisation aux autres atomes pour lesquels il n'existe pas l'équivalent de l'équation de Dirac.

Comparant l'équation (11.1.15) à l'équation générale $H\psi = cP_0\psi$, on obtient l'expression de l'hamiltonien de Dirac en présence de champ :

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) + \beta mc^2 + qV \quad (11.1.20)$$

Pour le calcul du développement limité, on suppose que seul existe le champ électrique extérieur $\vec{\mathcal{E}}$ et que le potentiel vecteur est nul. Un calcul assez complexe, dans lequel on cherche une équation d'onde analogue à celle de Schrödinger en seconde

approximation, nous donne :

$$H_D = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + qV - \frac{\mathbf{P}^4}{8m^3c^2} - \frac{q\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{P}) - \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \operatorname{div} \mathbf{E} \quad (11.1.21)$$

Les deux premiers termes de H_D sont ceux de l'hamiltonien non relativiste H_0 . Les termes suivants sont appelés *termes de structure fine*.

11.1.4 Interprétation physique des termes de structure fine

Les termes de structure fine de l'atome d'hydrogène comportent trois opérateurs qu'on identifie après avoir posé $q = -e_0$ et $m = m_e$:

$$W_V = -\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3c^2} ; W_{SO} = \frac{e_0\hbar}{4m_e^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{P}) ; W_D = \frac{e_0\hbar^2}{8m_e^2c^2} \operatorname{div} \mathbf{E} \quad (11.1.22)$$

Donnons une interprétation physique de ces énergies qui sont faibles. Le calcul montre en effet que chacune d'entre elles est de l'ordre de 10^{-3} eV soit 10^4 fois plus faible que l'hamiltonien non perturbé de l'atome d'hydrogène.

a) Variation de l'énergie cinétique avec la vitesse

L'énergie relativiste d'une particule libre classique de masse au repos m_e et d'impulsion \mathbf{p} est :

$$E = c\sqrt{\mathbf{p}^2 + m_e^2c^2} \quad (11.1.23)$$

Effectuons un développement limité de E en puissances de $|\mathbf{p}|/m_e c$:

$$E = m_e c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3c^2} + \dots \quad (11.1.24)$$

Le premier terme de E est son énergie au repos, $m_e c^2$, et le second, son énergie cinétique, $\mathbf{p}^2/2m_e$. Le terme suivant, W_V , représente donc la première correction relativiste de l'énergie cinétique due à la vitesse de la particule.

b) Couplage spin-orbite

Introduisant le moment magnétique $\mathbf{M} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma}$ et la vitesse $\mathbf{V} = \mathbf{P}/m_e$, dans l'expression de W_{SO} ; il vient :

$$W_{SO} = -\frac{1}{2c^2} \mathbf{M} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{V}) \quad (11.1.25)$$

Dans le référentiel en mouvement avec l'électron, il apparaît un champ magnétique $\vec{\mathcal{B}} = (1/c^2) \vec{\mathcal{E}} \times \vec{v}$, sous l'influence duquel le moment magnétique a une énergie $-\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{\mathcal{B}}$. Or le terme W_{SO} a pour expression $W_{SO} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}/2$, soit la moitié de celui obtenu à partir du calcul précédent.

Cependant, le terme W_{SO} représente bien l'interaction du spin avec le champ magnétique « vu » par l'électron au cours de sa trajectoire dans le champ électrostatique engendré par le proton. Le coefficient 1/2 vient du fait que le référentiel lié à l'électron n'est pas un référentiel d'inertie puisque le mouvement autour du proton n'est pas rectiligne et uniforme, et l'expression classique $-\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{\mathcal{B}}$ est insuffisante.

Le champ électrique dans l'atome d'hydrogène est central symétrique :

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{dV}{dr} \quad (11.1.26)$$

et l'opérateur d'interaction spin-orbite peut se mettre sous la forme :

$$W_{SO} = -\frac{e_0 \hbar}{4m_e^2 c^2 r} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{P}) \frac{dV}{dr} = -\frac{e_0}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (11.1.27)$$

où $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ est l'opérateur de moment orbital et $\mathbf{S} = (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}$, l'opérateur de spin de l'électron. Le potentiel créé par le proton est égal à $V(r) = e_0/4\pi\epsilon_0 r$, d'où finalement l'expression de l'opérateur W_{SO} :

$$W_{SO} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (11.1.28)$$

c) Terme de Darwin

Dans l'équation de Dirac, l'électron est considéré comme ponctuel et seule la valeur du champ au point \mathbf{r} , où est situé l'électron, est prise en compte. Par contre, lorsqu'on considère l'approximation (11.1.21), C. G. Darwin a montré qu'il faut prendre en compte l'influence du champ provenant d'un petit domaine centré sur l'électron et d'extension de l'ordre de $\hbar/m_e c$.

Pour un champ coulombien créé par une charge ponctuelle e_0 , on a :

$$\operatorname{div} \vec{\mathcal{E}} = -\Delta \left(\frac{e_0}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{e_0}{\epsilon_0} \delta(\mathbf{r}) \quad (11.1.29)$$

et le terme de Darwin prend la forme :

$$W_D = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) \quad (11.1.30)$$

La valeur moyenne de W_D pour un état $\psi(\mathbf{r})$ de l'électron est égale à :

$$\langle W_D \rangle = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2 \quad (11.1.31)$$

où $\psi(0)$ est la valeur de la fonction d'onde à l'origine. Nous avons vu que seule la fonction d'onde de l'état s de l'électron est différente de zéro au point origine et la correction de Darwin n'intervient donc pas pour les autres états.

11.2 STRUCTURE FINE DU NIVEAU $n = 2$

11.2.1 Dégénérescence du niveau $n = 2$

Avant de déterminer les corrections relativistes d'un niveau quelconque de l'atome d'hydrogène, étudions en détail le niveau $n = 2$. L'énergie $E_n^{(0)}$ de l'atome d'hydrogène, calculée au chapitre 7, ne dépend que du nombre quantique principal n soit pour $n = 2$:

$$E_2^{(0)} = -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2} \quad (11.2.1)$$

Le nombre azimutal l prend les valeurs $l \leq n - 1$ et le nombre quantique magnétique m_L varie de $-l$ à l . Le niveau E_2 est donc relatif à l'état $2s$ ($l = m_L = 0$) et aux trois états $2p$ ($l = 1, m_L = -1, 0, 1$). Chacun des états précédents correspond lui-même à deux états de spin caractérisés respectivement par les nombres $m_S = \pm 1/2$. Finalement, l'énergie $E_2^{(0)}$ est associée à huit états ; la dégénérescence du niveau est égale à huit.

11.2.2 Calcul de perturbation

Considérons les termes de structure fine comme une perturbation W_F donnée, selon (11.1.22), par :

$$W_F = W_V + W_{SO} + W_D \quad (11.2.2)$$

Ces énergies étant faibles par rapport à celles de l'hamiltonien non perturbé, c'est-à-dire non relativiste, la méthode des perturbations pour une énergie dégénérée peut être utilisée. Pour ce faire, déterminons l'équation séculaire donnée par (8.1.28).

► Déterminants séculaires des états $2s$ et $2p$

Le déterminant séculaire est de dimension 8×8 . Si l'on considère une base orthonormée formée par les huit vecteurs $|n, l, m_L, m_S\rangle$ des états $2s$ et $2p$, ces vecteurs sont des états propres de l'opérateur \mathbf{L}^2 avec des valeurs propres différentes, 0 et $2\hbar^2$.

Or l'opérateur \mathbf{L}^2 commute avec l'opérateur W_F . En effet, \mathbf{L}^2 commute avec les différentes composantes de \mathbf{L} , avec \mathbf{R} puisque \mathbf{L}^2 n'agit que sur les variables angulaires, avec \mathbf{P}^2 , et avec \mathbf{S} puisque \mathbf{L}^2 n'agit pas sur les variables de spin. Donc \mathbf{L}^2 commute avec W_V, W_{SO}, W_D et donc avec W_F .

Nous avons vu, d'autre part, que si deux opérateurs hermitiens A et B commutent, et si $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont deux vecteurs propres de A associés respectivement à des valeurs propres différentes, on a, selon la formule (2.3.20) :

$$\langle \psi_1 | B | \psi_2 \rangle = 0 \quad (11.2.3)$$

Il s'ensuit que les éléments matriciels $W_{ik} = \langle n_i | W | n_k \rangle$ calculés entre un état $2s$ et un état $2p$ sont tous nuls. En conséquence, le déterminant séculaire se décompose :

- d'une part, en un déterminant formé par des termes calculés à partir des états $2s$; c'est un déterminant 2×2 que nous appellerons le déterminant $2s$, noté $|2s\rangle$.

– d'autre part, en un déterminant 6×6 calculé à partir des états $2p$; c'est le déterminant $2p$, noté $|2p|$.

Finalement le déterminant séculaire a la forme suivante et il doit être nul :

$$\begin{vmatrix} |2s| & 0 \\ 0 & |2p| \end{vmatrix} = 0 \quad (11.2.4)$$

Les racines de cette équation sont donc obtenues en calculant les racines de chacun des sous-déterminants $2s$ et $2p$.

11.2.3 Déterminant $2s$

Les vecteurs propres de l'hamiltonien non perturbé sont, pour l'état $2s$, les vecteurs $|n = 2, l = 0, m_L = 0, m_S = \pm 1/2\rangle$. Puisque W_V et W_D ne dépendent pas de \mathbf{S} , les matrices qui représentent ces deux opérateurs de perturbation sur le sous-espace $2s$ sont donc des multiples de la matrice unité avec des coefficients donnés par :

$$\langle W_V \rangle_{2s} = \langle 2, 0, 0 | -\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3 c^2} | 2, 0, 0 \rangle \quad (11.2.5)$$

$$\langle W_D \rangle_{2s} = \langle 2, 0, 0 | \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) | 2, 0, 0 \rangle = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} R_{20}^2(0) |Y_{00}|^2 \quad (11.2.6)$$

Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène ont été calculées au chapitre 7 et les éléments matriciels ci-dessus sont des intégrales classiques. On obtient :

$$\langle W_V \rangle_{2s} = -\frac{13}{128} m_e \alpha^4 c^2 \quad ; \quad \langle W_D \rangle_{2s} = \frac{1}{16} m_e \alpha^4 c^2 \quad (11.2.7)$$

où $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ est la constante de structure fine.

Les éléments matriciels de W_{SO} sont nuls. En effet, ils font intervenir des éléments de matrice portant sur les variables angulaires de la forme :

$$\langle l = 0, m_L = 0 | L_x | l = 0, m_L = 0 \rangle$$

ainsi qu'avec d'autres éléments contenant les opérateurs L_y et L_z , et qui sont nuls puisque $l = 0$. Finalement, l'énergie de perturbation au premier ordre $E_{2s}^{(1)}$ est égale à :

$$E_{2s}^{(1)} = -\frac{5}{128} m_e \alpha^4 c^2 \quad (11.2.8)$$

Il n'y a pas de levée de la dégénérescence des états $2s$.

11.2.4 Déterminant $2p$

a) Termes W_V et W_D

Les opérateurs W_V et W_D commutent avec l'opérateur \mathbf{L} et sont par suite des opérateurs scalaires vis-à-vis des variables orbitales. De plus, W_V et W_D n'agissent pas sur les variables de spin. Il s'ensuit que les matrices qui représentent ces opérateurs

sur le sous-espace $2p$ sont des multiples de la matrice unité avec des coefficients de proportionnalité donnés par :

$$\langle W_V \rangle_{2p} = -\frac{7}{384} m_e \alpha^4 c^2 \quad ; \quad \langle W_D \rangle_{2p} = 0 \quad (11.2.9)$$

Ces termes n'engendrent donc pas de levée de la dégénérescence du niveau $2p$ mais seulement un déplacement en bloc de la valeur de l'énergie.

b) Terme W_{SO}

La perturbation W_{SO} , donnée par (11.1.28), a pour éléments matriciels :

$$\langle n = 2, l = 1, s = \frac{1}{2}, m'_L, m'_S | \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n = 2, l = 1, s = \frac{1}{2}, m_L, m_S \rangle \quad (11.2.10)$$

avec $m_L = m'_L = -1, 0, 1$ et $m_S = m'_S = \pm 1/2$. Utilisant les expressions des fonctions d'onde, on peut séparer dans (11.2.10) la partie radiale des parties angulaire et de spin. Notons ρ_{2p} l'intégrale portant sur la variable radiale, soit :

$$\rho_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r^3} |R_{2,1}(r)|^2 r^2 dr \quad (11.2.11)$$

La fonction radiale $R_{2,1}(r)$ a été calculée au chapitre 7 et l'on obtient :

$$\rho_{2p} = \frac{m_e c^2 \alpha^4}{48 \hbar^2} \quad (11.2.12)$$

Le calcul des éléments matriciels de $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ figurant dans (11.2.10) peut se faire sur la base des états $|l, s, m_L, m_S\rangle$ qui sont des états propres communs à $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z$.

Il est cependant plus intéressant d'utiliser une base notée $\{|l, s, j, m_J\rangle\}$ et formée à partir des vecteurs propres communs à $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z$, avec $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. En effet, le carré $(\mathbf{L} + \mathbf{S})^2$ conduit à la relation :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (11.2.13)$$

et l'opérateur $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ appliqué aux vecteurs de base $|l, s, j, m_J\rangle$ fait apparaître les valeurs propres des opérateurs $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2$, soit :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} |l, s, j, m_J\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) |l, s, j, m_J\rangle \quad (11.2.14)$$

On obtient pour $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ une matrice diagonale qui permet, compte tenu de l'équation (11.2.12), d'obtenir pour la perturbation W_{SO} les valeurs :

$$\text{pour } j = 1/2 : \quad \langle W_{SO} \rangle_{2p}^{(1)} = -m_e \alpha^4 c^2 / 48 \quad (11.2.15)$$

$$\text{pour } j = 3/2 : \quad \langle W_{SO} \rangle_{2p}^{(2)} = m_e \alpha^4 c^2 / 96 \quad (11.2.16)$$

On obtient deux racines distinctes du déterminant $2p$ et la dégénérescence d'ordre six est partiellement levée par le couplage spin-orbite. Pour $j = 1/2$, on a $m_j = \pm 1/2$ et le niveau correspondant est deux fois dégénéré. Pour $j = 3/2$, on a $m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$; le niveau a une dégénérescence d'ordre quatre.

11.2.5 Structure fine du niveau $n = 2$

a) Notation des états énergétiques

Les nouveaux niveaux obtenus par le calcul de la perturbation W_F sont spécifiés par les nombres quantiques n, l, j . Pour les représenter, on ajoute au symbole qui représente la sous-couche n, l , l'indice j écrit en indice inférieur à droite. Ainsi le niveau $2p$ donne naissance aux niveaux de structure fine $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Pour le niveau $2s$, j ne prend que la valeur $j = 1/2$ et le nouveau niveau s'écrit $2s_{1/2}$.

b) Niveaux de structure fine

Regroupons les résultats précédents pour déterminer la position des niveaux de structure fine. Le niveau $2s$, selon (11.2.8), est abaissé d'une quantité égale à $-5m_e\alpha^4 c^2/128$ par rapport au niveau $E_2^{(0)}$ non perturbé.

Le niveau $2p_{1/2}$ est abaissé de la somme des énergies (11.2.9) et (11.2.15), soit également $-5m_e\alpha^4 c^2/128$; les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ sont donc égaux.

Enfin le niveau $2p_{3/2}$ est abaissé de la somme des énergies (11.2.9) et (11.2.16), soit $-m_e\alpha^4 c^2/128$.

11.3 STRUCTURE FINE DES NIVEAUX D'ÉNERGIE

11.3.1 Levée de la dégénérescence

Utilisons les résultats portant sur la composition des moments cinétiques, étudiée au chapitre 6, pour déterminer la levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie par suite de l'interaction spin-orbite.

Notons \mathcal{E}_n l'espace vectoriel des états $|nlm\rangle$ de l'électron de l'atome d'hydrogène qui correspondent aux niveaux d'énergie non perturbés $E_n^{(0)}$. Notons $\mathcal{E}^{(l)}$ le sous-espace de \mathcal{E}_n correspondant à l fixé. On a :

$$\mathcal{E}_n = \sum_{l=0}^{n-1} \oplus \mathcal{E}^{(l)} \quad (11.3.1)$$

Les vecteurs de $\mathcal{E}^{(l)}$ sont les vecteurs propres du carré du moment cinétique \mathbf{L}^2 de l'électron et ce sont donc les espaces des représentations irréductibles du groupe $SO(3)$ pour les valeurs l entières. Notons $\mathcal{E}^{(1/2)}$ l'espace des spineurs à deux composantes. L'espace des vecteurs d'état $|nlms\rangle$ de l'atome d'hydrogène correspondant

au niveau $E_n^{(0)}$ est :

$$\mathcal{H}_n = \sum_{l=0}^{n-1} \oplus \left(\mathcal{E}^{(l)} \otimes \mathcal{E}^{(1/2)} \right) \quad (11.3.2)$$

La décomposition de Clebsch-Gordan d'un produit direct de deux représentations irréductibles de $SO(3)$ nous donne :

$$\mathcal{E}^{(l)} \otimes \mathcal{E}^{(1/2)} = \begin{cases} \mathcal{E}^{j=1/2} & \text{si } l = 0 \\ \mathcal{E}^{j=l+1/2} \oplus \mathcal{E}^{j=l-1/2} & \text{si } l \neq 0 \end{cases} \quad (11.3.3)$$

Compte tenu de (11.3.3), la décomposition de l'espace \mathcal{H}_n s'écrit :

$$\mathcal{H}_n = \mathcal{E}_{l=0}^{1/2} \oplus \sum_{l=1}^{n-1} \oplus \left(\mathcal{E}_{(l)}^{l+1/2} \oplus \mathcal{E}_{(l)}^{l-1/2} \right) \quad (11.3.4)$$

Pour $n = 1$, la décomposition ci-dessus se réduit à :

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{E}_{l=0}^{1/2} \quad (11.3.5)$$

et correspond à un seul niveau $1s_{1/2}$ qui est doublement dégénéré. Pour $n = 2$, on obtient :

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{E}_{l=0}^{1/2} \oplus \mathcal{E}_{l=1}^{3/2} \oplus \mathcal{E}_{l=1}^{1/2} \quad (11.3.6)$$

On retrouve les trois niveaux d'énergie mis précédemment en évidence, à savoir : $2s_{1/2}$, $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Pour $n = 3$, la décomposition (11.3.4) fait apparaître la suite de niveaux de structure fine : $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$.

11.3.2 Correction relativiste des niveaux d'énergie

Le calcul des énergies de perturbation relativiste du premier ordre, $E_{nj}^{(1)}$, peut être réalisé pour un niveau quelconque n comme nous venons de le voir pour $n = 2$. On obtient la formule suivante (voir exercice 11.4) :

$$E_{nj}^{(1)} = -\frac{m_e \alpha^4 c^2}{2n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (11.3.7)$$

Cette formule donne la correction relativiste à apporter à l'énergie $E_n^{(0)}$ de l'atome d'hydrogène. La perturbation due au couplage spin-orbite lève partiellement la dégénérescence des niveaux non perturbés.

Nous avons vu que les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ sont égaux. De manière générale, pour des valeurs l différentes, donnant des valeurs de $j = l \pm (1/2)$ identiques, on obtient une même valeur de $E_{nj}^{(1)}$; tous les niveaux de ce type sont donc dégénérés.

Un niveau de nombre quantique principal n se décompose en n nouveaux niveaux de structure fine. Les niveaux correspondant à une même valeur de n et j se séparent en tenant compte des *corrections radiatives* qui ne figurent pas dans l'équation de Dirac. C'est le *déplacement de Lamb* qui, par exemple, sépare les états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ en deux niveaux distincts dont l'écart est environ dix fois plus petit que l'intervalle énergétique entre les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$.

11.4 STRUCTURE DES TRANSITIONS

11.4.1 Règles de sélection

Nous avons vu que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène comporte des séries spectrales définies par la formule (7.1.2). Une raie d'une série correspond à une transition énergétique d'un niveau $E_n^{(0)}$ à un niveau $E_m^{(0)}$. Pour un nombre donné n , les valeurs de m sont des valeurs entières telles que $m < n$, sans limitation sur les valeurs de m .

Par suite de la structure fine de l'atome d'hydrogène, chaque raie d'une série va être constituée d'un ensemble d'autres raies qu'on met en évidence à l'aide d'un spectrographe plus dispersif. Cependant, si les valeurs des nombres quantiques principaux peuvent être quelconques lors d'une transition, il n'en est pas de même pour les autres nombres quantiques l , j et m_j qui définissent un état.

Nous démontrerons par la suite que le passage d'un niveau de structure fine à un autre n'est possible que selon certaines *règles de sélection* qui limitent les transitions possibles. Notons $\Delta x = x' - x$ la différence entre deux nombres quantiques, avec $x, x' = l, j$ ou m_j ; les seules valeurs permises sont les suivantes :

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (11.4.1)$$

Ces valeurs possibles constituent les règles de sélection. Ainsi, par exemple, la transition entre les états de structure fine $3d_{5/2}$ et $2p_{1/2}$ n'existe pas car elle correspond à $\Delta j = 2$; on dit que c'est une *transition interdite*.

11.4.2 Structure de la raie H_α

Étudions la structure fine de la raie correspondant à la transition du niveau $n = 3$ au niveau $n = 2$; c'est la raie H_α de la série de Balmer.

Utilisons les *notations spectroscopiques* pour désigner les états de l'atome d'hydrogène, qui se confondent ici avec ceux de l'électron, en employant des lettres majuscules à la place des minuscules qui symbolisent la valeur du nombre quantique l . Les états énergétiques du niveau $n = 2$ sont les suivants :

$$2^2S_{1/2} \quad ; \quad 2^2P_{1/2} \quad ; \quad 2^2P_{3/2} \quad (11.4.2)$$

où le nombre 2 placé en exposant à gauche du symbole S ou P est la *multiplicité* de l'état ; elle est égale à $(2s + 1)$, s étant la valeur du spin : $s = 1/2$ dans le cas présent.

Les états énergétiques du niveau $n = 3$ sont les suivants :

$$3^2S_{1/2} ; 3^2P_{1/2} ; 3^2P_{3/2} ; 3^2D_{3/2} ; 3^2D_{5/2} \quad (11.4.3)$$

où l'on tient compte du déplacement de Lamb qui rend distincts les niveaux $3^2S_{1/2}$ et $3^2P_{1/2}$, ainsi que les niveaux $3^2P_{3/2}$ et $3^2D_{3/2}$.

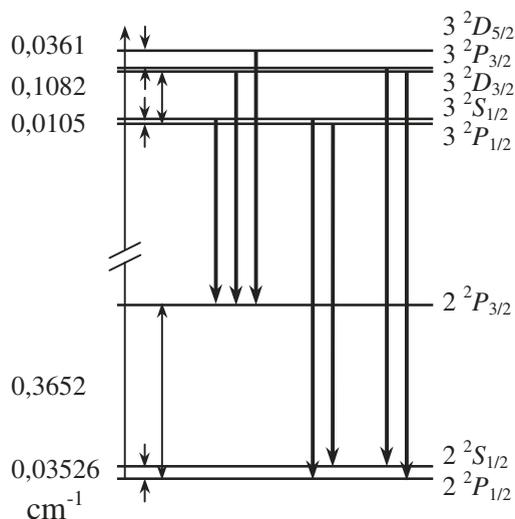


Figure 11.1

La figure 11.1 montre les transitions possibles suivant les règles de sélection. On indique, à gauche de la figure, les écarts entre les différents niveaux, exprimés, selon les notations usuelles en cm^{-1} . On obtient sept transitions permises formant la structure fine de la raie H_α .

11.5 EFFET STARK

Lorsqu'on plonge un atome d'hydrogène dans un champ électrique \vec{E} , celui-ci engendre une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. On observe l'apparition de nouvelles raies dans le spectre de l'hydrogène par rapport aux raies existantes sans champ électrique extérieur. C'est l'*effet Stark* ; chacune des raies du spectre de l'hydrogène est décomposée par le champ en un certain nombre de composantes disposées symétriquement de part et d'autre de sa position initiale.

11.5.1 L'atome d'hydrogène en coordonnées paraboliques

Lorsqu'on applique un champ électrique extérieur $\vec{\mathcal{E}}$ à un atome d'hydrogène, le champ de forces qui agit sur l'électron n'est plus à symétrie sphérique. On a vu, au chapitre 7 (partie 4), que l'utilisation des coordonnées paraboliques permet d'obtenir la solution de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène sous la forme :

$$\psi(\zeta, \eta, \varphi) = f_1(\zeta)f_2(\eta)e^{im\varphi} \quad (11.5.1)$$

► Nombres quantiques « paraboliques »

Les états stationnaires sont spécifiés par trois nombres entiers : les *nombres quantiques paraboliques* n_1, n_2, m . Les nombres n_1 et n_2 sont des entiers non négatifs ; m est le nombre quantique magnétique.

Les niveaux d'énergie E_n sont évidemment identiques à ceux obtenus en coordonnées sphériques. Le nombre quantique principal n est lié aux nombres quantiques paraboliques par : $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$.

11.5.2 Effet Stark linéaire

Le champ électrique appliqué à l'atome d'hydrogène va être considéré comme une perturbation. Les états non perturbés seront ceux obtenus en coordonnées paraboliques et notés $|n_1 n_2 m\rangle$.

Considérons un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ dirigé suivant la direction des z positifs. L'énergie d'interaction du moment dipolaire électrique, $\vec{\mu} = -e_0\mathbf{r}$, de l'atome avec le champ $\vec{\mathcal{E}}$ est égale à $-\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}$ et l'opérateur correspondant de perturbation V_E s'écrit, en coordonnées paraboliques :

$$V_E = e_0\mathbf{E} \cdot \mathbf{R} = e_0\mathcal{E}Z = e_0\mathcal{E} \frac{\zeta - \eta}{2} \quad (11.5.2)$$

Considérons les états stationnaires $|n_1 n_2 m\rangle$ pour lesquels le nombre quantique principal n est identique. Ces états possèdent tous la même énergie $E_n^{(0)}$. Seuls les éléments matriciels diagonaux de l'opérateur de perturbation ne sont pas nuls et ils sont donnés par :

$$\langle n_1 n_2 m | e_0\mathcal{E} \frac{\zeta - \eta}{2} | n_1 n_2 m \rangle \quad (11.5.3)$$

Les éléments diagonaux (11.5.3) nous donnent finalement pour correction de première approximation des niveaux d'énergie $E_n^{(1)}$:

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{2}e_0a_0\mathcal{E}n(n_1 - n_2) \quad (11.5.4)$$

où a_0 est le rayon de Bohr. C'est la correction d'effet Stark *linéaire* qui est proportionnelle au champ électrique. On obtient une levée de la dégénérescence du niveau $E_n^{(0)}$ puisque l'énergie de l'atome perturbé dépend à présent de n_1 et n_2 .

Pour n et $|m|$ fixés, les nombres n_1 et n_2 prennent des valeurs de 0 à $n - |m| - 1$. Les composantes extrêmes d'un niveau désintégré correspondent donc, pour $m = 0$, d'une part à $n_1 = 0$ et $n_2 = n - 1$, d'autre part à $n_2 = 0$ et $n_1 = n - 1$. La différence d'énergie entre ces niveaux extrêmes est donc :

$$\Delta E_n^{(1)} = 3e_0 a_0 \mathcal{E} n(n-1) \quad (11.5.5)$$

Lorsque le nombre quantique principal augmente, il en est de même du moment dipolaire de l'atome et l'écart entre les niveaux extrêmes s'agrandit ainsi que le montre la relation (11.5.5).

Notons que le niveau fondamental $1s$ ne comporte pas d'effet Stark linéaire en \mathcal{E} puisqu'il lui correspond les nombres quantiques $n_1 = n_2 = 0$. Il faut passer à l'approximation du deuxième ordre pour obtenir un déplacement du niveau $1s$ qui est quadratique en \mathcal{E} .

La levée de la dégénérescence par le champ $\vec{\mathcal{E}}$ n'est pas totale. Un niveau $E_n^{(0)}$ est en effet dégénéré n^2 fois alors qu'on obtient $(2n - 1)$ sous-niveaux Stark d'énergie $E_{n n_1 n_2}$. La levée de la dégénérescence se poursuit sous l'effet de la perturbation du deuxième ordre.

EXERCICES

Exercice 11.1. Propriétés des matrices de Dirac

1. Écrire les matrices α_j de Dirac qui figurent dans l'équation (11.1.12) en fonction des matrices σ_k de Pauli.
2. Montrer que les matrices α_j vérifient les relations :

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij} \quad (1)$$

Solution.

1. Le vecteur $\boldsymbol{\sigma}$ ayant pour composantes les matrices σ_j de Pauli, le vecteur $\boldsymbol{\alpha}$ qui figure dans l'équation de Dirac (11.1.12) a pour composantes :

$$\alpha_1 = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{bmatrix} ; \quad \alpha_2 = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{bmatrix} ; \quad \alpha_3 = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

D'autre part : $\alpha_4 = \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix}$, où $\mathbb{1}$ est la matrice unité d'ordre deux.

2. Les matrices de Pauli vérifient la relation : $\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \mathbb{1}$. Le produit des matrices de Dirac nous donne :

$$\alpha_i \alpha_j = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_i \sigma_j & 0 \\ 0 & \sigma_i \sigma_j \end{bmatrix} \quad (3)$$

d'où :

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = \begin{bmatrix} \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i \end{bmatrix} = 2\delta_{ij} \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & \mathbb{1} \end{bmatrix} \quad (4)$$

C'est la relation (1) demandée où la matrice identité d'ordre quatre est implicite.

Exercice 11.2. Ordre de grandeur des termes de structure fine de l'atome d'hydrogène

On se propose d'évaluer l'ordre de grandeur des termes de structure fine de l'atome d'hydrogène par rapport aux énergies cinétique et potentielle de l'électron.

1. Faire une estimation du rapport W_V/T , où W_V est la correction relativiste de l'énergie cinétique donnée par (11.1.22) et $T = \mathbf{p}^2/2m_e$.
2. Estimer le rapport W_{SO}/U , où W_{SO} est donné par (11.1.28) et $U = e^2/R$. On choisira une valeur de R convenable.
3. Calculer le rapport entre le terme de Darwin W_D donné par (11.1.31) et $\langle H_0 \rangle \simeq m_e c^2 \alpha^2$, où H_0 est l'hamiltonien de l'hydrogène.

Solution.

$$1. \quad \frac{W_V}{T} = \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3 c^2} \frac{2m_e}{\mathbf{p}^2} = \frac{\mathbf{p}^2}{4m_e^2 c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \quad (1)$$

Pour l'atome d'hydrogène, on a⁴ : $v/c = \alpha$, avec $\alpha = 1/137$. La relation (1) s'écrit :

$$\frac{W_V}{T} \simeq \frac{1}{4} \left(\frac{1}{137}\right)^2 = 1,3 \times 10^{-5} \quad (2)$$

2. Le terme de couplage spin-orbite W_{SO} , donné par (11.1.28), fait intervenir le produit $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. La valeur propre de L_z est égale à $\hbar m$ et celle de S_z à $\pm \hbar/2$; la grandeur de $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ est donc de l'ordre de \hbar^2 et on peut écrire :

$$W_{SO} \simeq \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} \hbar^2 \quad (3)$$

Choisissons R égal au rayon de Bohr, $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$, d'où :

$$\frac{W_{SO}}{U} = \frac{e^4}{2\hbar^2 c^2} = \frac{\alpha^2}{2} = 2,6 \times 10^{-5} \quad (4)$$

3. La valeur moyenne du terme de Darwin, donnée par (11.1.31), est proportionnelle à $|\psi(0)|^2$. L'ordre de grandeur de $|\psi(0)|^2$ s'obtient en écrivant :

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3 r = 1 \simeq |\psi(0)|^2 \mathcal{V}_0 \quad (5)$$

où \mathcal{V}_0 est le volume d'intégration physiquement pertinent et où l'on peut considérer que $\psi(\mathbf{r}) \simeq \psi(0)$. Pour un volume d'intégration formé par une sphère de rayon $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$, on a : $\mathcal{V}_0 = 4\pi a_0^3/3$ et la relation (5) donne :

$$|\psi(0)|^2 = \frac{3m_e^3 e^6}{4\pi \hbar^6} \quad (6)$$

La valeur moyenne du terme de Darwin devient, compte tenu de (6) :

$$\langle W_D \rangle = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2 = \frac{3m_e e^8}{8\hbar^4 c^2} = \frac{3}{8} m_e c^2 \alpha^4 \quad (7)$$

4. J. HLADIK et M. CHRYSOS. *Introduction à la mécanique quantique*. Dunod (2000).

On a : $\langle H_0 \rangle \simeq m_e c^2 \alpha^2$, d'où :

$$\frac{\langle W_D \rangle}{\langle H_0 \rangle} \simeq \frac{3}{8} \alpha^2 = 2 \times 10^{-5} \quad (8)$$

Les énergies dues à l'hamiltonien non relativiste H_0 de l'atome d'hydrogène étant de l'ordre de 10 eV, on voit que tous les termes de structure fine sont environ 10^4 fois plus petits que ces énergies.

Exercice 11.3. Interaction spin-orbite de l'atome d'hydrogène

On calcule la perturbation engendrée par l'interaction spin-orbite de l'atome d'hydrogène pour un état n, l donné.

1. Écrire les expressions des fonctions d'onde ψ_{nljm_j} qui sont des fonctions propres des opérateurs $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2$ avec $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, en utilisant les résultats de l'exercice 6.7.
2. Calculer l'énergie de perturbation du premier ordre due à l'interaction spin-orbite, en utilisant les valeurs des intégrales (7.3.46).

Solution.

1. La composition de deux moments cinétiques, pour j_1 quelconque et $j_2 = 1/2$, a été étudiée au cours de l'exercice 6.7. Dans le cas de l'interaction spin-orbite, on doit composer d'une part le moment orbital cinétique, caractérisé par $j_1 = l$, et le spin avec $j_2 = 1/2$. Les fonctions d'onde cherchées sont données par les expressions (6) et (8) de l'exercice 6.7. Notons $\alpha(1/2)$ et $\beta(-1/2)$ les spineurs de base correspondant respectivement aux valeurs propres $\hbar/2$ et $-\hbar/2$. On a, pour $j = l + 1/2$:

$$Z_{l,j,m_j}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(\sqrt{l+m_j + \frac{1}{2}} Y_{l,m_j-\frac{1}{2}} \alpha\left(\frac{1}{2}\right) + \sqrt{l-m_j + \frac{1}{2}} Y_{l,m_j+\frac{1}{2}} \beta\left(-\frac{1}{2}\right) \right) \quad (1)$$

Pour $j = l - 1/2$:

$$Z_{l,j,m_j}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left(-\sqrt{l-m_j + \frac{1}{2}} Y_{l,m_j-\frac{1}{2}} \alpha\left(\frac{1}{2}\right) + \sqrt{l+m_j + \frac{1}{2}} Y_{l,m_j+\frac{1}{2}} \beta\left(-\frac{1}{2}\right) \right) \quad (2)$$

Les fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont considérées avec leur coefficient de normalisation. Les fonctions $Z_{l,j,m_j}(\theta, \varphi)$ sont des fonctions propres de $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2$ et \mathbf{S}^2 . D'autre part, les fonctions $R_{n,l}(r)$ de l'atome d'hydrogène ne dépendent que de r et les opérateurs $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2$ et \mathbf{S}^2 n'opèrent que sur les variables θ, φ ou s . En conséquence, les fonctions :

$$\psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Z_{ljm_j}(\theta, \varphi) \quad (3)$$

sont aussi des fonctions propres de $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2$ et \mathbf{S}^2 , ainsi que de l'hamiltonien H de l'hydrogène.

2. L'opérateur de perturbation W_{SO} est donné par (11.1.28), soit :

$$W_{SO} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 R^3} \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (4)$$

Les fonctions $\psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi)$ sont donc des fonctions propres de W_{SO} et, par suite, le calcul de perturbation au premier ordre se ramène au calcul des éléments matriciels diagonaux de W_{SO} déterminés sur les états propres de H . Les énergies de perturbation sont données par :

$$E_{SO}^{(1)} = \langle \psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi) | W_{SO} | \psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi) \rangle \quad (5)$$

Les intégrales à calculer sont donc de la forme suivante, avec l'élément de volume donné par $dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$:

$$\frac{e^2}{4m_e^2 c^2} \int \frac{R_{nl}^2(r)}{r} dr \iint Z_{ljm_j}^* (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) Z_{ljm_j} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (6)$$

Puisque les fonctions Z_{ljm_j} sont des fonctions propres de \mathbf{J}^2 , \mathbf{L}^2 et \mathbf{S}^2 , l'intégrale double en θ et φ vaut :

$$\hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] = \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \quad (7)$$

L'intégrale dépendant de r est la valeur moyenne de r^{-3} ; cette valeur est donnée par (7.3.47), pour $l \neq 0$, à savoir :

$$\langle R^{-3} \rangle = \frac{1}{a_0^3 n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \quad (8)$$

Posons $|E_n| = m_e e^4 / 2\hbar^2 n^2$; ce sont les valeurs absolues des niveaux d'énergie de l'hydrogène. Les énergies de perturbation données par (5) s'écrivent, compte tenu de l'expression (4) de W_{SO} et des résultats (7) et (8), pour $l \neq 0$:

$$\text{pour } j = l + \frac{1}{2} : E_{SO}^{(1)+} = \frac{|E_n| \alpha^2}{2n} \frac{1}{(l+1)(l+\frac{1}{2})} \quad (9)$$

$$\text{pour } j = l - \frac{1}{2} : E_{SO}^{(1)-} = -\frac{|E_n| \alpha^2}{2n} \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})} \quad (10)$$

Pour $l = 0$, on a $j = 1/2$ et l'expression (7) est égale à zéro ; l'énergie de perturbation est alors nulle.

Exercice 11.4. Correction relativiste de l'énergie cinétique

1. Calculer la correction d'énergie de l'atome d'hydrogène due à la perturbation relativiste : $W_V = -\mathbf{P}^4 / 8m_e^3 c^2$, en utilisant les valeurs des intégrales (7.3.47).
2. Compte tenu de l'exercice 11.3, déterminer les variations des niveaux d'énergie E_n de l'atome d'hydrogène dues à $W_V + W_{SO}$.

Solution.

1. L'énergie cinétique $T = \mathbf{p}^2 / 2m_e$ permet d'écrire la perturbation W_V sous la forme : $W_V = -T^2 / 2m_e c^2$. Soit E l'énergie de l'hamiltonien H non perturbé ; on a : $E = T + V$, d'où :

$$W_V = -\frac{(E - V)^2}{2m_e c^2} = -\frac{E^2 - 2EV + V^2}{2m_e c^2} \quad (1)$$

Le calcul de la perturbation avec les fonctions d'onde $\psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi)$ obtenues dans l'exercice 11.3 conduit à un calcul de perturbation d'états non dégénérés et la correction relativiste est donnée par les éléments matriciels diagonaux de W_V . L'énergie potentielle est donnée par $V = -e^2/r$, d'où l'énergie de perturbation :

$$E_V^{(1)} = -\frac{1}{2m_e c^2} \int \psi_{nljm_j}^* (E^2 + 2E \frac{e^2}{r} + \frac{e^4}{r^2}) \psi_{nljm_j} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \quad (2)$$

Le calcul de ces intégrales fait intervenir les valeurs moyennes de $1/r$ et $1/r^2$ données par (7.3.47), à savoir :

$$\langle R^{-1} \rangle = \frac{1}{a_0 n^2} \quad ; \quad \langle R^{-2} \rangle = \frac{1}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})} \quad (3)$$

L'énergie de perturbation due à W_V est alors :

$$E_V^{(1)} = -\frac{|E_n| \alpha^2}{n} \left(\frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} \right) \quad (4)$$

2. L'énergie totale de perturbation due à $W_{SO} + W_V$ s'obtient en additionnant les expressions (9) ou (10) de l'exercice 11.3 avec $E_V^{(1)}$. Si l'on remplace l par sa valeur en fonction de j , soit $l = j + 1/2$ ou $l = j - 1/2$, on obtient l'expression unique :

$$E_{n,j}^{(1)} = -\frac{|E_n| \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (5)$$

où j prend les valeurs $j = l \pm 1/2$. Le coefficient $|E_n| \alpha^2/n$ s'écrit encore $m_e c^2 \alpha^4 / 2n^3$ en tenant compte de l'expression de $|E_n| = m_e c^2 \alpha^2 / 2n^2$. On obtient l'expression (11.3.7).

Exercice 11.5. Effet Stark

1. Faire un tableau des variations, par effet Stark, de l'énergie des niveaux $n = 1, 2, 3$ de l'atome d'hydrogène.

2. Déterminer la décomposition de la raie H_α du spectre de l'hydrogène par effet Stark, sachant que la règle de sélection est $\Delta|m| = 0, \pm 1$.

Pour $\Delta|m| = 0$, on observe un rayonnement polarisé rectilignement lors de l'observation transversale (raies de type π) et absent dans l'observation longitudinale.

Pour $\Delta|m| = \pm 1$, on obtient un rayonnement polarisé perpendiculairement au champ électrique (raies de type σ) pour l'observation transverse.

Solution.

1. Les énergies de perturbation sont données par (11.5.4). Posons $C = 3e_0 a_0 E / 2$. Les nombres n_1 et n_2 sont liés à n par : $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$ où $|m|$ prend les valeurs de 0 à $n - 1$. On obtient ainsi le tableau suivant donnant les variations d'énergie $E_n^{(1)}$. La dernière colonne indique la dégénérescence du niveau E_n (sans tenir compte du spin).

n	n_1	n_2	$ m $	$E_n^{(1)}$	l	$g = n^2$
1	0	0	0	0	0	1
2	1	0	0	$2C$	0, 1	4
	0	0	1	0		
	0	1	0	$-2C$		
3	2	0	0	$6C$	0, 1, 2	9
	1	0	1	$3C$		
	0	0	2	0		
	1	1	0	0		
	0	1	1	$-3C$		
	0	2	0	$-6C$		

2. La raie H_α correspond à la transition $n = 2 \leftrightarrow n = 3$. On obtient le diagramme suivant de décomposition de la raie H_α (Fig. 11.1).

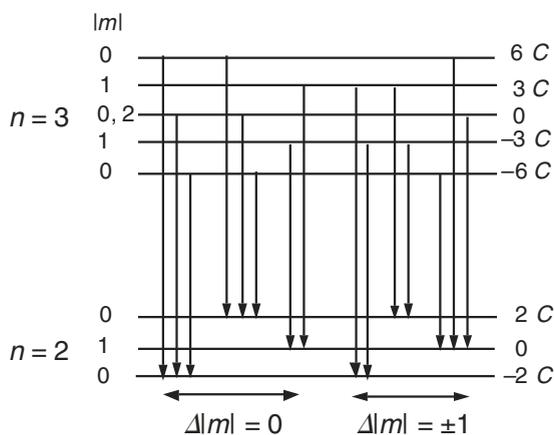


Figure 11.2

On observe 8 transitions π et 7 transitions σ . Le nombre de transitions théoriquement possibles est donné par $(2n' - 1)(2n'' - 1)$. Avec $n' = 2$ et $n'' = 3$, on a :

$$(4 - 1)(6 - 1) = 15 \text{ raies Stark}$$

Les fréquences ν des raies Stark sont données par :

$$\nu = \nu_0 + (C/h)[3(n'_1 - n'_2) - 2(n''_1 - n''_2)]$$

Les raies Stark sont réparties de part et d'autre de la raie initiale de fréquence ν_0 .

Chapitre 12

Identité des particules

12.1 PARTICULES INDISCERNABLES

12.1.1 Principe d'indiscernabilité

En mécanique quantique, les équations classiques du mouvement d'une particule n'étant respectées qu'en moyenne, on ne pourra pas déterminer son mouvement exact au cours du temps et la notion de trajectoire perd son sens.

Envisageons le cas de deux particules identiques, numérotées (1) et (2), qui entrent en collision. Durant celle-ci, les paquets d'onde des deux particules se recouvrent et la détection d'une particule après la collision ne permet pas de savoir s'il s'agit de celle numérotée (1) ou (2) avant la collision. En effet, si l'on schématise les « chemins » suivis par les particules par deux trajets différents, selon la figure 12.1, le détecteur D ne permet pas de déterminer lequel de ces deux « chemins » a été effectivement suivi.

En conséquence, des particules identiques perdent complètement leur individualité et deviennent *indiscernables*. Cette notion constitue le *principe d'indiscernabilité* dont on déduit certaines propriétés fondamentales des vecteurs d'état des systèmes constitués d'un nombre arbitraire de particules identiques.

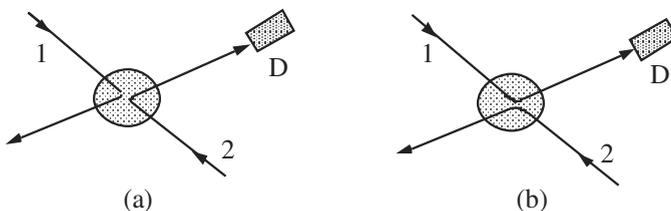


Figure 12.1

12.1.2 Fonctions d'onde symétrique et antisymétrique

a) Système de deux particules indiscernables

Considérons un système formé de deux particules identiques et notons $1 = (x_1, y_1, z_1)$ les coordonnées d'une des particules et $2 = (x_2, y_2, z_2)$ les coordonnées de l'autre. Les états du système sont décrits par les fonctions d'onde $\psi(1, 2)$.

Les particules étant indiscernables, l'hamiltonien du système et les états de celui-ci doivent rester strictement équivalents du point de vue physique lorsqu'on permute les deux particules entre elles. Après permutation, la fonction d'onde du système s'écrit : $\psi(2, 1)$ et elle doit être identique, à un facteur de phase près indépendant des coordonnées des deux particules, à $\psi(1, 2)$, d'où :

$$\psi(2, 1) = e^{i\alpha} \psi(1, 2) \quad (12.1.1)$$

Une nouvelle permutation des coordonnées des particules fait retrouver l'état initial, d'où :

$$\psi(1, 2) = e^{i\alpha} \psi(2, 1) = e^{2i\alpha} \psi(1, 2) \quad (12.1.2)$$

On doit donc avoir : $e^{2i\alpha} = 1$, soit $e^{i\alpha} = \pm 1$, et par conséquent :

$$\psi(1, 2) = \pm \psi(2, 1) \quad (12.1.3)$$

Les fonctions d'onde peuvent donc être de deux sortes : soit la fonction reste identique à elle-même lors d'une permutation des particules et on dit que cette fonction est *symétrique*, soit elle change de signe et la fonction est dite *antisymétrique*.

b) Système de N particules indiscernables

La propriété de symétrie ou d'antisymétrie des fonctions d'onde se généralise à tous les systèmes formés d'un nombre arbitraire de particules identiques.

Considérons, par exemple, un système de trois particules dont la fonction d'onde est notée $\psi(1, 2, 3)$. Il existe à présent six permutations possibles conduisant aux fonctions d'onde $\psi(1, 2, 3)$, $\psi(1, 3, 2)$, $\psi(3, 1, 2)$, $\psi(3, 2, 1)$, $\psi(2, 3, 1)$, $\psi(2, 1, 3)$.

Si toutes ces permutations donnent des fonctions égales entre elles, alors la fonction ψ est dite *complètement symétrique*.

Par contre, si la fonction change de signe lorsqu'on effectue un nombre impair de permutations et reste égale à elle-même si l'on effectue un nombre pair de permutations, la fonction d'onde est dite *complètement antisymétrique*. C'est le cas lorsque, dans l'exemple précédent, on a :

$$\begin{aligned} \psi(1, 2, 3) &= \psi(3, 1, 2) = \psi(2, 3, 1) \\ \psi(1, 2, 3) &= -\psi(3, 2, 1) = -\psi(1, 3, 2) = -\psi(2, 1, 3) \end{aligned} \quad (12.1.4)$$

De manière générale, tous les systèmes de particules indiscernables ont une fonction d'onde qui doit être soit complètement symétrique, soit complètement antisymétrique. Les fonctions d'onde de *tous les états* d'un système donné doivent évidemment posséder la même symétrie, sinon une combinaison linéaire de différents types de fonctions n'aurait aucune symétrie et ne saurait représenter un état du système.

12.1.3 Vecteurs d'état complètement symétriques ou antisymétriques

À toute fonction d'onde décrivant un système formé de particules identiques, on associe un vecteur d'état ayant la même symétrie que la fonction d'onde. Un ket complètement symétrique est tel qu'il reste égal à lui-même après une permutation quelconque des particules du système. Un ket complètement antisymétrique reste inchangé lors d'un nombre pair de permutations par rapport à l'état initial et change de signe lors d'un nombre impair de permutations.

a) Opérateur de permutation

On peut formaliser la définition de la symétrie d'un vecteur d'état en introduisant les *opérateurs de permutation* agissant sur les vecteurs d'état.

Considérons un système formé de N particules identiques et notons $\mathcal{H}(i)$ l'espace des états physiques de la $i^{\text{ème}}$ particule ; la notation (i) désigne le numéro de la particule. Tous les états de chaque espace $\mathcal{H}(i)$ sont évidemment les mêmes quelle que soit la particule i . L'espace des états du système de N particules est le produit tensoriel :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(1) \otimes \mathcal{H}(2) \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}(N) \quad (12.1.5)$$

Si l'on choisit des vecteurs de base, notés $|u_j(i)\rangle$ de l'espace $\mathcal{H}(i)$, alors les vecteurs de base de l'espace \mathcal{H} sont donnés par les produits tensoriels :

$$|u_j(1)\rangle \otimes |u_k(2)\rangle \otimes \cdots \otimes |u_l(N)\rangle = |u_j(1), u_k(2), \dots, u_l(N)\rangle \quad (12.1.6)$$

Considérons une permutation quelconque entre les particules du système physique et associons à cette permutation un opérateur de permutation agissant sur les vecteurs d'états. À titre d'exemple, permutons la particule 1 avec la particule 2. Les vecteurs de base (12.1.6) se transforment en vecteurs :

$$|u_j(2)\rangle \otimes |u_k(1)\rangle \otimes \cdots \otimes |u_l(N)\rangle = |u_j(2), u_k(1), \dots, u_l(N)\rangle \quad (12.1.7)$$

Associons à cette permutation l'opérateur P_{21} agissant sur les vecteurs d'état de l'espace \mathcal{H} et défini par :

$$P_{21}|u_j(1), u_k(2), \dots, u_l(N)\rangle = |u_j(2), u_k(1), \dots, u_l(N)\rangle \quad (12.1.8)$$

Pour chaque permutation entre les N particules, on peut ainsi définir un opérateur qui, agissant sur un des vecteurs de la base initiale (12.1.6), donne un vecteur correspondant à la permutation considérée. Comme il existe $N!$ permutations des particules, on peut définir $N!$ opérateurs de permutation.

b) Kets complètement symétriques ou antisymétriques

Représentons par le symbole η une permutation quelconque des N premiers entiers et notons P_η l'opérateur de permutation correspondant. L'action de P_η sur un vecteur ket quelconque de l'espace des états s'obtient simplement en développant ce ket sur la base (12.1.6). Quelle que soit la permutation P_η , un ket $|\psi_S\rangle$ tel que :

$$P_\eta|\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle \quad (12.1.9)$$

est appelé un ket complètement symétrique. De même, pour toute permutation P_η , un ket $|\psi_A\rangle$ tel que :

$$P_\eta|\psi_A\rangle = \varepsilon_\eta|\psi_A\rangle \quad (12.1.10)$$

avec : $\varepsilon_\eta = 1$ si P_η correspond à une permutation paire,

$\varepsilon_\eta = -1$ si P_η correspond à une permutation impaire

est appelé un ket complètement antisymétrique. L'ensemble des kets $|\psi_S\rangle$ forme un sous-espace vectoriel \mathcal{H}_S de l'espace des états \mathcal{H} et l'ensemble des kets $|\psi_A\rangle$, un sous-espace \mathcal{H}_A .

12.1.4 Propriétés des opérateurs de permutation

L'ensemble des $N!$ opérateurs de permutation relatifs aux permutations de N particules constitue un groupe ainsi qu'il est facile de le vérifier. Notons que les opérateurs de permutation ne commutent pas entre eux.

a) Opérateur unitaire P_{21}

Montrons que les opérateurs de permutation sont unitaires. Pour cela, considérons un système formé de deux particules et notons P_{21} l'opérateur de permutation correspondant à la permutation de la particule 1 avec la particule 2. La définition (12.1.8) montre qu'on a :

$$(P_{21})^2 = \mathbb{I} \quad (12.1.11)$$

D'autre part, calculant les éléments de matrice de P_{21} et P_{21}^\dagger , on trouve que ces éléments sont égaux entre eux, d'où :

$$P_{21}^\dagger = P_{21} \quad (12.1.12)$$

En multipliant à gauche ou à droite chaque terme de (12.1.12) par P_{21} , et en tenant compte de (12.1.11), on obtient :

$$P_{21}^\dagger P_{21} = P_{21} P_{21}^\dagger = \mathbb{I} \quad (12.1.13)$$

ce qui montre que P_{21} est un opérateur unitaire.

b) Transposition

Considérons à présent un système comportant N particules. On appelle *transposition* une permutation qui échange seulement deux particules entre elles sans toucher aux autres. Les opérateurs de transposition ont les mêmes propriétés que l'opérateur P_{21} puisque seules deux particules sont concernées par une transposition.

Or toute permutation peut être décomposée en un produit de transpositions. Par suite, tout opérateur de permutation P_η est un produit d'opérateurs de transposition tous unitaires et il s'ensuit que P_η est unitaire.

c) Symétriseur et antisymétriseur

Définissons les opérateurs S et A par :

$$S = \frac{1}{N!} \sum_{\eta} P_{\eta} \quad ; \quad A = \frac{1}{N!} \sum_{\eta} \varepsilon_{\eta} P_{\eta} \quad (12.1.14)$$

où les sommations sont étendues aux $N!$ permutations des N premiers entiers. Nous allons voir que S et A sont respectivement des projecteurs sur \mathcal{H}_S et \mathcal{H}_A . Ils sont appelés pour cette raison *symétriseur* et *antisymétriseur*.

Montrons d'abord que le symétriseur S et l'antisymétriseur A sont tels que :

$$SP_{\alpha} = P_{\alpha}S = S \quad ; \quad P_{\alpha}A = AP_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha}A \quad (12.1.15)$$

où P_{η} est un opérateur de permutation quelconque. En effet, $P_{\eta}P_{\alpha} = P_{\beta}$ est encore un opérateur de permutation tel que $\varepsilon_{\eta} = \varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta}$. Pour P_{α} fixé, prenons successivement toutes les permutations P_{η} du groupe des $N!$ permutations ; alors les produits P_{β} redonnent une fois et une seule chacune de ces permutations puisqu'on obtient ainsi tous les éléments du groupe. On a :

$$SP_{\alpha} = \frac{1}{N!} \sum_{\eta} P_{\eta} P_{\alpha} = \frac{1}{N!} \sum_{\beta} P_{\beta} = S \quad (12.1.16)$$

$$AP_{\alpha} = \frac{1}{N!} \sum_{\eta} \varepsilon_{\eta} P_{\eta} P_{\alpha} = \frac{1}{N!} \varepsilon_{\alpha} \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta} P_{\beta} = \varepsilon_{\alpha}A \quad (12.1.17)$$

La démonstration est analogue pour $P_{\alpha}S = S$ et $P_{\alpha}A = A$. Tout vecteur $S|\psi\rangle$ est un vecteur symétrique puisque, selon (12.1.15), on a :

$$P_{\alpha}S|\psi\rangle = S|\psi\rangle \quad (12.1.18)$$

L'opérateur S transforme donc tout vecteur $|\psi\rangle$ en un vecteur symétrique ; c'est un *projecteur* sur l'espace \mathcal{H}_S . De même :

$$P_{\alpha}A|\psi\rangle = \varepsilon_{\alpha}A|\psi\rangle \quad (12.1.19)$$

et A est un projecteur sur l'espace \mathcal{H}_A .

12.1.5 Postulat de symétrisation

Les fonctions d'onde d'un système de particules identiques doivent être soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques. C'est le *postulat de symétrisation* qu'on peut énoncer de façon générale :

Les vecteurs d'état d'un système de particules identiques sont, suivant la nature des particules, soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques par rapport aux permutations de ces particules.

a) Bosons et fermions

Les particules pour lesquelles les vecteurs d'état sont complètement symétriques sont appelées des *bosons* et elles obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Lorsque les vecteurs d'état sont complètement antisymétriques, les particules sont appelées des *fermions* et elles obéissent à la statistique de Fermi-Dirac.

Toutes les particules quantiques actuellement connues se classent dans l'une de ces deux catégories et elles vérifient la propriété expérimentale suivante : *les bosons sont des particules de spin entier alors que les fermions ont un spin demi-entier.*

Parmi les particules les plus classiques, notons que les électrons, protons, neutrons, muons, etc. sont des fermions. Les photons, mésons, etc. sont des bosons.

b) Particules composées

Considérons des particules quantiques formées elles-mêmes de bosons ou de fermions. Ces particules composées, notées A, vont être elles-mêmes des bosons ou des fermions selon la parité du nombre de fermions élémentaires qui les composent.

En effet, si l'on permute deux particules de type A, la permutation de leurs bosons constitutifs n'affecte pas le vecteur d'état ; seule la permutation des fermions la fait changer de signe. Donc si A ne comporte que des bosons, le vecteur d'état reste inchangé. Si A contient un nombre pair de fermions, on a un nombre pair de changements de signe lors de la permutation des particules A et leur ket reste inchangé. Les particules A sont dans ce cas des bosons.

Par contre, une permutation de deux particules A, comportant un nombre impair de fermions, engendre un nombre impair de changements de signe du vecteur d'état et les particules A sont des fermions.

Ainsi les noyaux atomiques constitués d'un nombre impair de nucléons sont des fermions tandis que ceux qui sont formés d'un nombre pair sont des bosons.

12.2 CONSTRUCTION DES VECTEURS D'ÉTATS PHYSIQUES

Considérons un système formé de N particules identiques, bosons ou fermions, tel qu'on puisse négliger les interactions entre particules. Supposons connus les états individuels $|u_k(i)\rangle$ de chaque particule i . Quelle est l'expression du vecteur d'état du système décrivant un état physique donné, en fonction des $|u_k(i)\rangle$?

12.2.1 Unicité d'un vecteur d'état physique

Soit $|u\rangle = |u_j(1), u_k(2), \dots, u_l(N)\rangle$ un vecteur normé, susceptible de décrire mathématiquement un état physique d'un système comportant N particules. Notons \mathcal{H}_u l'espace engendré par $|u\rangle$ et par toutes ses transformées $P_\eta|u\rangle$, où les P_η sont les opérateurs de permutation.

Tous les kets de \mathcal{H}_u pourraient mathématiquement décrire l'état physique considéré mais le postulat de symétrisation restreint le choix puisque les kets mathématiques susceptibles de décrire un état physique doivent appartenir à \mathcal{H}_S pour les bosons ou \mathcal{H}_A pour les fermions. Nous allons voir que \mathcal{H}_u contient un seul ket de \mathcal{H}_S ou un seul ket de \mathcal{H}_A , ce qui permet de déterminer le ket de \mathcal{H}_u qui doit représenter un état physique donné du système.

► Vecteurs physiques

Appliquons les opérateurs S et A au vecteur ket $|u\rangle$ en utilisant les propriétés respectives (12.1.18) et (12.1.19); on obtient :

$$S|u\rangle = SP_\alpha|u\rangle \quad ; \quad A|u\rangle = \varepsilon_\alpha AP_\alpha|u\rangle \quad (12.2.1)$$

Les opérateurs S et A étant des projecteurs respectivement sur \mathcal{H}_S et \mathcal{H}_A , les relations (12.2.1) montrent que les projections de tous les vecteurs de \mathcal{H}_u sur \mathcal{H}_S ou \mathcal{H}_A sont colinéaires. Ainsi le vecteur $S|u\rangle$ est le ket de \mathcal{H}_u qui doit être associé à un état physique donné d'un système de bosons et ce vecteur, à un facteur de phase près, est unique. De même, pour un système de fermions, c'est le vecteur $A|u\rangle$ qui est le vecteur d'état. Nous appellerons les vecteurs $S|u\rangle$ et $A|u\rangle$, les *vecteurs physiques* des états d'un système.

12.2.2 Construction des vecteurs d'états physiques

Pour obtenir le ket physique correspondant à un état donné d'un système de N particules identiques, il faut d'abord obtenir les kets individuels des particules permettant de construire le vecteur $|u\rangle$ correspondant à l'état physique considéré. Le vecteur $S|u\rangle$, ou $A|u\rangle$, est alors normé et constitue ainsi le vecteur d'état physique cherché.

a) Système de bosons

Soit un système formé de N bosons identiques. Notons $|u_k(i)\rangle$ l'état individuel du boson i et soit $|u\rangle = |u_j(1), u_k(2), \dots, u_l(N)\rangle$, le vecteur $|u\rangle$ étant supposé normé.

Après application du symétriseur S au ket $|u\rangle$, on obtient le vecteur d'état physique du système qui a pour expression, après normalisation :

$$|\psi_{jk\dots l}(1, 2, \dots, N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\eta=1}^{N!} P_\eta |u_j(1), u_k(2), \dots, u_l(N)\rangle \quad (12.2.2)$$

où P_η spécifie une permutation des particules dans les divers états individuels. Notons que certains indices j, k, \dots, l peuvent se répéter et donc plusieurs particules peuvent se trouver dans le même état individuel.

b) Système de fermions

Considérons tout d'abord un système formé de trois fermions identiques. Soient $|u_j(1)\rangle$, $|u_k(2)\rangle$ et $|u_l(3)\rangle$ les kets normés des états individuels de ces fermions. Le vecteur $|u\rangle = |u_j(1), u_k(2), u_l(3)\rangle$ est antisymétrisé par application de A , d'où :

$$A|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{\eta=1}^{3!} \varepsilon_{\eta} P_{\eta} |u_j(1), u_k(2), u_l(3)\rangle \quad (12.2.3)$$

On remarque que les signes des termes de la somme (12.2.3) sont les mêmes que ceux obtenus lors du développement d'un déterminant d'ordre trois. On peut donc écrire (12.2.3) sous la forme d'un *déterminant de Slater* :

$$A|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} |u_j(1)\rangle & |u_k(1)\rangle & |u_l(1)\rangle \\ |u_j(2)\rangle & |u_k(2)\rangle & |u_l(2)\rangle \\ |u_j(3)\rangle & |u_k(3)\rangle & |u_l(3)\rangle \end{vmatrix} \quad (12.2.4)$$

Le vecteur $A|u\rangle$ change bien de signe si l'on permute deux particules entre elles car ceci revient à permuter deux lignes du déterminant qui alors change de signe. Si deux états individuels sont identiques, par exemple, $|u_j\rangle = |u_k\rangle$, le déterminant a alors deux colonnes identiques et $A|u\rangle$ est nul. Un tel état physique est donc exclu par le postulat de symétrisation et deux fermions ne peuvent pas se trouver dans le même état individuel.

Pour un système formé de N fermions identiques, le déterminant de Slater (12.2.4) se généralise en formant N colonnes dans lesquelles on porte un état individuel pour chacune des particules. On obtient un déterminant d'ordre N ce qui exclut le cas où deux états individuels coïncident. On en déduit :

Principe d'exclusion de Pauli. Dans un système de fermions identiques, plusieurs fermions ne peuvent occuper simultanément le même état quantique.

12.2.3 Niveaux d'énergie d'un système de particules indépendantes

Considérons un système de N particules identiques *indépendantes*, c'est-à-dire n'interagissant pas entre elles ou tout au moins dont on peut négliger les interactions en première approximation. L'hamiltonien du système est alors une somme d'hamiltoniens relatifs à chacune des particules :

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (12.2.5)$$

Les valeurs et les états propres de H sont déterminés en calculant ceux d'un hamiltonien individuel :

$$h(i)|\psi_{n_i}\rangle = E_{n_i}|\psi_{n_i}\rangle \quad (12.2.6)$$

a) État fondamental : bosons

Supposons que le spectre des $h(i)$ soit discret et non dégénéré. Si le système est formé de bosons, les kets physiques sont de la forme (12.2.2) et l'énergie correspondante est la somme des N énergies individuelles E_{n_i} :

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N} \quad (12.2.7)$$

Dans l'état fondamental du système, tous les bosons sont dans l'état $|\psi_1\rangle$ correspondant à l'état de plus basse énergie E_1 . L'énergie de l'état fondamental est donc :

$$E_{1,1, \dots, 1} = NE_1 \quad (12.2.8)$$

et son vecteur d'état physique est :

$$|\psi_{1,1, \dots, 1}^{(S)}(1, 2, \dots, N)\rangle = |u_1(1), u_1(2), \dots, u_1(N)\rangle \quad (12.2.9)$$

b) État fondamental : fermions

Lorsque le système est constitué de fermions identiques, les kets physiques sont des déterminants de Slater et les énergies du système sont toujours des sommes de la forme (12.2.7) mais les niveaux individuels ne peuvent plus être quelconques. En particulier, dans l'état fondamental, les N fermions ne peuvent pas se trouver dans le même état $|\psi_1\rangle$. Supposons les énergies individuelles E_n ordonnées par valeurs croissantes, alors l'énergie de l'état fondamental est :

$$E_{1,2, \dots, N} = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (12.2.10)$$

et cet état est décrit par le déterminant de Slater normé :

$$|\psi_{1,2, \dots, N}^{(A)}(1, 2, \dots, N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |u_1(1)\rangle & |u_2(1)\rangle & \dots & |u_N(1)\rangle \\ |u_1(2)\rangle & |u_2(2)\rangle & \dots & |u_N(2)\rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ |u_1(N)\rangle & |u_2(N)\rangle & \dots & |u_N(N)\rangle \end{vmatrix} \quad (12.2.11)$$

On appelle *énergie de Fermi* du système, l'énergie individuelle la plus élevée, E_N , atteinte dans son état fondamental. Remarquons que les énergies individuelles E_n sont souvent dégénérées. Dans ce cas, ces énergies peuvent être prises en compte dans (12.2.10) un nombre de fois égal à leur degré de dégénérescence.

12.3 ATOME D'HÉLIUM

12.3.1 Espace des vecteurs d'états physiques

Illustrons les principes précédents sur l'exemple d'un système de deux électrons situés dans le champ coulombien d'un noyau de charge Ze_0 . C'est le cas de l'atome d'hélium ($Z = 2$) mais également des atomes ionisés ($Z - 2$) fois.

L'énergie des électrons de masse m_e qui se déplacent dans le champ central créé par la charge Ze_0 est donnée par :

$$E = \frac{1}{2m_e}(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (12.3.1)$$

où r_1 et r_2 sont respectivement les distances des électrons (1) et (2) à la charge Ze_0 du noyau ; r_{12} est la distance relative entre les deux électrons.

L'opérateur hamiltonien du système s'obtient en remplaçant les distances r_1 , r_2 , r_{12} respectivement par les opérateurs R_1 , R_2 , R_{12} ; les impulsions \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 sont remplacées par les opérateurs \mathbf{P}_1 et \mathbf{P}_2 . Considérant de plus le spin des électrons, nous ajoutons un opérateur H_1 qui représente l'interaction spin-orbite. L'hamiltonien du système est alors :

$$H = \frac{1}{2m_e}(\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2) - \frac{Ze^2}{R_1} - \frac{Ze^2}{R_2} + \frac{e^2}{R_{12}} + H_1 \quad (12.3.2)$$

a) Espaces symétrique et antisymétrique des orbitales

Lors d'une première approximation, négligeons l'énergie d'interaction e^2/R_{12} ainsi que celle de spin-orbite H_1 . Définissons les hamiltoniens relatifs à chaque particule, soit :

$$h_\alpha = \frac{1}{2m_e}\mathbf{P}_\alpha^2 - \frac{Ze^2}{R_\alpha} \quad ; \quad \alpha = 1, 2 \quad (12.3.3)$$

L'opérateur h_α agit sur les vecteurs d'état de l'espace \mathcal{H}_α relatifs à l'électron α ; c'est l'hamiltonien d'un ion hydrogénoïde. Formons l'espace \mathcal{H} défini par :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \quad (12.3.4)$$

L'hamiltonien H_0 agissant sur les vecteurs \mathcal{H} est défini par :

$$H_0 = h_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes h_2 \quad (12.3.5)$$

Notons $|\psi(1)\rangle$ et $|\phi(2)\rangle$ les vecteurs, ou orbitales, des espaces respectifs \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 . Chacun de ces vecteurs est caractérisé par un jeu de trois nombres quantiques n , l , m_l . Les orbitales symétriques et antisymétriques normalisées sont les suivantes :

$$|\psi(1), \phi(2)\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi(1), \phi(2)\rangle + |\psi(2), \phi(1)\rangle] \quad (12.3.6)$$

$$|\psi(1), \phi(2)\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi(1), \phi(2)\rangle - |\psi(2), \phi(1)\rangle] \quad (12.3.7)$$

Notons $\mathcal{H}_S^{\text{orb}}$ et $\mathcal{H}_A^{\text{orb}}$ les espaces formés respectivement par les orbitales symétriques et antisymétriques. L'espace \mathcal{H} est la somme directe :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S^{\text{orb}} \oplus \mathcal{H}_A^{\text{orb}} \quad (12.3.8)$$

Remarquons que la décomposition de \mathcal{H} en une somme directe des espaces symétrique et antisymétrique est un cas particulier pour $N = 2$ mais n'est plus vraie pour $N > 2$.

b) Espace des spins

Les kets physiques doivent tenir compte à la fois des orbitales (12.3.6) et (12.3.7) et des vecteurs d'état de spin des électrons. Notons $|\alpha(i)\rangle$ et $|\beta(i)\rangle$ les vecteurs individuels de spin ; ces vecteurs correspondent respectivement aux valeurs $m_s = 1/2$ et $m_s = -1/2$. Pour le système à deux électrons, l'espace des spins, noté S , est de dimension quatre. Les vecteurs symétriques de S sont les suivants :

$$\begin{aligned} & |\alpha(1), \alpha(2)\rangle \quad ; \quad |\beta(1), \beta(2)\rangle \\ & |\alpha(1), \alpha(2)\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1), \beta(2)\rangle + |\alpha(2), \beta(1)\rangle] \end{aligned} \quad (12.3.9)$$

Ces trois vecteurs correspondent à la valeur $S = 1$ du spin du système et respectivement à $m_s = 1, -1, 0$. Il reste un vecteur antisymétrique :

$$|\alpha(1), \alpha(2)\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1), \beta(2)\rangle - |\alpha(2), \beta(1)\rangle] \quad (12.3.10)$$

Ce vecteur correspond à la valeur $S = 0$ du spin du système. Les quatre vecteurs donnés par (12.3.9) et (12.3.10) forment une base orthonormée de l'espace des spins S . Notons S_A et S_S les sous-espaces antisymétrique et symétrique ; on a la somme directe des espaces :

$$S = S_A \oplus S_S \quad (12.3.11)$$

c) Espace des états physiques

Formons à présent l'espace des vecteurs décrivant les états physiques du système qui doivent être antisymétriques. Combinant une orbitale symétrique et un spin antisymétrique, on obtient un vecteur antisymétrique décrivant un *état singulet* :

$$|\psi(1), \phi(2)\rangle_S \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1), \beta(2)\rangle - |\alpha(2), \beta(1)\rangle] \quad (12.3.12)$$

Ce vecteur forme une base d'un espace $\mathcal{H}_S^{\text{orb}} \otimes S_A$. Combinons également une orbitale antisymétrique et un spin symétrique. On obtient ainsi trois vecteurs décrivant un *état triplet* :

$$\begin{aligned} & |\psi(1), \phi(2)\rangle_A \otimes |\alpha(1), \alpha(2)\rangle \quad ; \quad |\psi(1), \phi(2)\rangle_A \otimes |\beta(1), \beta(2)\rangle \\ & |\psi(1), \phi(2)\rangle_A \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1), \beta(2)\rangle + |\alpha(2), \beta(1)\rangle] \end{aligned} \quad (12.3.13)$$

Ces trois vecteurs forment une base orthonormée d'un espace $\mathcal{H}_A^{\text{orb}} \otimes S_S$. L'espace des vecteurs physiques est la somme directe :

$$\mathcal{H}_{\text{physique}} = (\mathcal{H}_S^{\text{orb}} \otimes S_A) \oplus (\mathcal{H}_A^{\text{orb}} \otimes S_S) \quad (12.3.14)$$

Les états décrits par les vecteurs de l'espace $\mathcal{H}_S^{\text{orb}} \otimes S_A$ sont les états singulets de l'hélium, appelés états du *parahélium*. Les états de $\mathcal{H}_A^{\text{orb}} \otimes S_S$ sont des états triplets appelés états de l'*orthohélium*.

Remarque : Notons que l'espace \mathcal{S} , défini par (12.3.11), est un espace vectoriel de représentation de $D^{(j'j')}$, pour $j = j' = 1/2$ du groupe $SO(3)$, soit $D^{(1/2, 1/2)} = D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)}$. Selon la décomposition de Clebsch-Gordan, on a :

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1)} \oplus D^{(0)} \quad (12.3.15)$$

L'espace \mathcal{S}_S est donc l'espace de représentation de $D^{(1)}$ et l'espace \mathcal{S}_A , celui de $D^{(0)}$.

12.3.2 Spectre de H_0

a) Approximation des électrons indépendants

Lorsqu'on néglige l'énergie d'interaction des électrons entre eux ainsi que celle de spin-orbite, l'hamiltonien du système à deux électrons est donné par (12.3.5). Notons $|n l m_l\rangle$ et $|n' l' m'_l\rangle$ les kets respectifs des électrons indépendants (1) et (2). Les vecteurs de base de $\mathcal{H}_S^{\text{orb}}$ et $\mathcal{H}_A^{\text{orb}}$ sont donnés respectivement par (12.3.6) et (12.3.7). Avec les notations des kets des atomes hydrogénoïdes, ces vecteurs s'écrivent :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|nlm_l\rangle_1 \otimes |n'l'm'_l\rangle_2 \pm |n'l'm'_l\rangle_1 \otimes |nlm_l\rangle_2] \quad (12.3.16)$$

Le spectre de H_0 est obtenu en appliquant l'hamiltonien H_0 aux vecteurs (12.3.16). Le résultat est la somme des énergies des électrons (1) et (2), soit :

$$E_{nn'}^0 = -Z^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right) \quad (12.3.17)$$

Pour l'hélium, $Z = 2$ et le facteur $R_{\text{He}} = 2m_e e^4 / \hbar^2$ est égal à $R_{\text{He}} = 54,4 \text{ eV}$.

b) Niveau fondamental

Dans l'état fondamental, les orbitales individuelles sont $|n = 1, l = 0, m_l = 0\rangle$ et $|n' = 1, l' = 0, m'_l = 0\rangle$. Le ket antisymétrique formé à partir de ces orbitales est égal à zéro et l'hélium ne peut être, dans l'état fondamental, que dans un état parahélium. Il en est d'ailleurs de même pour tous les états tels que $n = n', l = l', m_l = m'_l$.

Le niveau d'énergie de l'état fondamental de l'hélium est, dans l'approximation des électrons indépendants, selon (12.3.17) :

$$E_{11}^0 = -2R_{\text{He}} = 108,8 \text{ eV}.$$

c) Niveaux excités

Tous les niveaux excités décrits par (12.3.17) ne sont pas des niveaux discrets possibles pour l'atome d'hélium. On sait en effet que l'hélium peut être ionisé une ou deux fois. L'énergie de l'ion He^+ , correspondant à $n = 1$ et $n' = \infty$, est alors : $E_{1\infty}^0 = -R_{\text{He}}$.

Lorsqu'on excite l'atome, ce sont les niveaux intermédiaires entre E_{11}^0 et $E_{1\infty}^0$ qui seront occupés. On remarque en effet que pour $n = n' = 2$, par exemple, l'énergie est : $E_{22}^0 = -R_{\text{He}}/2 > E_{1\infty}^0$. Cela signifie que pour porter l'hélium dans l'état $n = n' = 2$, il faut fournir à l'atome une énergie supérieure à celle d'ionisation. Or, il n'est pas possible de garder, sauf durant un temps très court, deux électrons dans un tel état puisqu'un électron sera désexcité dans un niveau d'énergie inférieure, l'énergie libérée étant conférée à l'autre électron qui s'éjecte. C'est le phénomène d'auto-ionisation à partir des états de diffusion qui présentent pendant un temps très bref des caractéristiques d'un état lié, appelés *résonances de Feshbach*. Il en est de même pour les autres valeurs de n et n' quelconques, sauf lorsque $n = 1$ et n' quelconque. En conséquence, les niveaux discrets de l'atome d'hélium sont donnés par :

$$E_{1n}^0 = -R_{\text{He}} \left(1 + \frac{1}{n^2} \right) \quad (12.3.18)$$

Les kets (12.3.16) se réduisent finalement aux kets suivants :

$$|1, 0, 0; nlm_l\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 0, 0\rangle_1 \otimes |nlm_l\rangle_2 \pm |nlm_l\rangle_1 \otimes |1, 0, 0\rangle_2] \quad (12.3.19)$$

12.3.3 Niveaux d'énergie de l'atome d'hélium

a) Énergie d'interaction coulombienne entre électrons

L'énergie potentielle e^2/R_{12} peut être considérée comme une perturbation. Bien que cette énergie ne soit pas très petite par rapport à E_{1n}^0 , la méthode des perturbations donne cependant des résultats acceptables.

L'énergie de perturbation d'ordre un, $E^{(1)}$, correspondant aux états para et ortho-hélium est donnée par :

$$E_{n,l,\pm}^{(1)} = \pm \langle 1, 0, 0; nlm_l | \frac{e^2}{R_{12}} | 1, 0, 0; nlm_l \rangle_{\pm} \quad (12.3.20)$$

Il en résulte que la répulsion électrostatique entre les électrons lève la dégénérescence en l .

b) Interaction d'échange

Remarquons qu'à une valeur donnée de l correspondent deux valeurs des énergies de perturbation selon qu'on considère les états para ou ortho-hélium lors du calcul des intégrales (12.3.20). L'énergie $E_{n,l,+}^{(1)}$ correspond à des états para appartenant à l'espace $\mathcal{H}_S^{\text{orb}} \otimes \mathcal{S}_A$, donc à des états de spin $S = 0$. De même, $E_{n,l,-}^{(1)}$ correspond à des états de spin $S = 1$.

Les niveaux d'énergie qui résultent de la levée de la dégénérescence par la perturbation e^2/R_{12} sont donc caractérisés par l mais également par le spin S bien que n n'intervient pas explicitement dans e^2/R_{12} les spins des électrons. On peut donc

dire qu'il existe une certaine interaction spécifique des électrons conduisant à la dépendance de l'énergie du système vis-à-vis de son spin total ; cet effet est appelé *interaction d'échange*. C'est un effet purement quantique qui disparaît à la limite lorsqu'on passe à la mécanique classique.

c) Autres énergies d'interaction

Dans le cas de l'hélium, l'énergie d'interaction spin-orbite se calcule de façon analogue à celle qui a été utilisée pour l'atome d'hydrogène. Si, de plus, on prend en compte les différentes interactions qui se produisent entre les deux spins et les deux moments orbitaux, on obtient une levée de la dégénérescence des niveaux triplets en trois sous-niveaux.

Une étude plus approfondie de l'atome d'hélium en tant qu'exemple type du problème à trois corps est faite dans le chapitre 14, après avoir traité au cours du chapitre 13 les atomes polyélectroniques et leur structure.

EXERCICES

Exercice 12.1. Hamiltonien de l'atome d'hélium

1. Écrire l'hamiltonien H de l'atome d'hélium en réalisation $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle$, en négligeant l'interaction spin-orbite. On notera $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ l'énergie d'interaction électrostatique entre les électrons.
2. Soit \mathbf{L}_i , $i = 1, 2$, le moment cinétique orbital relatif à l'électron i . L'hamiltonien H commute-t-il avec \mathbf{L}_i ?
3. Soit $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$. L'hamiltonien H commute-t-il avec \mathbf{L} ?

Solution.

1. Soit $H_i = (-\hbar^2/2m_e)\Delta_i + V(r_i)$, $i = 1, 2$, avec $V(r_i) = -2e^2/r_i$. L'hamiltonien de l'atome d'hélium s'écrit :

$$H = H_1 + H_2 + f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (1)$$

avec l'énergie d'interaction électrostatique égale à : $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

2. Le moment cinétique orbital \mathbf{L}_1 commute avec H_1 , et également avec H_2 puisque les variables de ce dernier sont distinctes de celles figurant dans \mathbf{L}_1 . Le commutateur $[\mathbf{L}_1, H]$ se réduit donc à $[\mathbf{L}_1, f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)]$. Pour la composante L_{1z} , par exemple, on a :

$$[L_{1z}, H] = [L_{1z}, f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)] = -i\hbar \left(x_1 \frac{\partial f}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \quad (2)$$

En général, cette dernière expression ne sera pas nulle et \mathbf{L}_1 n'est pas une constante du mouvement lorsque les particules interagissent entre elles. Dans le cas présent, on a : $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, avec :

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2} \quad (3)$$

Un calcul simple montre que l'expression (2) n'est effectivement pas nulle dans ce cas et l'hamiltonien H ne commute pas avec \mathbf{L}_1 . Un calcul analogue montre qu'il en est de même avec \mathbf{L}_2 .

3. L'opérateur moment cinétique total \mathbf{L} a pour composantes L_x, L_y, L_z . Calculons, par exemple, le commutateur $[L_z, H]$. Selon la relation (2), on a :

$$[L_z, H] = [L_{1z} + L_{2z}, H] = -i\hbar \left(x_1 \frac{\partial f}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial y_2} - y_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} \right) \quad (4)$$

Puisque f ne dépend que de $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, on peut écrire :

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} = \frac{\partial f}{\partial |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \frac{\partial |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{\partial y_1} = \frac{\partial f}{\partial |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \frac{y_1 - y_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (5)$$

ainsi que des expressions analogues pour les autres dérivées partielles par rapport à x_1, y_2 et x_2 . L'expression (4) s'écrit alors :

$$[L_z, H] = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times [x_1(y_1 - y_2) - y_1(x_1 - x_2) + x_2(y_2 - y_1) - y_2(x_2 - x_1)] = 0 \quad (6)$$

Des calculs analogues peuvent être faits pour les composantes L_x et L_y , aboutissant à $[L_x, H] = 0$ et $[L_y, H] = 0$, d'où $[\mathbf{L}, H] = 0$. L'hamiltonien H commute avec l'opérateur \mathbf{L} .

Exercice 12.2. Intégrale d'échange de l'atome d'hélium

1. Montrer, en réalisation- $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle$, que le déplacement des niveaux d'énergie de l'atome d'hélium E_{Jn}^0 dû à l'interaction électrostatique entre les deux électrons est de la forme $A \pm J$ avec $J > 0$.
2. Déterminer la disposition relative des niveaux des états triplet et singulet de la configuration $1s 2s$ de l'atome d'hélium ($l = l' = 0$).
3. Quelle est la valeur des fonctions d'espace de l'état triplet lorsque $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$? Que peut-on en déduire sur la probabilité de présence des électrons lorsque $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$? Retrouver la disposition relative des états singulet et triplet déterminée à la question précédente.

Solution.

1. Notons $\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}_i)$, $i = 1, 2$, les fonctions d'onde de l'électron i en réalisation- $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle$. Les vecteurs kets donnés par (12.3.16) s'écrivent :

$$\Psi_{100, nlm_l}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2)] \quad (1)$$

Notons $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ l'opérateur d'interaction électrostatique entre les électrons. L'énergie de perturbation donnée par (12.3.20) s'écrit :

$$E_{n,l,\pm}^{(1)} = \int \Psi_{100, nlm_l}^{\pm *} f \Psi_{100, nlm_l}^{\pm} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2)$$

Développant cette intégrale en utilisant (1), on obtient les valeurs moyennes de l'opérateur f sous la forme $A \pm J$, avec :

$$A = \int |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 f |\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (3)$$

$$J = \int f \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_l}^*(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (4)$$

L'intégrale J est appelée *intégrale d'échange*.

2. L'intégrale A est positive, la fonction f étant positive ainsi que le carré des fonctions. À l'état singulet, donné par (12.3.12), correspond une fonction d'espace symétrique et un spin $S = 0$. La variation d'énergie due à la perturbation f est donc égale à :

$$E_{2,0,+}^{(1)} = A + J \quad (5)$$

À l'état triplet, donné par (12.3.13), correspond une fonction d'espace antisymétrique et un spin $S = 1$, d'où une variation d'énergie :

$$E_{2,0,-}^{(1)} = A - J \quad (6)$$

Le niveau de l'état singulet est donc situé au-dessus de l'état triplet et ces niveaux sont séparés d'une valeur $\Delta E = 2J$.

Bien que le spin ne soit pas pris en compte pour le calcul des niveaux d'énergie, il intervient indirectement, conduisant à des fonctions d'espace symétriques ou antisymétriques. Cette dépendance des niveaux vis-à-vis du spin est appelée *interaction d'échange*.

3. Lorsque $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, les fonctions d'espace antisymétriques sont nulles. La probabilité de trouver les électrons, dans l'état $S = 1$, dans le voisinage l'un de l'autre est donc petite, alors que cette probabilité peut être importante pour l'état $S = 0$. Par suite, la répulsion des électrons dans les états $S = 1$ est moindre que dans l'état $S = 0$ et donc également l'énergie $e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, d'où la disposition relative des niveaux.

Exercice 12.3. Opérateur d'interaction électrostatique entre les électrons de l'atome d'hélium

L'opérateur $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ d'interaction électrostatique entre les électrons d'un atome d'hélium peut être remplacé *formellement* par un opérateur W dépendant des opérateurs de spin \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 .

1. Calculer les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ pour des états tels que le spin résultant ait des valeurs égales à 0 ou 1.
2. On pose $W = \alpha + \beta \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$. Déterminer les valeurs propres de W lorsqu'il opère sur les états de l'atome d'hélium donnés par (12.3.12) et (12.3.13).
3. Déterminer α et β de façon à obtenir les mêmes résultats sur les niveaux d'énergie qu'avec la perturbation d'interaction électrostatique entre les électrons $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$.

Solution.

1. Le produit scalaire $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ s'écrit en fonction de $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) \quad (1)$$

d'où les valeurs propres de $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$:

$$(s_1 s_2) = \frac{\hbar^2}{2}[S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)] \quad (2)$$

On obtient : pour $S = 0$: $(s_1 s_2) = -3\hbar^2/4$; pour $S = 1$: $(s_1 s_2) = \hbar^2/4$.

2. Lorsque $W = \alpha + \beta \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ opère sur l'état singulet, donné par (12.3.12), de spin $S = 0$, sa valeur propre est égale, en utilisant le résultat précédent, à : $\alpha - 3\beta\hbar^2/4$.

Lorsque W opère sur les vecteurs de l'état triplet, de spin $S = 1$, sa valeur propre est : $\alpha + \beta\hbar^2/4$.

3. Pour obtenir les mêmes résultats qu'avec l'opérateur $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, il suffit d'identifier les valeurs propres de W avec les quantités $A \pm J$ déterminées au cours de l'exercice 12.2.

Il vient :

$$\alpha - 3\beta\hbar^2/4 = A + J \quad ; \quad \alpha + \beta\hbar^2/4 = A - J \quad (3)$$

d'où :

$$\alpha = A - \frac{J}{2} \quad ; \quad \beta = -\frac{2J}{\hbar^2} \quad (4)$$

L'opérateur W ainsi obtenu rappelle, par sa forme, un opérateur d'interaction magnétique entre deux spins, et sa simplicité fait qu'on préfère éventuellement l'utiliser plutôt que l'opérateur $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Il ne faut cependant pas oublier que l'origine physique de l'opérateur W est en réalité une interaction électrostatique.

Chapitre 13

Atomes

13.1 APPROXIMATION DU CHAMP CENTRAL

13.1.1 Hamiltonien avec champ central

Un atome à plusieurs électrons est constitué d'un noyau de charge positive autour duquel gravitent Z électrons de charge $-e_0$ et de masse m_e . Le noyau ayant une masse très supérieure à celle des électrons, le centre de masse de l'atome coïncide pratiquement avec le noyau, que nous prendrons comme origine des coordonnées. L'hamiltonien décrivant le mouvement des électrons s'écrit, en négligeant les effets relativistes ainsi que ceux dus aux spins :

$$H_1 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right) \quad (13.1.1)$$

Chaque terme sous le symbole de sommation représente respectivement pour l'électron (i) : son énergie cinétique, l'interaction coulombienne électron (i)-noyau, l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron (i) et les autres électrons (j) ; la sommation $j > i$ évite de compter deux fois les mêmes électrons. L'hamiltonien (13.1.1) est évidemment trop complexe pour qu'il soit possible de résoudre son équation aux valeurs propres. L'approximation dite *du champ central* permet une première approche de sa résolution.

► Champ central

Dans cette approximation, on considère que chaque électron (i) se meut indépendamment des autres dans un potentiel central $V_C(r_i)$ représentant l'attraction du noyau et l'effet moyen dû à la répulsion coulombienne de tous les autres électrons. On introduit alors un hamiltonien approché H_0 , en notant U_C l'énergie potentielle $-e_0V_C$:

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e} + U_C(R_i) \right) \quad (13.1.2)$$

qui devient un hamiltonien à particules indépendantes dont les valeurs et les états propres sont faciles à déterminer par la méthode de séparation des variables.

Par contre, la détermination du potentiel central est un problème difficile à résoudre car, pour un électron (i) donné, ce potentiel dépend de la répartition spatiale des $(Z - 1)$ autres électrons et cette répartition est elle-même tributaire des fonctions d'onde calculées à partir de $V_C(R_i)$. Une solution cohérente nécessite que les fonctions d'onde obtenues permettent de calculer une répartition de charge qui reconstitue effectivement le potentiel central de départ.

Le potentiel $V_C(R_i)$ étant supposé déterminé, l'hamiltonien (13.1.1) s'écrit alors :

$$H_1 = H_0 + W_1 \quad (13.1.3)$$

Le terme W_1 , égal à $H_1 - H_0$, peut être traité comme une perturbation si le potentiel central a été judicieusement choisi, c'est-à-dire si la différence $H_1 - H_0$ est suffisamment petite.

13.1.2 Niveaux individuels des électrons

Le choix d'un potentiel qui soit central, sans connaître son expression explicite, permet d'utiliser les résultats généraux, obtenus au cours du chapitre 7, partie 2, lors de l'étude de l'équation de Schrödinger de la forme :

$$\left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + U_C(R) \right) |\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (13.1.4)$$

Nous avons vu en particulier qu'on obtient un spectre discret déterminé à l'aide de l'équation radiale (7.2.7). Les valeurs propres de l'hamiltonien (13.1.4) dépendent du nombre quantique principal n et du nombre quantique azimutal l . Puisque $V_C(R)$ n'est pas simplement proportionnel à $1/r$ comme dans le cas de l'hydrogène, il n'y a plus de dégénérescence accidentelle et les valeurs propres sont dégénérées $(2l + 1)$ fois. Tenant compte du spin de l'électron, chaque niveau individuel est dégénéré $2(2l + 1)$ fois.

D'une part, pour l fixé, les niveaux d'énergie croissent avec n . D'autre part, plus la probabilité de présence d'un électron (i) au voisinage du noyau est importante, moins les autres électrons auront un « effet d'écran » sur l'électron (i) ; ils s'interposeront moins entre le noyau et l'électron (i). Or, au voisinage du noyau, la fonction radiale

d'un électron varie en r^l , ce qui signifie que sa probabilité de présence à courte distance est d'autant plus grande que le nombre quantique azimutal l qui caractérise le moment cinétique est petit. En conséquence, les énergies E_{nl} , pour une valeur donnée de n , se classent dans l'ordre des moments cinétiques croissants. Puisque l varie de 0 à $n - 1$, on a :

$$E_{n,0} < E_{n,1} < \dots < E_{n,n-1} \quad (13.1.5)$$

► Groupes et couches de remplissage

L'ordre dans lequel se succèdent les différents niveaux d'énergie est sensiblement identique pour tous les atomes, bien que les valeurs absolues des énergies soient évidemment différentes selon le numéro atomique Z .

Le tableau suivant, appelé « groupes et couches de remplissage », donne l'ordre de succession des niveaux d'énergie (les énergies croissent de haut en bas), ceux-ci étant désignés par leur notation conventionnelle donnée par (7.2.15). Chaque case située à côté du symbole du niveau correspond à une valeur du nombre magnétique m_l qui varie de $-l$ à l , soit $(2l + 1)$ cases. À chaque case correspond deux états de spin, d'où $2(2l + 1)$ états pour un niveau E_{nl} .

TABLEAU 13.1 GROUPES ET COUCHES DE REMPLISSAGE.

Groupe	Nombre quantique azimutal				Nombre d'électrons
	$l = 0$ <i>s</i>	$l = 1$ <i>p</i>	$l = 2$ <i>d</i>	$l = 3$ <i>f</i>	
1	1s □				2
2	2s □	2p □□□			8
3	3s □	3p □□□			8
4	4s □	4p □□□	3d □□□□□		18
5	5s □	5p □□□	4d □□□□□		18
6	6s □	6p □□□	5d □□□□□	4f □□□□□□□	32
7	7s □	7p □□□	6d □□□□□	5f □□□□□□□	32

On remarque que l'ordre d'étagement des niveaux ne suit pas l'ordre numérique de n et l . Par exemple, le tableau montre que le niveau $5s$ a une énergie inférieure à celle du niveau $4d$. Ceci s'explique par le fait, vu précédemment, que la fonction

d'onde $5s$ conduit à une grande probabilité de présence de l'électron au voisinage du noyau. Cette inversion des niveaux met bien en évidence le rôle important que joue la répulsion coulombienne entre les électrons.

On appelle *groupe de remplissage* l'ensemble des états individuels correspondant à une « période » du système périodique des éléments. Le nombre d'états $|n l m_l m_s\rangle$ pour chaque groupe de remplissage est indiqué dans la dernière colonne du tableau.

On appelle *couche électronique* l'ensemble des états individuels correspondant à une même valeur de n et l , c'est-à-dire à une même énergie E_{nl} . Chaque couche comporte $2(2l + 1)$ états. Lorsque tous les états d'une couche sont occupés par un électron, on dit que la couche est *complète*.

13.1.3 État fondamental des éléments chimiques

Les Z électrons d'un atome vont se répartir dans les états individuels en se conformant au principe de Pauli. Le *niveau fondamental* de l'atome correspond à la répartition donnant l'énergie minimale ; les états d'énergie supérieure sont des états excités. On appelle *configuration électronique* d'un atome l'ensemble des couches occupées avec l'indication du nombre d'électrons qui se trouvent dans chaque couche.

Pour déterminer la configuration de l'état fondamental d'un élément, il suffit de distribuer successivement un électron et un seul dans chacun des états, en partant du niveau $1s$, dans l'ordre des niveaux E_{nl} indiqués dans le tableau des groupes de remplissage.

Donnons quelques exemples de configurations électroniques où le nombre d'électrons de la couche considérée est indiqué en exposant de son symbole.

TABLEAU 13.2 CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES DE DIVERS ÉLÉMENTS.

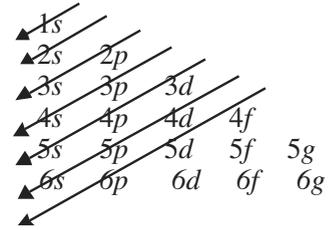
Élément	Numéro atomique Z	Symbole	Configuration électronique
Hydrogène	1	H	$1s$
Hélium	2	He	$1s^2$
Lithium	3	Li	$1s^2 2s$
Carbone	6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
Néon	10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
Argon	18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

On remarque que les gaz rares : hélium, néon, argon, etc., terminent chaque groupe de remplissage et ont des couches complètes. Leur configuration possède une stabilité particulière qui entraîne une grande inactivité chimique.

Le remplissage régulier des niveaux n 'a lieu que jusqu'à $Z = 23$ correspondant au vanadium. Pour retrouver aisément l'ordre de remplissage régulier des niveaux, remarquons que le tableau « groupes et couches de remplissage » montre l'étagement suivant.

Les niveaux d'énergie croissent en suivant le sens des flèches ; lorsqu'on arrive à l'extrémité d'une flèche, on repart au début de la suivante.

Les irrégularités de remplissage concernent, entre autres, certains métaux usuels tels que le chrome et le cuivre. Ainsi, par exemple, bien que la couche 4s ait un niveau plus faible que la couche 3d, le cuivre ($Z = 29$) a 10 électrons 3d alors que sa couche 4s est incomplète avec un seul électron.



L'approximation du champ central doit donc être complétée pour interpréter ces irrégularités. Lorsque Z varie de 1 à 104, on obtient les configurations des niveaux fondamentaux de tous les éléments actuellement connus, ce qui permet d'expliquer leur classification réalisée par Mendeleïev à la fin du XIX^e siècle.

13.1.4 Dégénérescence d'une configuration

Déterminons le nombre d'états possibles d'une configuration donnée. Deux cas sont à envisager, selon que les couches comportent un ou plusieurs électrons.

a) Couches comportant un seul électron

Pour chaque couche, le nombre d'états est égal à $2(2l + 1)$. Si l'on a un seul électron par couche, chaque électron (i) est caractérisé par un couple (n, l_i) différent. Par suite, pour un atome comportant Z électrons, le nombre d'états possibles qu'il aura dans une configuration donnée est :

$$G = \prod_{i=1}^Z 2(2l_i + 1) \quad (13.1.7)$$

Par exemple, pour un atome à deux électrons et une configuration $2s 2p$, on a : $G = 2 \times 6 = 12$.

b) Couches comportant plusieurs électrons

Notons a_{nl} le nombre d'électrons présents dans une couche E_{nl} ; pour une valeur donnée l , un électron peut avoir $g_l = 2(2l+1)$ états différents. Pour calculer le nombre d'états des a_{nl} électrons de cette couche, il faut chercher le nombre de combinaisons correspondant au rangement de a_{nl} électrons indiscernables dans g_l états possibles, chaque état contenant au maximum un électron, selon le principe de Pauli. C'est un problème classique d'analyse combinatoire ; le nombre de combinaisons distinctes est :

$$G_{nl} = \frac{g_l!}{a_{nl}! (g_l - a_{nl})!} \quad (13.1.8)$$

La dégénérescence totale de la configuration s'obtient en faisant le produit des combinaisons G_{nl} relatives à chaque couche occupée pour la configuration donnée.

Remarquons que pour une couche complète, le nombre d'électrons a_{nl} est égal à la dégénérescence g_l , d'où $G_{nl} = 1$ dans ce cas.

Calculons la dégénérescence G de l'état excité de l'azote dans la configuration $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$. Les couches $1s$ et $2s$ étant complètes, on a $G_{10} = G_{20} = 1$. Pour la couche $2p$, $a_{21} = 2$, $g_1 = 6$, d'où $G_{21} = 15$. Pour la couche $3p$, $a_{31} = 1$, $g_1 = 6$, d'où $G_{31} = 6$. La dégénérescence G de la configuration est donc : $G = G_{10} \times G_{20} \times G_{21} \times G_{31} = 90$.

13.2 STRUCTURE FINE DES NIVEAUX D'ÉNERGIE : COUPLAGE L-S

13.2.1 Principe du calcul des niveaux d'énergie

Dans une première étape, on peut améliorer les résultats de l'approximation du champ central en remplaçant l'hamiltonien H_0 , donné par (13.1.2), par l'hamiltonien H_1 , donné par (13.1.1), sous la forme :

$$H_1 = H_0 + W_1 \quad (13.2.1)$$

et considérer W_1 comme une perturbation de l'opérateur H_0 . Le terme W_1 est donné par :

$$W_1 = \sum_{i=1}^Z \left(-\frac{Ze^2}{R_i} + \left(\sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right) - U_C(R_i) \right) \quad (13.2.2)$$

Ce terme doit être suffisamment faible afin de pouvoir utiliser la méthode des perturbations. Ce sera le cas si le potentiel central a été déterminé précisément.

Au cours d'une deuxième étape, l'interaction spin-orbite est prise en compte. Nous avons vu que, pour un électron individuel, cette interaction est donnée par (11.1.27) et dépend du potentiel dans lequel se meut l'électron. On a donc pour Z électrons :

$$W_2 = \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2m_e^2 c^2 R_i} \frac{\partial U_C(R_i)}{\partial R_i} \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (13.2.3)$$

Le potentiel central $V_C(R_i)$ peut être utilisé dans le cas présent puisque le terme W_2 n'intervient que comme terme correctif.

Si $W_1 \gg W_2$, on calcule d'abord l'effet de la perturbation W_1 sur les niveaux de H_0 ; c'est le *couplage L-S*. Si $W_2 \gg W_1$, on calcule d'abord les niveaux de l'hamiltonien $H_0 + W_2$; c'est le *couplage j-j*.

13.2.2 Notation des moments cinétiques d'un atome

De même que les niveaux d'énergie d'un électron sont spécifiés par les nombres quantiques l, s, j , les niveaux énergétiques de l'atome vont être caractérisés par des nombres quantiques associés aux Z électrons de l'atome.

Utilisons les règles de composition des moments cinétiques vues au chapitre 6. Ces règles s'appliquent aux moments individuels \mathbf{L}_i des électrons (i) de l'atome permettant de former les moments cinétiques suivants.

- $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$; c'est le moment orbital total de l'atome. On note L le nombre quantique tel que :

$$\mathbf{L}^2|\psi\rangle = \hbar^2 L(L+1)|\psi\rangle \quad (13.2.4)$$

- $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$; c'est le moment cinétique de spin total de l'atome. S est le nombre quantique tel que :

$$\mathbf{S}^2|\psi\rangle = \hbar^2 S(S+1)|\psi\rangle \quad (13.2.5)$$

- $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$; c'est le moment cinétique total de l'atome. On a :

$$\mathbf{J}^2|\psi\rangle = \hbar^2 J(J+1)|\psi\rangle \quad (13.2.6)$$

On notera m_L, m_S, m_J , les nombres quantiques associés à la projection des moments respectifs \mathbf{L}, \mathbf{S} et \mathbf{J} sur un axe Oz quelconque. Notons $m_{l,i}$ et $m_{s,i}$ les nombres quantiques magnétiques et de spin associés à l'électron (i). On a :

$$m_L = \sum_i m_{l,i} \quad ; \quad m_S = \sum_i m_{s,i} \quad ; \quad m_J = m_L + m_S \quad (13.2.7)$$

Tous les nombres quantiques ci-dessus varient par valeurs entières entre deux limites. Les nombres quantiques qui spécifient les composantes des moments cinétiques sont compris entre les valeurs suivantes :

$$-L \leq m_L \leq L \quad ; \quad -S \leq m_S \leq S \quad ; \quad -J \leq m_J \leq J \quad (13.2.8)$$

On obtient $(2L+1)$ valeurs possibles pour m_L , $(2S+1)$ valeurs pour m_S et $(2J+1)$ pour m_J .

13.2.3 Structure des niveaux d'énergie à l'approximation W_1

Nous avons vu que l'approximation du champ central symétrique permet de calculer les niveaux d'énergie E_{nl} des électrons individuels. Le niveau énergétique de l'atome, dans une configuration donnée, s'obtient en faisant la somme des énergies de chaque électron qui se trouve dans l'un des états de cette configuration. La dégénérescence du niveau d'énergie d'une configuration va être partiellement levée par la perturbation W_1 .

a) Levée partielle de la dégénérescence

La perturbation W_1 donne l'hamiltonien $H_1 = (H_0 + W_1)$ qui commute avec \mathbf{L} . Chaque niveau d'énergie du système sera donc caractérisé par le nombre quantique L . On conçoit en effet que l'énergie de l'atome soit différente pour chaque valeur de

L puisque l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons dépend des orientations relatives des vecteurs \mathbf{L}_i entre eux et que $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ a une valeur déterminée par ces orientations mutuelles.

D'autre part, nous avons vu, dans le cas de l'hélium, que les énergies de l'atome prenant en compte la perturbation électrostatique correspondent à des états de spin $S = 1$ ou $S = 0$. On démontre qu'une telle correspondance univoque des valeurs du spin aux niveaux d'énergie subsiste dans le cas d'un atome quelconque. Ainsi tout état stationnaire d'un atome est caractérisé également par le spin total des électrons.

À chaque valeur de L correspondent $(2L + 1)$ valeurs possibles de m_L par suite de la quantification de \mathbf{L} dans l'espace. De même, à S correspondent $(2S + 1)$ valeurs de m_S . Puisque H_1 ne contient aucun terme traduisant les orientations relatives des moments cinétiques orbital et de spin, tous les états $|L S m_L m_S\rangle$ auront la même énergie. Un niveau énergétique spécifié par des valeurs L et S données a donc une multiplicité de la dégénérescence égale au produit $(2L + 1)(2S + 1)$.

Prenons l'exemple de l'atome de carbone qui, dans son état fondamental, a la configuration $1s^2 2s^2 2p^2$; sa dégénérescence est $G = 15$. La perturbation W_1 lève partiellement cette dégénérescence en trois niveaux spécifiés par $(L = 2, S = 0)$, $(L = 1, S = 1)$, $(L = 0, S = 0)$, de dégénérescences respectives $G = 5, 9$ et 1 .

b) Hiérarchie des niveaux

On a la règle suivante, appelée *règle de Hund*, qui donne la disposition mutuelle des niveaux d'une même configuration mais avec des valeurs L et S différentes :

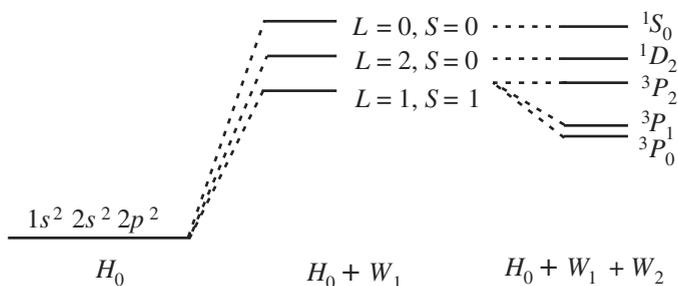


Figure 13.1

Le terme qui possède la plus petite énergie est celui qui, pour une configuration électronique donnée, a la plus grande valeur de S et, pour cette valeur de S , la plus grande valeur de L .

Cette règle, d'abord empirique, fut justifiée ensuite par le calcul. Elle est particulièrement utile pour déterminer les valeurs L et S du niveau fondamental. Appliquons

la règle de Hund à l'atome de carbone dans son état fondamental. On obtient la hiérarchie des niveaux dans l'approximation W_1 , donnée par la figure 13.1.

13.2.4 Structure fine des niveaux d'énergie $L - S$

a) Interaction spin-orbite

Un deuxième terme correctif W_2 des niveaux d'énergie est donné par (13.2.3). Ce terme fait intervenir la disposition mutuelle des vecteurs de moment orbital et de spin. Lorsque W_2 est relativement faible, on peut le considérer comme une perturbation qui va engendrer une nouvelle levée partielle de la dégénérescence d'un niveau avec L et S donnés.

Le moment total \mathbf{J} se conserve, par suite de l'isotropie de l'espace. Les états stationnaires d'un atome doivent être caractérisés par les valeurs J relatives au moment total. Comme les perturbations dues à W_2 sont faibles, on peut considérer que les niveaux perturbés peuvent toujours être caractérisés par L et S , ainsi que par J .

On obtient donc la séparation d'un niveau $L - S$ en une série de niveaux correspondant aux valeurs de J possibles. C'est ce qu'on appelle la *désintégration multiplet* ou encore structure fine d'un niveau $L - S$.

Les valeurs de J varient de $L + S$ à $|L - S|$. Un niveau avec L et S donnés se désintègre en $(2L + 1)$ niveaux distincts si $L < S$, ou en $(2S + 1)$ niveaux si $L > S$. Cependant chacun de ces niveaux de structure fine reste dégénéré $(2J + 1)$ fois. Le nombre d'états d'un niveau spécifié par L et S ayant une dégénérescence égale à $(2L + 1)(2S + 1)$, on retrouve naturellement ce dernier nombre en effectuant la somme des nombres $(2J + 1)$ avec toutes les valeurs possibles de J comprises entre $L + S$ et $|L - S|$.

b) Termes spectraux

Un niveau d'énergie de structure fine d'un atome est appelé un *terme spectral*. Les niveaux sont notés conventionnellement par des symboles désignant les valeurs de L , de façon analogue à la notation (7.2.15) utilisée pour le moment cinétique orbital l d'une particule. On utilise des lettres majuscules latines pour désigner les valeurs de L suivant la convention :

$$\begin{array}{cccccccccccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & I & K & L & M & N & \dots \end{array} \quad (13.2.9)$$

Un exposant placé à gauche de la lettre indique la valeur du nombre $(2S + 1)$ appelé la *multiplicité* du terme. Un indice placé en bas et à droite de la lettre indique la valeur J . Ainsi le symbole ${}^2P_{3/2}$ désigne le niveau avec $L = 1$, $S = 1/2$, $J = 3/2$.

Notons que la multiplicité $(2S + 1)$ désigne le nombre de sous-niveaux en lequel un niveau, avec L et S donnés, se désintègre si $L \geq S$, ce qui correspond aux cas les plus nombreux. Comme ces sous-niveaux sont très proches, le terme de multiplicité

du niveau L , S s'applique parfaitement. On dit qu'on a un singulet pour $S = 0$, un doublet pour $S = 1/2$, un triplet pour $S = 1$, un quadruplet pour $S = 3/2$.

Lorsque $L < S$, on conserve l'appellation multiplicité pour $(2S + 1)$, le nombre de sous-niveaux étant alors égal à $(2L + 1)$.

13.3 DÉTERMINATION DES TERMES SPECTRAUX

La description complète de l'état d'un atome nécessite, d'une part, de donner sa configuration électronique et, d'autre part, d'indiquer les valeurs de L , S et J . Ainsi le symbole $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0$ désigne l'état fondamental de l'atome de carbone. Etant donnée une configuration d'un atome, nous allons voir la méthode pour déterminer ses termes spectraux, c'est-à-dire les valeurs possibles de L , S , J .

13.3.1 Couche complète

L'ensemble des électrons d'une couche complète possède un moment cinétique total nul. En effet, sommant sur l'ensemble de ces électrons, nous avons m_l qui varie de $-l$ à l et la somme $\sum m_l$ est nulle ; il en est de même pour $\sum m_s$ puisque la couche comporte autant d'électrons de spin $-1/2$ que de spin $1/2$. La projection du moment total sur un axe quelconque est donc nulle :

$$m_J = \sum m_l + \sum m_s = 0 \quad (13.2.10)$$

Le moment cinétique total d'un atome ne dépend donc que des couches incomplètes puisque l'ensemble des électrons d'une couche complète possède une symétrie sphérique et n'apporte aucune contribution au moment total. Ce sont les électrons des couches incomplètes qui déterminent les valeurs de L , S , J et ce sont eux qui participent aux émissions spectrales, d'où le nom de termes spectraux pour ces nombres quantiques.

13.3.2 Électrons non équivalents

Pour des nombres n et l donnés, on a $2(2l + 1)$ états distincts ; de tels états sont dits *équivalents* et les électrons qui occupent ces états sont appelés des *électrons équivalents*.

Par contre, si l'on considère un atome ne comportant dans toutes ses couches incomplètes qu'un seul électron, on dira que ces électrons sont *non équivalents*. La détermination de L , S et J est dans ce cas très simple puisqu'il suffit d'appliquer la règle d'addition des moments.

Considérons, par exemple, une configuration dans laquelle figurent deux électrons situés dans les couches incomplètes n_1p et n_2p , avec $n_1 \neq n_2$. Le moment cinétique orbital peut avoir des valeurs de $l_1 + l_2$ à $|l_1 - l_2|$, soit 2, 1, 0. Le spin total prend les valeurs $S = 1, 0$ et le moment total $J = 3, 2, 1, 0$. On obtient le tableau suivant des termes spectraux de cette configuration.

TABLEAU 13.3 TERMES SPECTRAUX D'UNE CONFIGURATION (n_1p, n_2p) D'ÉLECTRONS NON ÉQUIVALENTS.

Champ central	Perturbation W_1			Perturbation W_2		
Configuration électronique	S	L	Dégénérescence $(2L+1)(2S+1)$	J	Dégénér. $(2J+1)$	Termes spectraux
n_1p, n_2p $l_1 = 1, l_2 = 1$ Dégénérescence $2(2l_1+1)2(2l_2+1)$ $G = 36$	0	0	1	0	1	1S_0
	0	1	3	1	3	1P_1
	0	2	5	2	5	1D_2
	1	0	3	1	3	3S_1
	1	1	9	0	1	3P_0
				1	3	3P_1
			2	5	3P_2	
	1	2	15	1	3	3D_1
				2	5	3D_2
				3	7	3D_3

La perturbation W_1 scinde le niveau (n_1p, n_2p) en six niveaux distincts, puis la perturbation W_2 lève partiellement la dégénérescence des termes de spin $S = 1$, conduisant au total à dix termes spectraux.

13.3.3 Électrons équivalents

Lorsque l'atome possède des électrons équivalents, en dehors des couches complètes, des restrictions imposées par le principe d'exclusion de Pauli vont apparaître et compliquer le décompte des termes spectraux.

a) Configuration np^2

Montrons, pour un atome comportant deux électrons p équivalents, un exemple permettant de cataloguer tous les termes spectraux satisfaisant au principe de Pauli. Pour cela, formons le tableau suivant en portant sur une ligne les nombres quantiques m_l et m_s possibles pour l'électron 1 et sur une colonne ces mêmes nombres pour l'électron 2.

TABLEAU 13.4 COUPLES (m_l, m_s) D'UNE CONFIGURATION np^2 D'ÉLECTRONS ÉQUIVALENTS.

m_l, m_s	1, 1/2	1, -1/2	0, 1/2	0, -1/2	-1, 1/2	-1, -1/2
1, 1/2						
1, -1/2	2, 0					
0, 1/2	1, 1	1, 0				
0, -1/2	1, 0	1, -1	0, 0			
-1, 1/2	0, 1	0, 0	-1, 1	-1, 0		
-1, -1/2	0, 0	0, -1	-1, 0	-1, -1	-2, 0	
Diagonale		V	IV	III	II	I

Les valeurs $m_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ et $m_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ sont portées dans les cases situées à la croisée d'un couple $[(m_{l_1}, m_{s_1}), (m_{l_2}, m_{s_2})]$ relatif aux deux électrons. On remarque que les cases symétriques par rapport à la diagonale principale du tableau sont identiques et ne doivent donc être comptées qu'une seule fois. De plus, les cases situées sur la diagonale principale correspondent à des états dont les deux électrons auraient les mêmes nombres quantiques n, l, m_l, m_s , ce qui est exclu par le principe de Pauli. Il reste finalement quinze états possibles ; c'est le nombre qu'on obtient en utilisant la formule (13.1.8).

Pour déterminer les termes spectraux, considérons d'abord la plus grande valeur $L = 2$, pour laquelle on doit avoir au moins un terme D . Seule la multiplicité 1D est possible avec $S = 0$ et l'ensemble des cases situées sur la diagonale I correspond au terme spectral 1D_2 .

Parmi les états restants, on a $m_L = 1$, soit $L = 1$, correspondant à des états P ; pour $m_S = 1$, soit $S = 1$, on a le multiplet 3P . Les termes spectraux $^3P_2, ^3P_1$ et 3P_0 peuvent être formés en utilisant les cases situées sur les diagonales II, III et IV. La case restante sur la diagonale V correspond à un terme 1S_0 . La dégénérescence de chaque terme spectral est égale à $(2J + 1)$.

Le cas de deux électrons équivalents situés sur une couche incomplète est celui, par exemple, du carbone dont les termes spectraux de la configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ ont été indiqués sur la figure 13.1, montrant une première levée partielle de la dégénérescence en trois niveaux sous l'effet de la perturbation W_1 , puis une seconde levée partielle de la dégénérescence en cinq niveaux sous l'action de la perturbation W_2 . La règle de Hund permet d'obtenir la hiérarchie des termes spectraux.

b) Configuration nd^3

La méthode précédente peut s'appliquer à un nombre quelconque d'électrons équivalents en procédant systématiquement. Étudions le cas d'une configuration comportant trois électrons équivalents. Puisqu'il s'agit d'électrons d , on a $l = 2$, d'où $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$. Avec $m_s = \pm 1/2$, on peut former 10 couples différents (m_l, m_s) répertoriés dans le tableau suivant. Les couples, représentant un état monoélectronique, sont désignés par les lettres a, b, \dots, d', e' .

TABLEAU 13.5 COUPLES (m_l, m_s) POUR UN ÉLECTRON nd .

Couple	a	b	c	d	e
$m_l, \frac{1}{2}$	$2, \frac{1}{2}$	$1, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}$	$-1, \frac{1}{2}$	$-2, \frac{1}{2}$
Couple	a'	b'	c'	d'	e'
$m_l, -\frac{1}{2}$	$2, -\frac{1}{2}$	$1, -\frac{1}{2}$	$0, -\frac{1}{2}$	$-1, -\frac{1}{2}$	$-2, -\frac{1}{2}$

À raison d'un seul par état monoélectronique, les trois électrons d peuvent occuper n'importe lequel des dix états ci-dessus. Tous les états de l'atome sont obtenus en formant toutes les combinaisons distinctes, répertoriées dans le tableau suivant, de

trois états monoélectroniques. Chaque état atomique est caractérisé par $m_L = \sum_j m_{l_j}$ et $m_S = \sum_j m_{s_j}$, avec $-L \leq m_L \leq L$, et $-S \leq m_S \leq S$. Les combinaisons qui aboutissent à $m_L < 0$ ou $m_S < 0$ ne donnent pas d'information complémentaire, et elles ont été omises dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 13.6 TERMES SPECTRAUX D'UNE CONFIGURATION nd^3 D'ÉLECTRONS ÉQUIVALENTS.

m_L	Combinaisons de trois états monoélectroniques et valeurs de m_S	L, S	Termes spectraux
6	aucune		aucun
5	$aa'b \frac{1}{2}$	$5, \frac{1}{2}$	$2H_{\frac{9}{2}, \frac{11}{2}}$
4	$aa'c \frac{1}{2}, abb' \frac{1}{2}$	$4, \frac{1}{2}$	$2G_{\frac{7}{2}, \frac{9}{2}}$
3	$aa'd \frac{1}{2}, abc \frac{3}{2}, abc' \frac{1}{2}, ab'c \frac{1}{2}, a'bc \frac{1}{2}$	$3, \frac{3}{2}$ $3, \frac{1}{2}$	$4F_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}}$ $2F_{\frac{5}{2}, \frac{7}{2}}$
2	$aa'e \frac{1}{2}, abd \frac{3}{2}, ab'd \frac{1}{2}, abd' \frac{1}{2}, a'bd \frac{1}{2}, acc' \frac{1}{2}, bb'c \frac{1}{2}$	$(2, \frac{1}{2}) \times 2$	$2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}} \times 2$
1	$abe \frac{3}{2}, ab'e \frac{1}{2}, abe' \frac{1}{2}, a'be \frac{1}{2}, bb'd \frac{1}{2}, bcc' \frac{1}{2}, acd \frac{3}{2}, acd' \frac{1}{2}, ac'd \frac{1}{2}, a'cd \frac{1}{2}$	$1, \frac{3}{2}$ $1, \frac{1}{2}$	$4P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$ $2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$
0	$ace \frac{3}{2}, ace' \frac{1}{2}, ac'e \frac{1}{2}, a'ce \frac{1}{2}, add' \frac{1}{2}, bcd \frac{3}{2}, bcd' \frac{1}{2}, bc'd \frac{1}{2}, b'cd \frac{1}{2}, bb'e \frac{1}{2}$	$0, S$	aucun

On remarque que le terme ${}^2D_{3/2, 5/2}$ est double. D'autre part, on n'a aucune combinaison possible correspondant à la valeur maximale $m_L = 6$, en raison du principe d'exclusion de Pauli, et aucun terme spectral pour $m_L = 0$.

c) Multiplets pour des configurations d'électrons équivalents de type p et d

On a les termes spectraux possibles suivants pour différentes configurations d'électrons p et d équivalents :

TABLEAU 13.7 TERMES SPECTRAUX DE CONFIGURATIONS D'ÉLECTRONS ÉQUIVALENTS p et d .

Configurations	Termes spectraux
p^1, p^5	$2p^o$
p^2, p^4	$3p, 1D, 1S$
p^3	$4S^o, 2D^o, 2P^o$
d^1, d^9	$2D$
d^2, d^8	$3F, 3P, 1G, 1D, 1S$
d^3, d^7	$4F, 4P, 2H, 2G, 2F, (2 \times 2D), 2P$
d^4, d^6	$5D, 3H, 3G, (2 \times 3F), 3D, (2 \times 3P), 1I, (2 \times 1G), 1F, (2 \times 1D), (2 \times 1S)$
d^5	$6S, 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, (2 \times 2G), (2 \times 2F), (3 \times 2D), 2P, 2S$

Les chiffres qui multiplient le symbole d'un terme spectral indiquent le nombre de termes du type indiqué que l'on a pour une configuration donnée, s'il excède l'unité. La lettre « *o* » utilisée en exposant indique que le terme spectral correspond à une configuration pour laquelle le nombre $\sum_i l_i$ est impair.

Pour des configurations ayant le nombre maximum d'électrons équivalents, c'est-à-dire telles que : s^2, p^6, d^{10}, f^{14} , etc., on n'a qu'un seul terme spectral 1S ainsi qu'on le vérifie aisément.

13.3.4 Niveau fondamental

On démontre la règle suivante qui permet de déterminer la valeur de J d'un atome avec une couche incomplète dans son état fondamental.

S'il se trouve au plus dans la couche incomplète la moitié du nombre maximal possible d'électrons pour cette couche, alors $J = |L - S|$; si la couche est plus que demi-pleine, alors $J = L + S$.

13.4 STRUCTURE FINE DES NIVEAUX D'ÉNERGIE : COUPLAGE j - j

13.4.1 Couplage j - j

Lorsque la perturbation W_2 est importante en comparaison de W_1 , l'état stationnaire d'un atome n'est plus caractérisé par L et S car le moment orbital et celui de spin ne se conservent plus. Dans ce cas, on détermine d'abord les niveaux de l'hamiltonien :

$$H_2 = H_0 + W_2 = \sum_{i=1}^Z h_2(i) \quad (13.3.1)$$

qui apparaît comme un hamiltonien de Z électrons (i) indépendants dans un potentiel central, avec $h_2(i)$ donné par :

$$h_2(i) = \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e} + U_C(R_i) + \frac{1}{2m_e^2 c^2 R_i} \frac{\partial U_C(R_i)}{\partial R_i} \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (13.3.2)$$

L'interaction spin-orbite relative à l'électron (i) est alors calculée, donnant des niveaux d'énergie spécifiés par leur moment total $j_i = l_i \pm (1/2)$. Les niveaux d'énergie de l'hamiltonien H_2 sont donnés par la somme des énergies individuelles des électrons; chaque niveau est alors caractérisé par les nombres quantiques n_i, l_i, j_i des électrons individuels. Les moments totaux j_i des divers électrons forment, en s'ajoutant, le moment total J de l'atome. Un tel schéma de construction des niveaux atomiques est appelé le *couplage j - j* .

► Configuration np^2

Considérons, par exemple, le cas de deux électrons np . Chaque électron est caractérisé par les valeurs $j = 1/2$ et $j = 3/2$. Le tableau suivant montre la levée partielle de la dégénérescence du niveau np^2 sous l'action de W_2 .

TABLEAU 13.8 LEVÉE PARTIELLE DE LA DÉGÉNÉRESCENCE D'UN NIVEAU np^2 .

Champ central	Perturbation W_2			Perturbation W_1	
Configuration électronique	j_1	j_2	Dégénérescence	J	Dégénér. $(2J + 1)$
np, np $l_1 = 1, l_2 = 1$ Dégénérescence $G = 15$	1/2	1/2	1	0	1
	1/2	3/2	8	2 1	5 3
	3/2	3/2	6	2 0	5 1

Par suite de l'indiscernabilité des électrons, les états $(j_1, j_2) = (1/2, 3/2)$ et $(j_1, j_2) = (3/2, 1/2)$ ont la même énergie.

Sous l'action de W_1 , la dégénérescence des niveaux caractérisés par (j_1, j_2) va de nouveau être partiellement levée et les sous-niveaux vont être spécifiés par une valeur particulière de J . Le tableau ci-dessus indique les valeurs de J et la dégénérescence correspondante.

La notation des termes spectraux, pour le couplage $j - j$, est faite en indiquant à côté de la configuration les nombres (j_1, j_2) et en indice à droite la valeur de J . Ainsi, le terme spectral de la première ligne du tableau précédent est noté : $np^2 (1/2, 1/2)_0$.

13.4.2 Couplage intermédiaire

Les niveaux d'atomes légers peuvent être construits à l'aide du couplage $L - S$ mais au fur et à mesure que le numéro atomique croît, ce type d'approximation cesse de s'appliquer et on utilise le couplage $j - j$ pour les atomes lourds. Cependant divers couplages intermédiaires entre les types $L - S$ et $j - j$ doivent également être utilisés ; les couplages $L - S$ et $j - j$ ne concernent en fait qu'un nombre restreint d'éléments.

Pour des états fortement excités d'un atome, un électron peut se trouver dans un état n grand et ainsi graviter à grande distance du noyau. Dans ce cas, on peut traiter séparément les électrons restant auprès du noyau par le couplage $L - S$, puis étudier le couplage de l'électron fortement excité avec les autres électrons en utilisant le couplage $j - j$.

Bien que le couplage $L - S$ ne s'applique pas pour nombre d'éléments, on peut cependant utiliser la méthode de classification des niveaux caractérisés par L et S , même pour les atomes lourds, notamment pour les niveaux les plus bas et en particulier pour leur état fondamental.

EXERCICES

Exercice 13.1. États fondamentaux de divers éléments

1. Déterminer le nombre d'électrons pouvant occuper les groupes de remplissage suivants : $(1s)$; $(2s, 2p)$; $(3s, 3p)$; $(4s, 3d, 4p)$.
2. Déterminer les configurations électroniques de l'état fondamental des éléments suivants, sachant que le remplissage des états s'effectue régulièrement : aluminium (13), silicium (14), zinc (30). Le nombre d'électrons est indiqué entre parenthèses.
3. Déterminer les valeurs de L, S, J de ces atomes dans leur état fondamental et écrire leur terme spectral correspondant.

Solution.

1. Le nombre d'états possibles, pour une valeur l donnée, compte tenu des deux états de spin, est :

$$\text{états } s : l = 0, m = 0 : 2$$

$$\text{états } p : l = 1, m = -1, 0, 1 : 6$$

$$\text{états } d : l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2 : 10$$

Le nombre d'électrons pouvant occuper les groupes de remplissage est donné par la somme des états possibles relatifs aux types d'états figurant dans le groupe, soit :

$$(1s) : 2 \quad ; \quad (2s, 2p) : 8 \quad ; \quad (3s, 3p) : 8 \quad ; \quad (4s, 3d, 4p) : 18.$$

2. Le remplissage étant régulier, on obtient les configurations électroniques suivantes :

$$\text{Aluminium} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 \quad ; \quad \text{Silicium} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

$$\text{Zinc} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$$

3. L'aluminium comporte un seul électron dans la couche incomplète $3p$. Le moment cinétique orbital est égal à $L = 1$ et le spin $S = 1/2$. Selon la règle relative au niveau fondamental donnée dans ce chapitre, la couche $3p$ ne comportant qu'un électron, on a $J = |L - S|$, soit $J = 1/2$. Le terme spectral du niveau fondamental est ${}^2P_{1/2}$.

Le silicium comporte deux électrons dans la couche incomplète $3p$. Ce sont deux électrons équivalents dont les termes spectraux ont été déterminés dans le paragraphe 13.3.3. La règle de Hund indique que le terme ayant la plus petite valeur de l'énergie correspond à : $S = 1, L = 1$. La couche $3p$ ne comportant que deux électrons, on a $J = 0$ pour le niveau fondamental d'où le terme spectral 3P_0 .

Le zinc ne comporte que des couches complètes, d'où le terme du niveau fondamental : 1S_0 .

Exercice 13.2. Effet de volume du noyau atomique

Le noyau d'un atome ayant un certain volume, le potentiel créé par celui-ci n'est pas un potentiel coulombien, en $1/r$, en tout point de l'espace. Les niveaux d'énergie d'un atome sont sensibles à cette répartition volumique de la charge du noyau ; c'est l'effet de volume.

1. Pour calculer cet effet, on suppose que le noyau est une sphère de rayon r_0 dans laquelle la charge Ze_0 est répartie uniformément. Déterminer l'énergie potentielle d'un électron dans le champ créé par le noyau à l'extérieur et à l'intérieur de celui-ci.
2. On considère un ion hydrogénoïde dont le noyau a pour charge Ze_0 et on suppose que le potentiel utilisé pour le calcul des niveaux d'énergie non perturbés est un potentiel coulombien. Déterminer l'expression $W(r)$ du potentiel perturbateur engendré par l'effet de volume.
3. Calculer la variation d'énergie $E_n^{(1)}$, au premier ordre, engendrée par cette perturbation. On supposera r_0 très inférieur au rayon de Bohr.

Solution.

1. Pour $r \geq r_0$, l'énergie potentielle d'un électron dans le champ créé par une sphère de charge Ze_0 est :

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \text{avec} \quad e^2 = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (1)$$

Pour $r \leq r_0$, le théorème de Gauss donne l'expression du champ \mathbf{E} . L'énergie potentielle qui en dérive est :

$$U_1(r) = \frac{Ze^2 r^2}{2r_0^3} + C \quad (2)$$

La constante C est déterminée en identifiant les valeurs $U(r_0)$ et $U_1(r_0)$, d'où :

$$C = -\frac{3Ze^2}{2r_0} \quad (3)$$

2. L'énergie potentielle de perturbation est la différence entre l'énergie due au noyau, donnée par (2), en considérant son volume réel et l'énergie donnée par (1), d'où :

$$W(r) = \frac{Ze^2}{2r_0} \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - 3 + \frac{2r_0}{r} \right) \quad \text{si } r \leq r_0 \quad ; \quad W(r) = 0 \quad \text{si } r \geq r_0 \quad (4)$$

3. Le calcul des énergies de perturbation au premier ordre nécessite le calcul des éléments matriciels de $W(r)$:

$$\langle nlm | W(R) | n'l'm' \rangle = \int \psi_{nlm}^* W(r) \psi_{n'l'm'} d^3r \quad (5)$$

avec $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Les intégrales portant sur les variables angulaires sont égales à $\delta_{ll'}\delta_{mm'}$; par suite, seuls les éléments matriciels diagonaux ne sont pas nuls.

Par hypothèse $r_0 \ll a_0$; la région dans laquelle $W(r)$ n'est pas nulle est donc très petite par rapport au domaine de variation des fonctions $R_{nl}(r)$. On peut donc considérer que dans le domaine $r \leq r_0$, on a : $R_{nl}(r) \simeq R_{nl}(0)$ et l'intégrale portant sur la variable r s'écrit :

$$J = \frac{Ze^2}{2r_0} |R_{nl}(0)|^2 \int_0^{r_0} \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - 3 + \frac{2r_0}{r} \right) r^2 dr \quad (6)$$

soit :

$$J = \frac{Ze^2 r_0^2}{10} |R_{nl}(0)|^2 \quad (7)$$

La matrice de $W(r)$ étant diagonale, les énergies de perturbation sont donc égales à : $E_{nl}^{(1)} = J$. Seules les fonctions $R_{nl}(r)$ correspondant à $l = 0$ ne sont pas nulles en $r = 0$. Par suite, seuls les niveaux d'énergie des états s sont déplacés d'une quantité égale à :

$$E_{n0}^{(1)} = \frac{Ze^2 r_0^2}{10} |R_{n0}(0)|^2 \quad (8)$$

Cette correction énergétique est extrêmement faible pour $Z = 1$. Pour $n = 1$, par exemple, on obtient un ordre de grandeur de 10^{-8} eV pour $E_{10}^{(1)}$. L'effet de volume peut être mis en évidence pour des atomes lourds, en comparant les spectres d'émission de deux isotopes dont les répartitions de charge sont différentes ; on observe alors un déplacement isotopique de leurs raies spectrales.

Exercice 13.3. Termes spectraux du zirconium : première méthode

Le zirconium est un métal d'importance grandissante car le développement de l'industrie du zirconium est étroitement lié à celui de l'énergie nucléaire. Cet élément chimique a pour symbole Zr et pour numéro atomique $Z = 40$.

1. Écrire la configuration électronique du zirconium sachant que ses premières couches sont complètement remplies. Par contre, la couche $4f$ est vide ; la couche $5s$ est pleine et la couche $4d$ est celle de niveau d'énergie le plus élevé.

2. Déterminer les termes spectraux pour un atome qui possède une configuration électronique comportant une seule couche incomplète ayant deux électrons d équivalents, notés nd^2 .

Pour cela, on cherchera toutes les combinaisons possibles entre les valeurs m_l et m_s pour un électron d . Puis on déterminera toutes les valeurs possibles positives de M_L et M_S pour les deux électrons d . En déduire alors les termes spectraux demandés.

3. Calculer la dégénérescence totale d'une configuration nd^2 .

4. Calculer la dégénérescence de chaque terme spectral et vérifier que leur somme redonne la dégénérescence totale.

5. Déterminer le terme spectral de l'état fondamental du zirconium.

Solution.

1. La configuration électronique du zirconium est la suivante :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2 \quad (1)$$

2. Une couche d correspond à $l = 2$ et $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$. D'autre part, on a pour le spin : $m_s = \pm(1/2)$. Combinant les valeurs de m_l avec celles de m_s , on obtient 10 combinaisons possibles, à savoir :

$$\begin{aligned} \text{a : } 2, \frac{1}{2} ; \text{ b : } 1, \frac{1}{2} ; \text{ c : } 0, \frac{1}{2} ; \text{ d : } -1, \frac{1}{2} ; \text{ e : } -2, \frac{1}{2} \\ \text{a' : } 2, -\frac{1}{2} ; \text{ b' : } 1, -\frac{1}{2} ; \text{ c' : } 0, -\frac{1}{2} ; \text{ d' : } -1, -\frac{1}{2} ; \text{ e' : } -2, -\frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2)$$

Les deux électrons peuvent occuper, à raison d'un seul par état, n'importe lequel de ces dix états. On obtient les états de l'atome avec les valeurs suivantes des projections du moment orbital $m_L = \sum m_l$ et du spin $m_S = \sum m_s$, pour les seules valeurs positives de m_L et m_S :

m_L	Combinaison de deux états monoélectroniques : m_L, m_S
4	$a + a' : 4, 0$
3	$a + b : 3, 1 ; a + b' : 3, 0 ; a' + b : 3, 0$
2	$a + c : 2, 1 ; a + c' : 2, 0 ; a' + c : 2, 0 ; b + b' : 2, 0$
1	$a + d : 1, 1 ; a + d' : 1, 0 ; a' + d : 1, 0 ;$ $b + c : 1, 1 ; b + c' : 1, 0 ; b' + c : 1, 0$
0	$a + e : 0, 1 ; a + e' : 0, 0 ; a' + e : 0, 0 ;$ $b + d : 0, 1 ; b + d' : 0, 0 ; b' + d : 0, 0 ; c + c' : 0, 0$

On a omis les états avec m_L ou m_S négatifs qui ne donneront pas d'information supplémentaire.

L'existence d'états avec $L = 4, S = 0$ montre qu'on a un terme spectral 1G . Puisque J varie de $L+S$ à $|L-S|$, on a seulement $J = 4$, d'où un terme spectral 1G_4 . À ce terme correspondent respectivement les états (3, 0), (2, 0), (1, 0) et (0, 0) qu'on doit enlever de la liste établie ci-dessus.

Aux valeurs $L = 3$ et $S = 1$, correspond un terme 3F qui comporte les états : (2, 1), (1, 1), (0, 1), (2, 0), (1, 0) et (0, 0). On a les valeurs suivantes de J : 4, 3, 2, d'où les termes spectraux : ${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2$.

Pour $L = 2, S = 0$, on a un terme 1D_2 qui comporte les états (1, 0) et (0, 0).

Pour $L = 1, S = 1$, le terme 3P comporte les états (1, 0), (0, 1) et (0, 0). Les termes spectraux sont : ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$.

Il reste un terme avec $L = 0, S = 0$, d'où le terme spectral 1S_0 .

3. Le nombre d'électrons de la couche nd^2 est : $a_{n2} = 2$. Le nombre d'états de type d est : $g_2 = 10$. La dégénérescence totale est donnée par la formule (13.1.8), avec $l = 2$:

$$G_{n2} = \frac{g_2!}{a_{n2}! (g_2 - a_{n2})!} = \frac{10!}{2!(10 - 2)!} = 45 \quad (3)$$

4. La dégénérescence d'un terme spectral est égale à $(2J + 1)$. On a donc pour chaque terme :

$${}^1G_4 : 9 ; {}^3F_4 : 9 ; {}^3F_3 : 7 ; {}^3F_2 : 5 ; {}^1D_2 : 5 ;$$

$${}^3P_2 : 5 ; {}^3P_1 : 3 ; {}^3P_0 : 1 ; {}^1S_0 : 1 \quad (4)$$

La somme des dégénérescences des termes spectraux est bien égale à 45.

5. Une première hiérarchie des niveaux est donnée par la règle de Hund. Parmi tous les termes spectraux, la plus grande valeur de S est égale à 1. Pour cette valeur de S , l'état ayant la plus grande valeur de L correspond à $L = 3$. Le terme de plus basse énergie est donc un terme 3F .

Pour déterminer le terme spectral du niveau fondamental, on note que la couche incomplète nd^2 , ne comportant que deux électrons, est moins que demi-pleine. Pour le plus bas niveau d'énergie, on a donc : $J = |L - S|$, soit $J = 2$. Le terme spectral du niveau fondamental est donc : 3F_2 .

Exercice 13.4. Termes spectraux du zirconium : seconde méthode

Une étude plus systématique des termes spectraux peut être réalisée en utilisant la théorie des groupes. Le cas d'une couche incomplète nd^2 est repris ici en faisant appel à la théorie des groupes.

1. Quel est le groupe de symétrie des deux électrons nd^2 ? On notera ce groupe de symétrie G_2 .

On peut mettre le groupe G_2 sous la forme : $G_2 = H \otimes K$, où H est un groupe relatif aux rotations dans l'espace physique et K , un groupe relatif aux rotations dans l'espace des spineurs. On note \mathcal{D}^j les représentations irréductibles du groupe $SO(3)$ et $\overline{\mathcal{D}}^j$ celles du groupe $SU(2)$.

Écrire les expressions des représentations irréductibles des groupes H et K , notées respectivement $\Gamma_l(H)$ et $\Gamma_s(K)$.

2. Si l'on considère à présent le moment cinétique total des deux électrons nd^2 sans spin, son groupe de symétrie est $SO(3)$. La représentation $\Gamma_l(H)$ est alors une représentation réductible pour le groupe $SO(3)$. Déterminer la décomposition de Clebsch-Gordan de la représentations $\Gamma_l(H)$.

Une remarque analogue est valable pour le moment total de spin. Déterminer la décomposition de Clebsch-Gordan de $\Gamma_s(K)$.

3. On pose : $\Gamma_{n2}(G_2) = \Gamma_l(H) \otimes \Gamma_s(K)$. Développer ce produit direct en une somme directe de représentations, à partir des décompositions précédentes de Clebsch-Gordan. Vérifier que la somme des dimensions des représentations qui figurent dans $\Gamma_{n2}(G_2)$ est égale à la dimension de l'espace vectoriel \mathcal{E}_{n2} des vecteurs d'état des électrons nd^2 formés par les produits tensoriels des vecteurs d'état relatifs à chaque électron.

4. Les vecteurs complètement antisymétriques de \mathcal{E}_P servent à former une base de représentation pour le groupe G_2 ; on note cette représentation $\Gamma_P(G_2)$. La représentation $\Gamma_{n2}(G_2)$ peut s'écrire sous la forme : $\Gamma_{n2}(G_2) = \Gamma_P(G_2) \oplus \Gamma_k$.

Déterminer la décomposition de $\Gamma_P(G_2)$ en une somme directe de représentations en utilisant la décomposition obtenue à la question 3.

5. En déduire les termes spectraux d'un atome ayant une seule couche incomplète formée de deux électrons nd^2 .

6. Vérifier que la dimension de $\Gamma_P(G_2)$ est égale à la dégénérescence de la couche incomplète nd^2 .

Solution.

1. Le groupe de symétrie d'un électron avec spin est le groupe produit direct $SO(3) \otimes SU(2)$. Pour deux électrons, on a le groupe de symétrie :

$$G_2 = [SO(3) \otimes SU(2)] \otimes [SO(3) \otimes SU(2)] \quad (1)$$

En séparant les rotations dans l'espace réel de celles dans l'espace des spineurs, le groupe G_2 se met sous la forme :

$$G_2 = [\text{SO}(3) \otimes \text{SO}(3)] \otimes [\text{SU}(2) \otimes \text{SU}(2)] = \text{H} \otimes \text{G} \quad (2)$$

Les représentations irréductibles de $\text{H} = \text{SO}(3) \otimes \text{SO}(3)$ sont égales aux produits directs des représentations irréductibles de chaque groupe facteur de H , soit :

$$\Gamma_l(\text{H}) = \mathcal{D}^j \otimes \mathcal{D}^k \quad ; \quad j, k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

On obtient de même les représentations irréductibles de $\text{SU}(2) \otimes \text{SU}(2)$:

$$\Gamma_s(\text{K}) = \overline{\mathcal{D}}^j \otimes \overline{\mathcal{D}}^k \quad ; \quad j, k = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (4)$$

2. L'hamiltonien exact H_1 du système de deux électrons sans spin a pour groupe de symétrie $\text{SO}(3)$. L'hamiltonien H_1 est peu différent de l'hamiltonien H_0 qu'on considère en traitant séparément les deux électrons qui ont alors pour groupe de symétrie $\text{H} = \text{SO}(3) \otimes \text{SO}(3)$. La différence $H_1 - H_0$ peut être considérée comme une perturbation. En conséquence, on peut utiliser la méthode de décomposition d'un niveau d'énergie sous l'action d'une perturbation.

La représentation irréductible $\Gamma_l(\text{H})$ du groupe $\text{SO}(3) \otimes \text{SO}(3)$ peut alors être décomposée selon les représentations irréductibles du groupe $\text{SO}(3)$. La décomposition de Clebsch-Gordan du produit direct (3) s'écrit, pour $j = k = 2$:

$$\Gamma_l(\text{H}) = \mathcal{D}^2 \otimes \mathcal{D}^2 = \mathcal{D}^4 \oplus \mathcal{D}^3 \oplus \mathcal{D}^2 \oplus \mathcal{D}^1 \oplus \mathcal{D}^0 \quad (5)$$

Un raisonnement analogue s'applique aux représentations irréductibles du groupe $\text{K} = \text{SU}(2) \otimes \text{SU}(2)$, d'où la décomposition de Clebsch-Gordan de $\Gamma_s(\text{K})$ pour $j, k = 1/2$:

$$\Gamma_s(\text{K}) = \overline{\mathcal{D}}^{1/2} \otimes \overline{\mathcal{D}}^{1/2} = \overline{\mathcal{D}}^1 \oplus \overline{\mathcal{D}}^0 \quad (6)$$

3. Le produit direct $\Gamma_{n_2}(G_2) = \Gamma_l(\text{H}) \otimes \Gamma_s(\text{K})$ devient compte tenu de (5) et (6) :

$$\Gamma_{n_2}(G_2) = (\mathcal{D}^4 \oplus \mathcal{D}^3 \oplus \mathcal{D}^2 \oplus \mathcal{D}^1 \oplus \mathcal{D}^0) \otimes (\overline{\mathcal{D}}^1 \oplus \overline{\mathcal{D}}^0) \quad (7)$$

La dimension d'une représentation \mathcal{D}^j est égale à $2j + 1$, d'où la dimension de $\Gamma_{n_2}(G_2)$:

$$(9 + 7 + 5 + 3 + 1) \times (3 + 1) = 25 \times 4 = 100 \quad (8)$$

4. Lors de l'étude des propriétés de symétrie des vecteurs d'état, nous avons vu que les vecteurs de spin servant de base à la représentation $\overline{\mathcal{D}}^1$ forment un triplet de vecteurs complètement symétriques, alors que le singulet servant de base à $\overline{\mathcal{D}}^0$ est un vecteur antisymétrique.

D'autre part, les vecteurs d'état des électrons sans spin correspondant à $L = 0, 2, 4$ sont complètement symétriques et servent respectivement de base aux représentations $\mathcal{D}^0, \mathcal{D}^2, \mathcal{D}^4$. Ceux correspondant à $L = 1, 3$ sont antisymétriques et servent respectivement de base à \mathcal{D}^1 et \mathcal{D}^3 .

Par conséquent, les vecteurs d'état physiques qui doivent être antisymétriques, seront des vecteurs formés par le produit tensoriel :

- d'un vecteur symétrique (appartenant à une base de $\overline{\mathcal{D}}^1$) et d'un vecteur antisymétrique (base de \mathcal{D}^1 ou \mathcal{D}^3);
- ou d'un vecteur antisymétrique (base de $\overline{\mathcal{D}}^0$) et d'un vecteur symétrique (base de $\mathcal{D}^0, \mathcal{D}^2$ ou \mathcal{D}^4).

Le développement de $\Gamma_{n2}(G_2)$ donné par (7) fait apparaître des produits directs de la forme $\mathcal{D}^L \otimes \overline{\mathcal{D}}^S$ qui ne figurent qu'une seule fois avec des L et S différents. En tenant compte de l'antisymétrie des représentations $\mathcal{D}^L \otimes \overline{\mathcal{D}}^S$, la représentation $\Gamma_P(G_2)$ a pour expression :

$$\Gamma_P(G_2) = (\mathcal{D}^4 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0) \oplus (\mathcal{D}^3 \otimes \overline{\mathcal{D}}^1) \oplus (\mathcal{D}^2 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0) \oplus (\mathcal{D}^1 \otimes \overline{\mathcal{D}}^1) \oplus (\mathcal{D}^0 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0) \quad (9)$$

5. Les représentations $\mathcal{D}^L \otimes \overline{\mathcal{D}}^S$ qui figurent dans $\Gamma_P(G_2)$ donnent les termes spectraux suivants :

Représentations	Nombres quantiques	Termes spectraux
$\mathcal{D}^4 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0$	$L = 4, S = 0$	1G_4
$\mathcal{D}^3 \otimes \overline{\mathcal{D}}^1$	$L = 3, S = 1$	${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2$
$\mathcal{D}^2 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0$	$L = 2, S = 0$	1D_2
$\mathcal{D}^1 \otimes \overline{\mathcal{D}}^1$	$L = 1, S = 1$	${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$
$\mathcal{D}^0 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0$	$L = 0, S = 0$	1S_0

6. Les dimensions des différentes représentations sont les suivantes :

$$\mathcal{D}^4 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0 : 9 ; \mathcal{D}^3 \otimes \overline{\mathcal{D}}^1 : 21 ; \mathcal{D}^2 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0 : 5 ; \mathcal{D}^1 \otimes \overline{\mathcal{D}}^1 : 9 ; \mathcal{D}^0 \otimes \overline{\mathcal{D}}^0 : 1 \quad (10)$$

d'où la somme des dimensions : $9+21+5+9+1 = 45$. C'est la dimension de la représentation $\Gamma_P(G_2)$.

La dégénérescence totale de la couche incomplète nd^2 est donnée par :

$$G_{n2} = \frac{g_2!}{a_{n2}! (g_2 - a_{n2})!} = \frac{10!}{2!(10 - 2)!} = 45 \quad (11)$$

On retrouve naturellement pour la représentation $\Gamma_P(G_2)$ la dimension de l'espace vectoriel ayant pour base l'ensemble des vecteurs antisymétriques.

Chapitre 14

Atome d'hélium

L'atome d'hélium est l'exemple type des systèmes quantiques à trois corps. Nous verrons que son étude fait ressortir toute la complexité des atomes, et plus généralement du problème à plusieurs corps qui n'admet pas de solution analytique exacte. Nous nous en servons, entre autres, pour introduire l'approximation d'Hartree-Fock, méthode de calcul couramment employée en chimie quantique.

L'atome d'hélium est une des cibles les plus utilisées dans les expériences de collisions, et en particulier dans les cas d'ionisation par impact électronique ou de photoïonisation ; ces processus sont parmi les plus rares à pouvoir mettre aussi clairement en relief la physique des interactions électrostatiques pures. Par ailleurs, à des températures extrêmement basses, en dessous de 2,17 K, l'hélium liquide devient un « fluide quantique » dont la superfluidité est une propriété unique que seule la mécanique quantique peut expliquer.

Environ trente pour cent de la matière cosmique créée peu après le Big Bang se trouve sous forme d'hélium, ce qui en fait, après l'hydrogène, le deuxième élément le plus abondant dans l'Univers. Même si sa création continue d'avoir lieu au cœur des étoiles, sa majeure partie résulte de la nucléosynthèse primordiale. Sur la Terre, il est produit, sous forme de particules alpha, par la désintégration d'éléments radioactifs constitutifs de la croûte terrestre.

Dans ce chapitre, nous allons considérer deux électrons soumis au champ coulombien d'un noyau de numéro atomique Z . C'est le cas de l'atome d'hélium ($Z = 2$), ainsi que de tous les *ions héliumoides* : Li^+ ($Z = 3$), Be^{2+} ($Z = 4$), etc., qui ensemble définissent une *séquence isoélectronique*. Le premier membre de cette séquence, l'ion H^- ($Z = 1$), a une place prépondérante en astrophysique. C'est un système stable, en dépit de son excédent d'électrons, en raison d'une corrélation électronique d'une importance inégalée, mettant à l'épreuve toutes les méthodes de résolution.

14.1 HAMILTONIEN, SPECTRE ET ÉNERGIES

14.1.1 Hamiltonien

Le noyau d'un atome ayant une masse très supérieure à celle de l'électron (approximation de masse infinie), nous le prendrons comme origine des coordonnées. De plus, nous négligerons les effets relativistes et ceux dus aux spins. Les deux électrons de l'atome étant soumis au champ coulombien de la charge nucléaire Ze_0 , l'hamiltonien du système est donné par l'expression (13.1.1) :

$$H = \frac{1}{2m_e}(\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2) - \frac{Ze^2}{R_1} - \frac{Ze^2}{R_2} + \frac{e^2}{R_{12}}. \quad (14.1.1)$$

Les opérateurs R_1 , R_2 , R_{12} correspondent respectivement aux distances r_1 et r_2 des électrons (1) et (2) au noyau, et à la distance inter-électronique r_{12} .

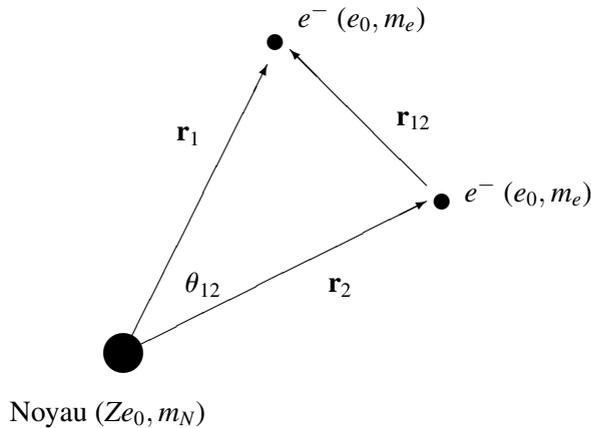


Figure 14.1 Atome d'hélium.

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons un hamiltonien H_0 de référence, pour lequel on néglige l'énergie d'interaction e^2/R_{12} :

$$H_0 = H_1 + H_2. \quad (14.1.2)$$

Les opérateurs H_1 et H_2 , relatifs aux deux électrons, sont définis par :

$$H_i = \frac{1}{2m_e}\mathbf{P}_i^2 - \frac{Ze^2}{R_i} \quad (i = 1, 2). \quad (14.1.3)$$

Définissons l'opérateur $V_{12} = e^2/R_{12}$; il vient :

$$H = H_0 + V_{12}. \quad (14.1.4)$$

14.1.2 Spectre discret

Ainsi que nous l'avons vu au cours du chapitre 12, l'hamiltonien H_0 correspond à l'approximation des électrons indépendants. L'espace des vecteurs physiques étant donné par la somme directe (12.3.14), les états se différencient en deux groupes : les états singulets ($S = 0$) et les états triplets ($S = 1$). Pour l'hélium, il s'agit respectivement des états parahélium et orthohélium. La figure 14.2 illustre les énergies

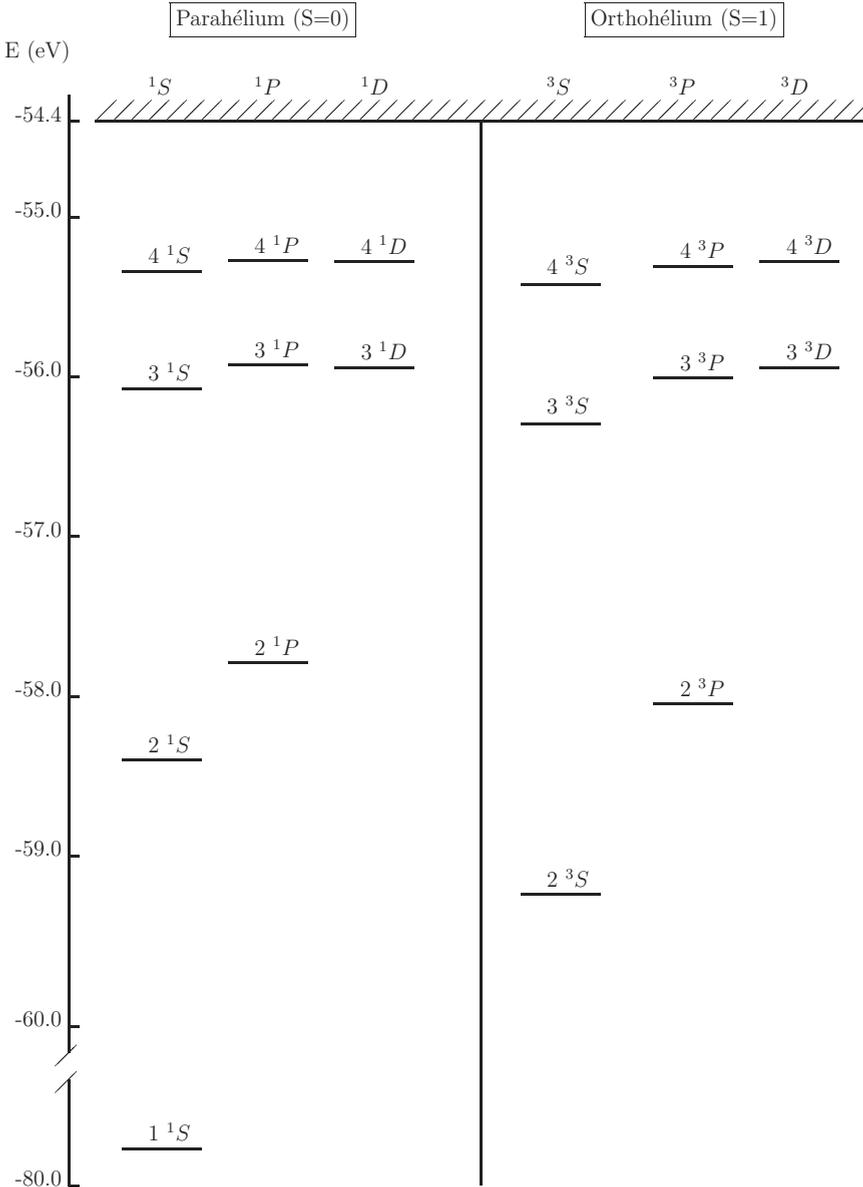


Figure 14.2 Spectre discret de l'atome d'hélium.

expérimentales d'une partie des termes spectraux, spécifiés par $n^{2S+1}L$. Dans ce spectre, qui prend fin à l'énergie $-R_{\text{He}} = -Z^2 m_e e^4 / (2\hbar^2) = -54,4 \text{ eV}$ de l'état fondamental de He^+ , la dégénérescence en L est levée en raison de la perturbation V_{12} . Notons par ailleurs que, pour une même valeur de L , les énergies des états parahélium sont supérieures à celles des états orthohélium ; on reviendra sur ce point dans la section 14.5. Dans son état fondamental, l'hélium ne peut être que dans l'état parahélium 1^1S .

Pour ce qui est des ions positifs, Li^+ , Be^{2+} , etc., leurs spectres ont des allures similaires à celle de la figure 14.2. L'ion H^- est un cas à part car son état fondamental est son seul état lié ; son spectre discret se réduit alors au seul terme 1^1S .

14.1.3 Énergies

En physique atomique, on utilise souvent les unités atomiques (u.a.), ce qui revient à poser $\hbar = m_e = e = 1$. Une unité atomique d'énergie vaut :

$$R_{\text{He}}/2 = m_e e^4 / \hbar^2 = 27,2116 \text{ eV}.$$

Les distances s'expriment en unité $a_0 = 1$. Dans le tableau 14.1 nous donnons, en unités atomiques, les niveaux d'énergie de l'état fondamental et de quelques niveaux excités.

TABLEAU 14.1 NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'HELIUM EN UNITES ATOMIQUES.

État	Parahélium	Orthohélium
	$E(n^1L)$	$E(n^3L)$
1S	-2,903724	
2S	-2,145974	-2,175229
2P	-2,123843	-2,133164
3S	-2,061272	-2,068689
3P	-2,055146	-2,058081
3D	-2,055621	-2,055636
4S	-2,033587	-2,036512
4P	-2,031070	-2,032324
4D	-2,031280	-2,031289

Ces valeurs, obtenues de l'équation de Schrödinger au moyen d'un calcul numérique de grande précision, peuvent être considérées comme « exactes ». Cependant, elles ne sont pas à confondre avec les valeurs expérimentales, ces dernières ayant tenu intrinsèquement compte de tous les termes correctifs absents dans l'expression (14.1.1). Pour l'ion H^- , l'état fondamental a pour énergie « exacte » $-0,527751 \text{ u.a.}$

Une autre grandeur importante est le potentiel d'ionisation, I_p . Il est défini comme l'énergie nécessaire pour arracher un électron au système. Pour l'hélium,

$$I_p[\text{He}] = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) = 24,592 \text{ eV}.$$

Pour l'ion H^- ,

$$I_p[H^-] = E(H) - E(H^-) = 0,755 \text{ eV.}$$

Ce système est à peine stable, puisqu'une énergie de seulement 0,755 eV suffit pour le dissocier en un atome d'hydrogène et un électron libre.

14.2 PROPRIÉTÉS DE L'HAMILTONIEN

14.2.1 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger, en réalisation- \mathbf{r} , s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (14.2.1)$$

Il s'agit d'une équation différentielle à six variables, non séparable et de ce fait particulièrement difficile à résoudre. En dépit des efforts déployés depuis presque un siècle, la solution analytique exacte de cette équation demeure inconnue. Cependant, des fonctions très sophistiquées sont construites de diverses manières, et les valeurs propres de l'équation (14.2.1) sont de nos jours calculées avec une grande précision (voir tableau 14.1). En réalité, il ne s'agit pas de valeurs propres, au sens stricte du terme, mais d'énergies moyennes

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | H | \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle}{\langle \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle} \quad (14.2.2)$$

calculées à partir d'une fonction d'essai $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Les intégrales dans (14.2.2) sont à six variables et ont pour élément de volume $d^3r_1 d^3r_2$. La fonction $V_{12} = e^2/R_{12}$ étant définie positive, sa valeur moyenne fait toujours augmenter l'énergie.

La grande difficulté du problème réside à la fois dans les trois singularités coulombiennes de l'équation (14.2.1) et dans la non-séparabilité de ses variables. Cette dernière caractéristique est entièrement due à l'interaction V_{12} , sans laquelle nous aurions un hamiltonien séparable, H_0 .

Écrivons à présent l'opérateur H dans deux systèmes différents de coordonnées.

a) Coordonnées cartésiennes

En coordonnées cartésiennes, les termes d'énergie cinétique s'expriment simplement, puisque les laplaciens s'écrivent :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (i = 1, 2) \quad (14.2.3)$$

Ce n'est pas le cas pour l'énergie potentielle, dont les termes font intervenir les distances :

$$r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} \quad (i = 1, 2) \quad (14.2.4)$$

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (14.2.5)$$

b) Coordonnées sphériques

En coordonnées sphériques $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, ($i = 1, 2$), on fait le constat inverse : les distances r_1 et r_2 sont maintenant des variables principales, tandis que le laplacien admet l'expression complexe (7.2.3) :

$$\Delta_i = \frac{1}{r_i^2} \left(\frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) - \frac{\mathbf{L}_i^2}{\hbar^2} \right) \quad (i = 1, 2) \quad (14.2.6)$$

Enfin, pour ce qui est de la coordonnée r_{12} , on a :

$$r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12}} \quad (14.2.7)$$

où θ_{12} est l'angle entre les vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 ; cet angle s'exprime en termes de θ_i et φ_i par :

$$\cos \theta_{12} = \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2}{r_1 r_2} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (14.2.8)$$

C'est l'expression de r_{12} , de complexité comparable dans les deux systèmes de coordonnées, qui est à l'origine de la non-séparabilité de l'équation différentielle.

14.2.2 États S : équation d'Hylleraas

Pour les états S, la situation se simplifie considérablement. En effet, ainsi que E. A. Hylleraas le montra en se basant sur des considérations de symétrie, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ne dépend pas de l'orientation du triangle des trois particules mais uniquement de sa forme et de sa dimension. Dès lors, les trois angles d'Euler disparaissent et l'espace des coordonnées se réduit à trois variables. Les ensembles (r_1, r_2, r_{12}) et (r_1, r_2, θ_{12}) en sont des exemples. Bien d'autres variables exprimées par des combinaisons des variables précédentes, peuvent être proposées, mais aucune ne peut rendre l'équation de Schrödinger séparable. Mentionnons simplement celles introduites par Hylleraas ($s = r_1 + r_2, t = r_1 - r_2, u = r_{12}$) ou encore celles dites *hypersphériques* ($\rho = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}, \alpha = \arctan(r_2/r_1), \theta_{12}$).

a) Coordonnées (r_1, r_2, r_{12})

Dans le cas des variables (r_1, r_2, r_{12}) , on montre (voir exercice 14.1) que l'hamiltonien H de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = E\Psi(r_1, r_2, r_{12}) \quad (14.2.9)$$

peut s'écrire sous la forme suivante :

$$H = T_1 + V_1 + T_2 + V_2 + T_{12} + V_{12} + T'_{12} \quad (14.2.10)$$

Les opérateurs cinétiques (T) et potentiels (V) sont alors donnés par :

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r_i^2} \left(\frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \right); V_i = -\frac{Ze^2}{r_i} \quad (i = 1, 2) \quad (14.2.11)$$

$$T_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{2}{r_{12}^2} \left(\frac{\partial}{\partial r_{12}} \left(r_{12}^2 \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) \right); V_{12} = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (14.2.12)$$

$$T'_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} \right) \quad (14.2.13)$$

Pour le calcul de l'énergie moyenne, l'élément de volume est $8\pi^2 r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12}$, et l'intégration porte sur le domaine $0 \leq r_1 \leq \infty, 0 \leq r_2 \leq \infty, |r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$.

Les termes d'énergie potentielle dans l'équation (14.2.9), appelée équation d'Hylleraas, admettent une forme simple, mais les expressions pour les termes cinétiques s'avèrent compliquées, ainsi qu'en témoigne le terme T'_{12} qui mélange les variables. Précisons que, dans l'expression de T'_{12} , les facteurs situés devant les dérivées partielles sont des quantités finies, puisqu'ils correspondent aux produits scalaires $\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}$ et $\hat{\mathbf{r}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}$ entre vecteurs unitaires ($\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$).

Hormis le terme d'énergie cinétique T'_{12} , on voit apparaître dans l'expression (14.2.10) trois contributions du type « $T + V$ » relatives aux variables r_1, r_2 et r_{12} . En l'absence de T'_{12} , l'équation de Schrödinger (14.2.9) devient séparable selon ces variables, et l'équation admet des solutions exactes $f(r_1)g(r_2)h(r_{12})$, chaque facteur étant solution d'une équation du type hydrogénoïde. Ces solutions, dites *diagonales*, éliminent exactement les trois singularités, et le problème à trois corps se réduit à trois problèmes à deux corps. C'est précisément le terme T'_{12} qui rend le problème à trois corps non séparable, et de ce fait, analytiquement insoluble. On en conclut que le problème à trois corps n'est pas équivalent à trois problèmes à deux corps.

b) Corrélation

La notion de *corrélation* apparaît dans diverses branches de la physique. En physique atomique, c'est le concept de *corrélation électronique* qui est usuel. Il décrit le fait que plusieurs électrons sont en interaction et que la présence de chaque électron influe sur les autres. Par exemple, on comprend que les positions des deux électrons de l'atome d'hélium ne peuvent pas être indépendantes entre elles, et que par suite de leur répulsion électrostatique les électrons auront tendance à s'éviter.

On définit la corrélation par référence au modèle des électrons indépendants. Pour les états S , plus particulièrement, on parle de *corrélation radiale* si la fonction d'onde dépend uniquement des variables r_1 et r_2 . Ce type de corrélation décrit la tendance des électrons à se positionner à des distances r_1 et r_2 données. Lorsque la fonction d'onde dépend explicitement de r_{12} ou de θ_{12} , on parle de *corrélation angulaire*, qui donne une mesure de l'angle inter-électronique.

c) Nœuds de la fonction d'onde

La fonction d'onde de l'état fondamental d'un atome n'a pas de nœuds. Par contre, les fonctions d'onde des états excités en ont nécessairement afin qu'elles puissent être orthogonales à celle de l'état fondamental. Les connaissances sur leurs propriétés restent limitées.

Pour les états excités 3S , la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_{12})$ est antisymétrique lors d'une permutation des électrons :

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = -\Psi(r_2, r_1, r_{12}) \quad (14.2.14)$$

et par conséquent :

$$\Psi(r, r, r_{12}) = -\Psi(r, r, r_{12}) = 0. \quad (14.2.15)$$

Ainsi, en se basant sur des considérations de symétrie, nous avons démontré l'existence d'une surface nodale, définie pour tout état 3S par la condition $r_1 = r_2$. Il est remarquable que ce résultat soit indépendant des valeurs de la coordonnée r_{12} ou de la charge nucléaire Z .

En revanche, pour les nœuds des états excités 1S , nous ne pouvons rien déduire de la symétrie de la fonction d'onde.

14.2.3 Comportement au voisinage des points singuliers

Les solutions physiques de l'équation de Schrödinger (14.2.1) devant être finies sur tout l'espace, son membre de droite est fini. Ce n'est pas le cas, au premier abord, pour son membre de gauche, qui contient trois points singuliers : $r_1 = 0$, $r_2 = 0$ et $r_{12} = 0$. On en déduit que ces singularités vont être compensées par l'action de Δ_1 et Δ_2 sur la fonction d'onde. Les singularités disparaissent dès lors que la fonction d'essai satisfait certaines conditions, connues sous le nom de *conditions de Kato*. Celles-ci indiquent le bon comportement d'une fonction d'onde au voisinage des points singuliers.

a) Conditions de Kato

Afin de déterminer les conditions de Kato, on introduit la notion d'une « fonction d'essai moyenne » $\overline{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. C'est une fonction qui résulte de la fonction d'essai, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, après intégration de cette dernière sur la surface d'une petite sphère centrée au point singulier. Or, selon l'expression (14.2.6), l'opérateur Δ_i contient les termes $-(1/r_i^2)(\mathbf{L}_i^2/\hbar^2)$ et $(2/r_i)(\partial/\partial r_i)$, tous deux singuliers en $r_i = 0$. La propriété $\mathbf{L}_i^2(\theta_i, \varphi_i)\overline{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ entraîne la disparition de la première « singularité électron-noyau ». Par contre, la seconde « singularité électron-noyau » ne peut disparaître que par compensation entre les termes $(2/r_i)(\partial/\partial r_i)$ et $-Ze^2/r_i$, lorsque :

$$\left[\frac{\partial \overline{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial r_i} \right]_{r_i=0} = \frac{m_e}{\hbar^2} (-Ze^2) \left[\overline{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]_{r_i=0} \quad (i = 1, 2) \quad (14.2.16)$$

Enfin, pour ce qui est de la « singularité électron-électron », $r_{12} = 0$, il existe une condition semblable, exprimée par :

$$\left[\frac{\partial \bar{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial r_{12}} \right]_{r_{12}=0} = \frac{m_e}{2\hbar^2} e^2 \left[\bar{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]_{r_{12}=0} \quad (14.2.17)$$

Les relations (14.2.16) et (14.2.17) rassemblent les trois conditions de Kato énoncées plus haut. De manière plus générale, les conditions de Kato pour deux particules chargées, q_i et q_j , distantes de r_{ij} , et de masses respectives m_i et m_j , s'écrivent :

$$\left[\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial r_{ij}} \right]_{r_{ij}=0} = \frac{\mu_{ij}}{\hbar^2} q_i q_j \left[\bar{\Psi} \right]_{r_{ij}=0} \quad (14.2.18)$$

où $\mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ désigne la masse réduite. Elles renseignent sur le comportement physique de la fonction d'onde près des points de coalescence, et s'appliquent à tout atome ou molécule. Exprimées en termes de « densité de probabilité moyenne », $\bar{\rho} = |\bar{\Psi}|^2$, les conditions s'écrivent :

$$\left[\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_{ij}} \right]_{r_{ij}=0} = \frac{2\mu_{ij}}{\hbar^2} q_i q_j \left[\bar{\rho} \right]_{r_{ij}=0} \quad (14.2.19)$$

Les fonctions diagonales satisfont automatiquement aux conditions de Kato.

b) Comportement près de $r_{ij} = 0$

D'après les conditions de Kato, la fonction d'onde au voisinage des points de coalescence $r_{ij} = 0$ s'écrit :

$$\bar{\Psi} = 1 + \frac{\mu_{ij}}{\hbar^2} q_i q_j r_{ij} + \dots \quad (14.2.20)$$

Plus particulièrement, pour les héliumoides de charge nucléaire Z et dans l'approximation du noyau de masse infinie, on a respectivement pour $r_i = 0$ et $r_{12} = 0$:

$$\bar{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 - \frac{m_e e^2}{\hbar^2} Z r_i + \dots \quad (14.2.21)$$

$$\bar{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 + \frac{m_e e^2}{\hbar^2} \frac{1}{2} r_{12} + \dots \quad (14.2.22)$$

c) Comparaison avec l'atome d'hydrogène

Il est intéressant de faire une analyse semblable pour l'atome d'hydrogène, ou, plus généralement, pour un ion hydrogénoïde de charge nucléaire Z . Dans ce cas, les fonctions d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ des états $|n, l, m\rangle$ sont connues exactement. On peut alors montrer qu'au voisinage de la seule singularité présente, $r = 0$, on a :

$$\left[\frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial r} \right]_{r=0} = \frac{\mu}{\hbar^2} (-Ze^2) \left[\Psi(\mathbf{r}) \right]_{r=0} \quad (14.2.23)$$

où, compte tenu de la séparabilité des variables radiale et angulaires des fonctions d'onde (7.3.22), la notion de « fonction d'essai moyenne » devient caduque.

14.2.4 Comportements asymptotiques

a) Régions asymptotiques

Le domaine asymptotique se sépare en deux régions. Lorsque les trois corps sont infiniment éloignés les uns des autres ($r_1 \rightarrow \infty$, $r_2 \rightarrow \infty$, $r_{12} \rightarrow \infty$), l'étude du comportement asymptotique de la fonction d'onde est compliquée, et reste sujet à débats. Par contre, lorsque l'un des électrons (par exemple l'électron (1)) se trouve à une distance finie du noyau, l'étude se simplifie considérablement, ainsi que nous le montrons ci-dessous.

b) Comportement lorsque $r_2 \rightarrow \infty$ et r_1 fini

Dans le cas où $r_2 \rightarrow \infty$ et r_1 reste fini, la distance r_{12} peut être assimilée à r_2 . Dès lors, le potentiel répulsif $V_{12} = e^2/r_{12}$ est remplacé par e^2/r_2 et on a :

$$V_2 + V_{12} = -\frac{(Z-1)e^2}{r_2} \quad (14.2.24)$$

Tout se passe comme si l'électron externe (2) subissait une charge nucléaire $(Z-1)$, l'électron interne (1) faisant écran au noyau.

L'équation de Schrödinger (14.2.1) devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{(Z-1)e^2}{r_2} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (14.2.25)$$

Il est remarquable que cette équation soit séparable, et donc sa solution admet la forme $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$. La fonction $\varphi(\mathbf{r}_1) = \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)$ est la solution (7.3.22) d'un atome hydrogénoïde dont l'énergie est $E_{n_1} = -(R_{\text{He}}/2)(Z^2/2n_1^2)$. Après substitution dans (14.2.25), on obtient l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{(Z-1)e^2}{r_2} \right] \phi(\mathbf{r}_2) = (E - E_{n_1})\phi(\mathbf{r}_2) \quad (14.2.26)$$

que l'on peut résoudre aisément. Contentons-nous du comportement asymptotique $r_2 \rightarrow \infty$, et cherchons la solution radiale sous la forme $r_2^\beta e^{-\alpha r_2}$. Après avoir retenu les termes dominants, il vient :

$$\beta = \frac{m_e e^2 (Z-1)}{\hbar^2 \alpha} - 1 ; \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{n_1} - E)} \quad (14.2.27)$$

et de ce fait :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) r_2^\beta e^{-\alpha r_2} \quad (14.2.28)$$

Notons que la quantité $(E_{n_1} - E)$ est un potentiel d'ionisation. Pour $Z = 2$, elle désigne la différence entre l'énergie de l'état $|n_1 l_1 m_1\rangle$ de l'ion hydrogénoïde He^+ et celle de l'hélium.

c) Généralisation à d'autres atomes

L'étude que nous venons de mener peut se généraliser facilement à un atome quelconque à N électrons, ainsi que le suggère l'hamiltonien (13.1.1). De nouveau, lorsque seul l'électron (i) s'éloigne à l'infini, le comportement de la fonction radiale pour cet électron admet la forme $r_i^\beta e^{-\alpha r_i}$, où :

$$\beta = \frac{m_e e^2 (Z - N + 1)}{\hbar^2 \alpha} - 1 ; \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} I_P}. \quad (14.2.29)$$

La quantité I_P désigne le potentiel d'ionisation de l'atome, à savoir, l'énergie nécessaire pour en extraire un électron, l'ion résiduel étant dans un état donné. Remarquons que le comportement asymptotique est gouverné par la seule valeur du potentiel d'ionisation. Notons enfin que, comme auparavant, la charge ressentie par l'électron (i) est une charge effective $Z^* = Z - N + 1$, les $(N - 1)$ électrons internes faisant écran au noyau.

L'ensemble des propriétés mathématiques que nous avons examinées tout au long de cette section (nœuds, comportements au voisinage des singularités, comportements asymptotiques) sont des outils puissants, que l'on met au service de la recherche d'une solution approximative aussi précise que possible pour le problème à trois corps, faute de connaître sa solution analytique exacte.

14.3 APPROXIMATION D'HARTREE-FOCK

Ainsi que nous avons vu au cours du chapitre 13, l'approximation du champ central consiste à décrire, approximativement, les interactions entre les particules d'un atome, au moyen d'un potentiel central. On aboutit alors à un hamiltonien pour des particules indépendantes, (13.1.2), que l'on peut résoudre par la méthode de séparation des variables. Une autre approche, de principe similaire, mais bien plus élaborée que l'approximation du champ central, est l'approximation d'*Hartree-Fock*, également appelée *approximation du champ auto-cohérent*. Elle trouve son application dans de nombreux domaines de la physique, allant de la physique atomique ou la physique de l'état condensé à la chimie quantique ou la biologie moléculaire.

14.3.1 Cas de l'atome d'hélium

Soit $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ la partie spatiale d'un état parahélium, que l'on suppose de la forme $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u(\mathbf{r}_1)u(\mathbf{r}_2)$, où $u(\mathbf{r})$ est une fonction normée. Notons que ce produit est symétrique lors d'une permutation des électrons, comme il se doit pour un état physique parahélium. L'équation de Schrödinger (14.2.1) devient :

$$(H_1 + H_2 + V_{12}) u(\mathbf{r}_1)u(\mathbf{r}_2) = E u(\mathbf{r}_1)u(\mathbf{r}_2) \quad (14.3.1)$$

a) Équations couplées

Multiplions cette équation par $u^*(\mathbf{r}_1)$, puis intégrons sur d^3r_1 ; il vient :

$$[H_2 + \langle u(\mathbf{r}_1)|H_1|u(\mathbf{r}_1)\rangle + \langle u(\mathbf{r}_1)|V_{12}|u(\mathbf{r}_1)\rangle] u(\mathbf{r}_2) = Eu(\mathbf{r}_2) \quad (14.3.2)$$

où le terme $\langle u(\mathbf{r}_1)|H_1|u(\mathbf{r}_1)\rangle$ est une constante, alors que $\langle u(\mathbf{r}_1)|V_{12}|u(\mathbf{r}_1)\rangle$ est une fonction de \mathbf{r}_2 . Une procédure similaire permet d'obtenir :

$$[H_1 + \langle u(\mathbf{r}_2)|H_2|u(\mathbf{r}_2)\rangle + \langle u(\mathbf{r}_2)|V_{12}|u(\mathbf{r}_2)\rangle] u(\mathbf{r}_1) = Eu(\mathbf{r}_1) \quad (14.3.3)$$

où $\langle u(\mathbf{r}_2)|V_{12}|u(\mathbf{r}_2)\rangle$ est une fonction de \mathbf{r}_1 . Les équations (14.3.2) et (14.3.3) sont des équations intégral-différentielles couplées, puisque la fonction cherchée dans chacune d'entre elles intervient aussi dans l'autre, par le biais des éléments de matrice. Notons que ce ne sont pas des équations aux valeurs propres, puisque leur opérateur change au fur et à mesure que la coordonnée varie.

b) Méthode de résolution

Afin de résoudre les deux équations intégral-différentielles, on choisit une fonction de départ, $u(\mathbf{r}_1)$, puis on résout l'équation (14.3.2). La fonction ainsi obtenue, $u(\mathbf{r}_2)$, est ensuite utilisée dans l'équation (14.3.3), ce qui permet d'obtenir une nouvelle fonction $u(\mathbf{r}_1)$. La procédure converge par itération. Ainsi, la solution d'Hartree-Fock est la meilleure fonction que l'on puisse écrire sous forme d'un produit de fonctions $u(\mathbf{r}_1)u(\mathbf{r}_2)$.

14.3.2 Cas d'un atome quelconque

a) Système d'équations intégral-différentielles

Considérons à présent un atome à N électrons dans son état fondamental. Ainsi que nous l'avons vu au cours du chapitre 12, la fonction d'onde physique est donnée sous forme de déterminant de Slater, (12.2.11), de spinorbitales monoélectroniques orthonormées $u_\alpha(\mathbf{q}_i)$. Les symboles i , α , et \mathbf{q}_i désignent, respectivement, l'électron en question, les nombres quantiques (n, l, m_l, m_s), et l'ensemble des coordonnées spatiales et de spin. Sachant qu'une spinorbitale est un produit $u_\alpha(\mathbf{q}_i) = u_\alpha(\mathbf{r}_i)\chi_\pm$ entre une fonction orbitale, $u_\alpha(\mathbf{r}_i)$, et une fonction de spin, χ_\pm , et compte tenu de l'orthogonalité des fonctions χ_\pm , la condition d'orthonormalité des spinorbitales $u_\alpha(\mathbf{q}_i)$ se réduit à :

$$\int u_\alpha^*(\mathbf{r}_i)u_\beta(\mathbf{r}_i)d^3r_i = \delta_{\alpha\beta} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (14.3.4)$$

Notre objectif est de construire le déterminant de Slater optimal, c'est-à-dire celui dont les spinorbitales $u_\alpha(\mathbf{q}_i)$ sont optimisées. Ce sont précisément les spinorbitales qui satisfont aux équations d'Hartree-Fock, données ci-après :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{HF}(\mathbf{q}_i) \right] u_\alpha(\mathbf{q}_i) = E_\alpha u_\alpha(\mathbf{q}_i) \quad (14.3.5)$$

où le laplacien agit uniquement sur les coordonnées spatiales \mathbf{r}_i . Il s'agit de N équations de Schrödinger, dont la simplicité formelle cache en fait une complexité accrue. Cette dernière réside dans l'expression de $V_{HF}(\mathbf{q}_i)$:

$$V_{HF}(\mathbf{q}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + V_{dir}(\mathbf{r}_i) - V_{éch}(\mathbf{q}_i) \quad (14.3.6)$$

qui, outre sa partie centrale due au noyau, est composé d'un *terme direct* et d'un *terme d'échange*, de formes respectives :

$$V_{dir}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\beta} \int u_{\beta}^*(\mathbf{q}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_{\beta}(\mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_j = \sum_{\beta} \int u_{\beta}^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_{\beta}(\mathbf{r}_j) d^3r_j \quad (14.3.7)$$

$$V_{éch}(\mathbf{q}_i) f(\mathbf{q}_i) = \sum_{\beta} \left[\int u_{\beta}^*(\mathbf{q}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} f(\mathbf{q}_j) d\mathbf{q}_j \right] u_{\beta}(\mathbf{q}_i) \quad (14.3.8)$$

Dans ces expressions, la somme sur β porte sur les N orbitales occupées, et r_{ij} est la distance entre les électrons i et j .

Notons que le potentiel d'échange est un potentiel non-local, défini par son action sur une fonction $f(\mathbf{q}_j)$ quelconque. Il tient compte des effets d'échange entre les électrons, et, de ce fait, n'a pas d'équivalent classique.

b) Méthode de résolution

Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, on procède comme auparavant par tâtonnements. Ainsi, partant de spinorbitales approchées $u_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{q}_i)$, on calcule le potentiel $V_{HF}^{(1)}(\mathbf{q}_i)$ qui figure dans (14.3.6). Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations (14.3.5), ce qui permet d'obtenir de nouvelles spinorbitales $u_{\alpha}^{(2)}(\mathbf{q}_i)$. Ces dernières sont alors utilisées pour affiner le potentiel d'Hartree-Fock, $V_{HF}^{(2)}(\mathbf{q}_i)$, et la procédure numérique est répétée jusqu'à ce que la différence de potentiel entre deux itérations successives atteigne la précision souhaitée.

c) Propriétés

► Orthogonalité

D'après (14.3.5), tous les électrons subissent le même potentiel $V_{HF}(\mathbf{q}_i)$. C'est une propriété fondamentale de l'approximation d'Hartree-Fock. Une autre propriété importante, dont la démonstration est donnée dans l'exercice 14.3, est que deux spinorbitales $u_{\alpha}(\mathbf{q}_i)$ et $u_{\gamma}(\mathbf{q}_i)$, qui correspondent à des énergies distinctes, sont orthogonales entre elles.

► Symétrie du potentiel

Dans le cas d'un atome ayant une sous-couche pleine, tels que par exemple les systèmes He, Be, Be^{2+} , Be, C^{2+} , Ne, on peut montrer que le potentiel d'Hartree-Fock est à symétrie sphérique et, par conséquent, les orbitales sont solutions d'un potentiel central. Cette symétrie a pour origine le fait que chaque orbitale intervient deux fois,

une fois pour chaque fonction de spin différente, χ_{\pm} . Ainsi, pour l'hélium, seule l'orbitale $u_{nlm_l} = u_{100}$ y participe, et le potentiel d'Hartree-Fock acquiert une symétrie sphérique. Bien que ce ne soit pas le cas pour les atomes ayant des sous-couches incomplètes, on peut néanmoins construire un potentiel central défini par la moyenne du potentiel d'Hartree-Fock sur les orientations angulaires et de spin.

14.3.3 Orbitales de Slater

Nous avons vu précédemment que la résolution des équations d'Hartree-Fock se fait numériquement, par itération. D'un point de vue pratique, il est utile de représenter les orbitales $u_{\alpha}(\mathbf{r}_i)$ ainsi obtenues sous forme analytique. Pour ce faire, on exprime les résultats numériques sur une base de fonctions choisies, telle par exemple la base des *orbitales de Slater*, définies par :

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \chi_{nlm}(\mathbf{r}) = Nr^{p-1} e^{-ar} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (14.3.9)$$

où p est un nombre entier positif, a un scalaire réel, et $N = (2a)^p \sqrt{2a/(2p)!}$ la constante de normalisation. Notons qu'à grande distance les orbitales de Slater ont un comportement similaire à celui des fonctions radiales, $R_{n,l}(r)$, de l'atome d'hydrogène. Toutefois, contrairement à ces dernières, les orbitales de Slater sont dépourvues de nœuds. À l'aide de cette base, les orbitales d'Hartree-Fock s'expriment comme une combinaison linéaire :

$$u_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N c_j^{\alpha} \chi_j(\mathbf{r}) \quad (14.3.10)$$

dont les coefficients c_j^{α} sont souvent donnés sous forme de tableau.

14.3.4 Énergie de corrélation

L'approximation d'Hartree-Fock est souvent prise comme référence pour tout autre calcul plus sophistiqué. Soient E_{HF} l'énergie de l'état fondamental de l'atome, dans l'approximation d'Hartree-Fock, et E_{exacte} l'énergie « exacte » de l'équation de Schrödinger non-relativiste. On définit, en chimie quantique, l'énergie de corrélation par la différence :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (14.3.11)$$

Cette énergie est toujours négative.

Bien que la solution d'Hartree-Fock contienne une partie de la corrélation électronique, on appelle, par convention, *effets de corrélation*, la partie de la corrélation non incluse dans la solution d'Hartree-Fock. Une mesure du degré de corrélation incluse dans une fonction d'essai peut être obtenue par la quantité :

$$\varepsilon_{HF} = \frac{\langle H \rangle - E_{HF}}{E_{exacte} - E_{HF}} = \frac{\langle H \rangle - E_{HF}}{E_{corr}} \quad (14.3.12)$$

où $\langle H \rangle$ désigne l'énergie moyenne.

Pour l'hélium, $E_{HF} = -77,871$ eV, alors que $E_{corr} = -1,14$ eV, ce qui correspond à seulement 1,4% de l'énergie exacte. Toutefois, cette petite valeur étant du même ordre de grandeur que les espacements entre niveaux revêt une importance majeure. Notons que, pour l'ion H^- , l'approximation d'Hartree-Fock échoue, puisqu'elle fournit une énergie supérieure à celle de l'hydrogène et ne prédit pas d'état lié.

14.3.5 Orbitale d'Hartree-Fock pour l'hélium

Dans le cas de l'hélium dans son état fondamental 1^1S , l'orbitale $u_{1s}(\mathbf{r}_i)$ est la seule à intervenir (voir exercice 14.2). En exprimant l'orbitale numérique d'Hartree-Fock en termes d'orbitales de Slater, on obtient alors l'orbitale normalisée suivante :

$$u_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (Ae^{-ar} + Be^{-br}) \quad (14.3.13)$$

où $A = 2,605$, $B = 2,081$, $a = 1,41$, et $b = 2,61$. La partie spatiale de la fonction d'onde s'ensuit : $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{1s}(\mathbf{r}_2)$. Nous pouvons procéder de façon similaire pour tout système héliumoïde, à l'exception de l'ion H^- dont le calcul Hartree-Fock ne prévoit pas d'état lié.

14.4 ÉTAT FONDAMENTAL

Nous avons vu, au cours des sections précédentes, que la fonction orbitale de l'état fondamental 1^1S d'hélium est une fonction dépourvue de nœuds qui reste symétrique lors d'une permutation des électrons. Dans cette section, nous allons présenter différentes approches et fonctions d'essai qui permettent d'évaluer l'énergie moyenne, puis nous allons examiner d'autres critères pour qualifier une fonction. S'agissant d'un état S , nous allons utiliser le formalisme donné en section 14.2.2 et la notation $\Phi(r_1, r_2, r_{12})$ pour les fonctions d'essai.

14.4.1 Énergie moyenne

a) Méthode des perturbations

Soit $\Psi^{(0)}$ la fonction d'onde d'un système héliumoïde dans l'approximation des électrons indépendants. Il s'agit d'une fonction propre de l'hamiltonien non perturbé, H_0 , hamiltonien qu'on obtient lorsqu'on néglige dans (14.1.4) la perturbation V_{12} . Cette fonction est le produit de deux orbitales hydrogénoïdes :

$$\Psi^{(0)} = \Psi_{100}(\mathbf{r}_1)\Psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (14.4.1)$$

où nous avons utilisé les unités atomiques. À l'ordre zéro, l'énergie est $E^{(0)} = -Z^2$ u.a. Au premier ordre, la correction s'écrit (voir (12.3.20)) :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V_{12} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (14.4.2)$$

Ainsi que le montrent les exercices 14.4 et 14.5 (expressions (9) et (8) respectivement), cette quantité est positive, comme on s'y attend, et vaut $E^{(1)} = 5Z/8$; l'énergie du niveau fondamental s'écrit :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad (14.4.3)$$

Le tableau 14.2 donne, pour $Z = 1$ à $Z = 7$, les valeurs de E et permet de les comparer aux valeurs « exactes ». À mesure que Z augmente, l'importance de la répulsion électron-électron s'amointrit par rapport à l'attraction nucléaire, ainsi que le prévoit le rapport $E^{(1)}/E^{(0)} = -5/(8Z)$. Il en résulte une nette amélioration du résultat, notamment pour les grandes valeurs de Z . En revanche, pour H^- ($Z = 1$), l'énergie obtenue excède celle de l'atome d'hydrogène $E(H) = -0,5$ u.a., montrant à tort que l'ion H^- n'est pas stable. Afin de pallier ce défaut, la méthode des perturbations doit être portée à des ordres supérieurs, mais les calculs se compliquent très vite. Il est alors possible d'éviter les difficultés en utilisant la méthode des variations ; nous nous attarderons sur cette méthode par la suite. Enfin, notons qu'il existe une approche hybride, combinant les avantages de la méthode des perturbations avec ceux des variations, qui permet d'écrire l'énergie de l'état fondamental sous forme d'une série de puissances en $1/Z$.

TABLEAU 14.2 ÉNERGIES MOYENNES EN UNITÉS ATOMIQUES DE L'ÉTAT FONDAMENTAL DE L'ATOME D'HÉLIUM ET DES IONS HÉLIUMOÏDES.

Z	Perturbations	Variations	Variations	Variations	« Exacte »	
	$E^{(0)} + E^{(1)}$	$\Phi_1(r_1, r_2)$ $\langle H \rangle$	$\Phi_2(r_1, r_2)$ $\langle H \rangle$	$\Phi_3(r_1, r_2, r_{12})$ $\langle H \rangle$	$\langle H \rangle$	
H^-	1	-0,3750	-0,4727	-0,5133	-0,5088	-0,5277
He	2	-2,7500	-2,8477	-2,8757	-2,8911	-2,9037
Li^+	3	-7,1250	-7,2227	-7,2487	-7,2682	-7,2799
Be^{2+}	4	-13,500	-13,598	-13,623	-13,644	-13,656
B^{3+}	5	-21,875	-21,973	-21,997	-22,020	-22,031
C^{4+}	6	-32,250	-32,348	-32,372	-32,395	-32,406
N^{5+}	7	-44,625	-44,723	-44,747	-44,770	-44,781

b) Méthode des variations

La méthode des variations utilise une fonction d'essai susceptible de représenter l'état fondamental, et permet d'estimer l'énergie moyenne avec plus de précision. Cette fonction peut contenir un certain nombre de paramètres à optimiser mais l'énergie optimale reste toujours supérieure à la valeur exacte (voir (8.2.1)).

La fonction d'essai simple :

$$\Phi_1(r_1, r_2) = e^{-Z_e(r_1+r_2)} \quad (14.4.4)$$

permet, par la présence du seul paramètre Z_e , d'ajuster l'effet d'écran, notion introduite dans la section 13.1.2. Calculons alors pour cette fonction l'énergie moyenne

$\langle H \rangle$, que l'on notera par la suite $E(Z_e)$. Pour ce faire, appliquons l'opérateur H , donné par (14.2.10), à la fonction $\Phi_1(r_1, r_2)$. Les opérateurs T_{12} et T'_{12} donnent une contribution nulle, tandis que :

$$(T_i + V_i)\Phi_1(r_1, r_2) = \left(-\frac{Z_e^2}{2} + \frac{Z_e - Z}{r_i} \right) \Phi_1(r_1, r_2) \quad (i = 1, 2) \quad (14.4.5)$$

Les éléments de matrice $\langle \Phi_1(r_1, r_2) | (Z_e - Z)/r_i | \Phi_1(r_1, r_2) \rangle$ pour $i = 1$ et 2 sont identiques par raison de symétrie ; il vient :

$$E(Z_e) = -Z_e^2 + 2(Z_e - Z) \frac{\langle \Phi_1(r_1, r_2) | \frac{1}{r_1} | \Phi_1(r_1, r_2) \rangle}{\langle \Phi_1(r_1, r_2) | \Phi_1(r_1, r_2) \rangle} + \frac{\langle \Phi_1(r_1, r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_1(r_1, r_2) \rangle}{\langle \Phi_1(r_1, r_2) | \Phi_1(r_1, r_2) \rangle} \quad (14.4.6)$$

Pour le calcul des trois intégrales qui apparaissent, il convient d'utiliser les variables (r_1, r_2, r_{12}) dont l'élément de volume est $8\pi^2 r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12}$. Elles sont toutes du type $I[i, j, k, a, a, 0]$, où

$$I[i, j, k, a, b, 0] = \int r_1^i r_2^j r_{12}^k e^{-ar_1 - br_2} r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12} \quad (14.4.7)$$

avec i, j, k des nombres entiers, et a, b des nombres réels positifs. Avec cette notation, l'énergie (14.4.6) s'écrit :

$$E(Z_e) = -Z_e^2 + 2(Z_e - Z) \frac{I[-1, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} + \frac{I[0, 0, -1, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} \quad (14.4.8)$$

Ainsi qu'on le montre dans l'exercice 14.5, ces intégrales donnent :

$$I[0, 0, -1, 2Z_e, 2Z_e, 0] = 5/(64Z_e^5), \quad I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0] = 1/(8Z_e^6) \text{ et}$$

$$I[-1, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0] = 1/(8Z_e^5); \text{ on obtient :}$$

$$E(Z_e) = -Z_e^2 + 2(Z_e - Z)Z_e + \frac{5}{8}Z_e \quad (14.4.9)$$

Minimisons alors l'expression ci-dessus par rapport au paramètre Z_e ; il vient $Z_e = Z - 5/16$ et :

$$E(Z_e = Z - 5/16) = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \left(\frac{5}{16} \right)^2 = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \quad (14.4.10)$$

Ces valeurs rapportées également au tableau 14.2 témoignent d'une nette amélioration dans le calcul des énergies par rapport à la méthode des perturbations. Notons cependant que pour l'ion H^- l'énergie obtenue reste supérieure à celle de l'hydrogène. Enfin, remarquons que lorsqu'on néglige, à tort, l'effet d'écran, l'expression (14.4.9) pour $E(Z_e = Z)$ se réduit au résultat de la méthode des perturbations.

Le mérite de la fonction Φ_1 en tant que fonction d'essai réside dans sa capacité à rendre facile le calcul analytique de l'énergie, mais aussi à permettre une interprétation physique simple du mouvement électronique. Ainsi, la quantité $(Z - 5/16)$ correspond à la charge effective que perçoit chaque électron en raison de la présence de l'autre électron. Néanmoins, comparées aux valeurs exactes, les énergies obtenues ne sont pas satisfaisantes, surtout pour les faibles valeurs de Z .

Une première amélioration de la fonction d'essai (14.4.4) consiste à attribuer aux électrons deux charges différentes, Z_a et Z_b , ce qui permet d'écrire :

$$\Phi_2(r_1, r_2) = e^{-(Z_a r_1 + Z_b r_2)} + e^{-(Z_b r_1 + Z_a r_2)} \quad (14.4.11)$$

Cette fonction, qui respecte comme il se doit la symétrie lors d'une permutation des électrons, introduit, pour la première fois, une corrélation radiale. Le calcul de l'énergie moyenne se fait comme précédemment, mais son expression est plus compliquée que celle d'avant. Ainsi que le montre le tableau 14.2, l'optimisation des paramètres Z_a et Z_b améliore davantage les énergies, y compris pour l'ion H^- dont l'énergie passe à présent en dessous de l'énergie de l'hydrogène. Il est intéressant d'observer que les valeurs optimales de Z_a et Z_b , données dans le tableau 14.3, manifestent une grande asymétrie, ce qui indique que l'un des électrons est situé, en moyenne, plus proche du noyau que l'autre. Ainsi, l'image d'un électron « interne » (charge proche de Z) et d'un électron « externe » (charge proche de $Z - 1$), pour l'état fondamental de l'atome, s'avère plus réaliste que celle issue de la représentation précédente.

Notons qu'il existe compte tenu du choix arbitraire de la forme analytique d'une fonction d'essai une infinité de façons d'introduire la corrélation radiale. Une fonction d'essai simple et assez satisfaisante pour $Z \geq 2$ est celle construite à partir de l'orbitale (14.3.13).

TABLEAU 14.3 VALEURS OPTIMALES DES PARAMÈTRES POUR LES FONCTIONS D'ESSAI À DEUX PARAMÈTRES $\Phi_2(r_1, r_2)$ ET $\Phi_3(r_1, r_2, r_{12})$.

	Z	$\Phi_2(r_1, r_2)$ (éq. (14.4.11))		$\Phi_3(r_1, r_2, r_{12})$ (éq. (14.4.12))	
		Z_a	Z_b	Z_e	c
H^-	1	0,2832	1,0392	0,8257	0,4933
He	2	1,1885	2,1832	1,8497	0,3658
Li^+	3	2,0790	3,2949	2,8564	0,3354
Be^{2+}	4	2,9847	4,3897	3,8592	0,3212
B^{3+}	5	3,9013	5,4734	4,8606	0,3130
C^{4+}	6	4,8257	6,5491	5,8614	0,3077
N^{5+}	7	5,7561	7,6187	6,8619	0,3039

Une autre amélioration simple consiste à introduire dans la fonction d'essai une dépendance en r_{12} . On fait ainsi apparaître une corrélation angulaire. Nous pouvons, par exemple, multiplier la fonction (14.4.4) par le facteur $(1 + cr_{12})$, et proposer la fonction d'essai à deux paramètres :

$$\Phi_3(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-Z_e(r_1+r_2)}(1 + cr_{12}) \quad (14.4.12)$$

L'énergie moyenne $\langle H \rangle$, notée $E(Z_e, c)$, admet de nouveau une forme analytique :

$$E(Z_e, c) = -Z_e \frac{32ZZ_e^2 - 16Z_e^3 - 10Z_e^2 + (120ZZ_e - 50Z_e^2 - 32Z_e)c + (144Z - 35 - 64Z_e)c^2}{2(8Z_e^2 + 35cZ_e + 48c^2)} \quad (14.4.13)$$

qui se réduit, lorsque $c = 0$, à celle de l'équation (14.4.9).

Le tableau 14.3 donne les valeurs de c et Z_e après optimisation simultanée. À présent, la valeur de Z_e est supérieure à la valeur $(Z - 5/16)$, ce qui confirme qu'une partie de la corrélation électronique est prise en charge par le nouveau facteur $(1 + cr_{12})$. La nette amélioration des énergies est attestée par le tableau 14.2.

Lors des toutes premières applications de la méthode des variations, Hylleraas remarqua que la prise en compte à l'aide de la variable r_{12} de la corrélation angulaire améliorerait de façon significative l'estimation des énergies. Il proposa alors des fonctions d'essai sous forme de produit d'une fonction Φ_1 , dépendant d'un paramètre non-linéaire, par un polynôme $P(r_1, r_2, r_{12})$ ayant un certain nombre de paramètres linéaires ; les fonctions Φ_1 , Φ_2 et Φ_3 en sont des exemples simples.

Plus généralement, dans un but d'inclure de façon plus exhaustive les corrélations radiale et angulaire, on peut envisager des fonctions d'essai de la forme :

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = \sum_{k=0}^N c_k e^{-\alpha_k r_1 - \beta_k r_2 - \gamma_k r_{12}} r_1^{l_k} r_2^{m_k} r_{12}^{n_k} \quad (14.4.14)$$

dans lesquelles l_k, m_k, n_k sont des entiers, et $c_k, \alpha_k, \beta_k, \gamma_k$ des paramètres à optimiser ; ces fonctions permettent d'obtenir d'excellents résultats. Les intégrales qui participent au calcul de l'énergie moyenne sont plus générales que celles données par (14.4.7), et sont étudiées dans l'exercice 14.5.

Si la fonction d'essai est construite à partir d'un nombre s de fonctions fixes d'une base, les seuls paramètres à optimiser sont les coefficients de la combinaison linéaire. La minimisation de l'énergie correspond alors à un problème aux valeurs propres à s dimensions, ainsi que nous l'avons vu au cours de la section 8.2.2. De toutes les bases de fonctions proposées, les plus efficaces sont celles, dites *corrélées*, qui contiennent explicitement la variable r_{12} .

De manière générale, la méthode des variations permet d'obtenir des énergies dont la précision peut atteindre plusieurs chiffres significatifs, voire des énergies numériquement « exactes » ; pour cela un grand nombre de paramètres est nécessaire.

c) Méthode d'interaction de configurations

Alors qu'une fonction d'essai élaborée, utilisant les variables d'Hylleraas (r_1, r_2, r_{12}) , permet de déterminer, par la méthode des variations, des énergies de très grande précision, dans certains cas, tel le calcul de sections efficaces de collision, il convient parfois d'utiliser des fonctions construites différemment, même si leurs énergies n'atteignent pas une telle précision. Ainsi, pour les états S , la fonction d'essai peut s'écrire sous forme d'une superposition de N ondes partielles

$$\begin{aligned} \Phi(r_1, r_2, \theta_{12}) &= \sum_{l=0}^N F_l(r_1, r_2) P_l(\cos \theta_{12}) \\ &= \sum_{l=0}^N F_l(r_1, r_2) \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned} \quad (14.4.15)$$

où les corrélations angulaire et radiale s'introduisent respectivement au moyen de l'angle θ_{12} et des fonctions $F_l(r_1, r_2)$. Ces dernières ont une forme analytique, *a priori* arbitraire, et contiennent des paramètres à optimiser. Pour les états 1S , plus particulièrement, les fonctions $F_l(r_1, r_2)$ doivent être symétriques lors d'une permutation de r_1 et r_2 . Notons que les angles (θ_1, φ_1) et (θ_2, φ_2) peuvent être séparés entre eux, ainsi que le montre, à l'aide du théorème d'addition des harmoniques sphériques (équation (3) de l'exercice 14.4), la deuxième égalité de (14.4.15). Cette formulation permet une interprétation physique directe. Supposons en effet que les fonctions $F_l(r_1, r_2)$ soient séparables en r_1 et r_2 ou, plus généralement, données sous forme d'une somme $\sum_i f_i(r_1)g_i(r_2)$. La fonction d'essai (14.4.15) s'écrit alors sous la forme d'une somme de produits $\varphi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2)$, chaque terme de la somme pouvant être interprété comme une configuration biélectronique, notée symboliquement $(nl, n'l')$. Il vient :

$$\Phi = \sum_{nl, n'l'} c_{nl, n'l'}(nl, n'l') \quad (14.4.16)$$

où $c_{nl, n'l'}$ sont les coefficients de la combinaison linéaire. Cette superposition de configurations est connue sous le nom d'*interaction de configurations*. En faisant la construction à l'envers, on peut proposer une fonction du type (14.4.16) où chaque configuration $(nl, n'l')$ est le produit de deux orbitales monoélectroniques.

On construit généralement les fonctions $F_l(r_1, r_2)$ à l'aide d'une base bien choisie. Ainsi, si chaque configuration est représentée par un déterminant de Slater, la fonction d'essai se réduit à une combinaison linéaire de déterminants, ce qui revient à écrire l'approximation d'Hartree-Fock.

L'interaction de configurations montre tous ses avantages dans le domaine des collisions, où l'utilisation des ondes partielles permet de simplifier considérablement les calculs. Par ailleurs, c'est une méthode qui s'adapte à tout état, fondamental ou excité, et qui se généralise à d'autres atomes. Son seul inconvénient est son taux de convergence, qui reste très lent par comparaison aux fonctions contenant la variable r_{12} ; cette caractéristique est la conséquence de la faible convergence du développement de $1/r_{12}$ en polynômes de Legendre (voir aussi la relation (6) de l'exercice 14.4).

14.4.2 Autres critères

Nous allons donner, dans cette section, quelques autres critères en complément de celui de la minimisation de l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, qui permettent de qualifier une fonction d'essai.

a) Variance

La minimisation de $\langle H \rangle$ n'est pas le seul critère d'optimisation d'une fonction d'essai $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. La variance, définie par :

$$U^2 = \frac{\langle \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | H^2 | \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle}{\langle \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle} - \langle H \rangle^2, \quad (14.4.17)$$

a l'avantage de minimiser la dispersion autour de la valeur moyenne $\langle H \rangle$. Pour la solution exacte, cette quantité est strictement nulle. Par contre, pour une fonction d'essai, la minimisation de U^2 n'assure pas, généralement, le même résultat que le critère précédent.

b) Énergie locale

La fonction d'onde d'un état fondamental n'ayant pas de nœuds, la fonction d'onde d'essai ne doit s'annuler nulle part. Pour l'hélium, cette observation suggère l'utilisation d'une *énergie locale*, définie par :

$$E_{loc}(r_1, r_2, r_{12}) = \frac{1}{\Phi(r_1, r_2, r_{12})} H \Phi(r_1, r_2, r_{12}) \quad (14.4.18)$$

Contrairement aux grandeurs globales $\langle H \rangle$ et U^2 , l'énergie locale est une fonction des coordonnées. Par contre, si $\Phi(r_1, r_2, r_{12})$ est la fonction exacte, l'énergie locale se réduit à une constante, la valeur propre de l'état fondamental.

Compte tenu des formules (14.2.2) et (14.4.18), on obtient :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Phi | E_{loc} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (14.4.19)$$

Afin d'illustrer l'utilité de l'énergie locale, prenons comme exemple la fonction $\Phi_1(r_1, r_2)$, donnée par (14.4.4). Il vient :

$$E_{loc}(r_1, r_2, r_{12}) = -Z_e^2 + (Z_e - Z) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (14.4.20)$$

On observe par ailleurs qu'en dépit de la divergence de E_{loc} aux points de coalescence $\Phi(r_1, r_2)$ fournit une valeur finie de $\langle H \rangle$, donnée par (14.4.9). À première vue surprenant, ce résultat s'explique par l'effet de l'élément de volume $d^3 r_1 d^3 r_2$ qui fait disparaître les singularités lors de l'intégration (14.4.19).

Il n'est pas étonnant que la fonction E_{loc} , ci-dessus, ait des singularités, puisque la fonction $\Phi_1(r_1, r_2)$ ne satisfait pas les conditions de Kato ; il en est de même pour les fonctions Φ_2 et Φ_3 . Par contre, la fonction

$$\Phi_4(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-Z(r_1+r_2)} e^{r_{12}/2} \quad (14.4.21)$$

satisfait les trois conditions de Kato, ce qui fait que son énergie locale ne doit pas avoir de points singuliers. C'est en effet le cas, puisque :

$$E_{loc}(r_1, r_2, r_{12}) = -(Z^2 + \frac{1}{4}) + \frac{Z}{2} \left(\frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{2r_1 r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{2r_2 r_{12}} \right) \quad (14.4.22)$$

où les termes entre parenthèses sont les quantités finies $\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}$ et $\hat{\mathbf{r}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}$. Notons que la fonction $\Phi_4(r_1, r_2, r_{12})$ est une fonction diagonale ; c'est une solution exacte de l'hamiltonien $(H - T'_{12})$ ayant pour valeur propre $-(Z^2 + 1/4)$.

Nous avons vu qu'il est possible de construire, numériquement, des fonctions d'essai de diverses manières, mais pour obtenir une énergie moyenne très précise pour l'état fondamental, un grand nombre de termes doit être considéré. Il est important

de souligner que, dans la plupart des cas, il n'est pas nécessaire de se préoccuper du comportement de la fonction près des singularités ou dans les régions asymptotiques. Ces défaillances n'empêchent pas d'obtenir de très bonnes valeurs de l'énergie. En effet, la contribution de ces régions à l'énergie moyenne reste faible, en raison du petit volume mis en jeu près des singularités ou de la décroissance rapide de la fonction d'onde au loin.

Le fait d'avoir une énergie locale relativement stable peut être perçu comme un critère de confiance. Une telle interprétation est pourtant sujette à précaution. Pour en donner un exemple, les énergies $\langle H \rangle$ obtenues avec la fonction $\Phi_4(r_1, r_2, r_{12})$ ne sont pas satisfaisantes alors que son énergie locale, donnée par (14.4.22), varie relativement peu. A l'inverse, la procédure d'optimisation numérique d'une fonction d'essai peut, en dépit de la qualité de $\langle H \rangle$, engendrer des nœuds non physiques dans la fonction, qui se manifesteront dans l'énergie locale par la présence de singularités.

En résumé, l'énergie locale est un outil complémentaire qui permet d'analyser autrement la qualité d'une fonction d'essai, et plus particulièrement de vérifier si elle a la bonne forme mathématique dans certaines régions de l'espace.

c) Autres valeurs moyennes

En complément de l'énergie moyenne et de la variance, d'autres valeurs moyennes peuvent être considérées. On peut ainsi calculer les valeurs moyennes de diverses puissances positives ou négatives de r_1 , r_2 et r_{12} , ou d'autres combinaisons de ces variables, ainsi qu'on l'a fait en section 7.3.7 pour l'atome d'hydrogène. Citons quelques valeurs exactes, pour l'atome d'hélium, obtenues numériquement : $\langle r_1 \rangle = \langle r_2 \rangle = 0,9295$ u.a., $\langle r_{12} \rangle = 1,4221$ u.a. et $\langle \cos \theta_{12} \rangle = -0,06474$. Nous constatons alors qu'en moyenne les deux électrons sont situés à une distance du noyau qui est inférieure à celle de l'électron dans l'atome d'hydrogène, et que leurs vecteurs position forment un angle d'environ $93,7^\circ$. Ajoutons que les quantités $\langle r_1^2 \rangle$ et $\langle r_2^2 \rangle$ revêtent une importance toute particulière puisqu'elles sont liées à la susceptibilité diamagnétique (voir exercice 14.5).

Il est important de noter que chaque valeur moyenne privilégie des régions spécifiques de l'espace des coordonnées, ce qui permet de se renseigner sur la qualité de la fonction d'essai dans ces régions ; par exemple, la quantité $\langle 1/r_1 \rangle$ permet un test probant de la qualité de la fonction dans la région des petites valeurs de r_1 .

d) Viriel

D'après le *théorème du viriel*, (voir exercice 14.7), il existe une relation mathématique simple pour la solution exacte de l'équation de Schrödinger. Elle s'écrit :

$$\langle V \rangle = -2 \langle T \rangle \quad (14.4.23)$$

ce qui donne $\langle H \rangle = \langle T + V \rangle = -\langle T \rangle$. Pour une fonction d'essai, les écarts calculés par rapport à l'égalité mathématique entre valeurs moyennes peut servir de critère complémentaire sur la qualité de la fonction. On peut aussi utiliser le théorème comme contrainte à introduire dans la méthode des variations.

14.5 ÉTATS EXCITÉS

Dans cette section, nous nous contenterons d'étudier des états dont seul un électron est excité, et nous nous limiterons à l'approximation des électrons indépendants. Nous noterons $1snl$ la configuration des états en question, où $n > 1$ désigne le nombre quantique principal de l'électron excité et $n' = 1$ celui de l'autre électron. Précisons qu'il existe également des états avec $n, n' > 1$; il s'agit des états doublement excités, dont la durée de vie est limitée en raison d'une instabilité intrinsèque. Leur étude dépasse le niveau de cet ouvrage.

14.5.1 Méthode des perturbations

Dans ce qui suit, nous appliquerons la méthode des perturbations, limitée au premier ordre, où la répulsion électron-électron $V_{12} = e^2/r_{12}$ est considérée comme la perturbation. Rappelons que les niveaux d'énergie d'ordre zéro, $E_{1n}^{(0)}$, sont des niveaux dégénérés par rapport à l et m ; leurs expressions sont données par (12.3.18). D'après les prédictions théoriques, la répulsion entre les électrons lève la dégénérescence en l et sépare chaque niveau en deux niveaux distincts. Leurs énergies sont données, au premier ordre, par (12.3.20) et s'écrivent $E_{n,l,\pm}^{(1)} = A \pm J$, où A et J désignent les intégrales directe et d'échange; ce sont des intégrales positives dont les expressions respectives sont données dans l'exercice 12.2. Le calcul de A et J peut s'effectuer aisément, et fournit des résultats $E_{1n}^{(0)} + E_{n,l,\pm}^{(1)}$ raisonnables. On voit alors apparaître, dans le spectre de la figure 14.2, les deux familles de niveaux: celle des états parahélium, n^1L , d'énergie $E_{1n}^{(0)} + E_{n,l,+}^{(1)}$, et celle des états orthohélium, n^3L , d'énergie $E_{1n}^{(0)} + E_{n,l,-}^{(1)}$. Les premiers sont systématiquement supérieures, d'une valeur $2J$.

14.5.2 Méthode des variations

La méthode des variations peut aussi être appliquée aux états excités, à condition d'avoir, pour l'état en question, une fonction d'essai orthogonale aux fonctions propres de tous les états d'énergie inférieure. Pour l'hélium, la mise en place de cette contrainte est grandement simplifiée grâce à des propriétés spécifiques de symétrie. En effet, les états parahélium et orthohélium, étant des états propres de l'opérateur permutation P_{21} avec deux valeurs propres distinctes, forment deux familles d'états orthogonaux. Il en est de même pour deux états de L différents au sein d'une même famille. Cela permet d'adopter la méthode des variations pour un état donné, $n^{2S+1}L$, sans se préoccuper de la présence dans le spectre des autres valeurs de L ou S .

On se limitera ici à l'étude des premiers niveaux excités $2S$ et $2P$, de configurations respectives $1s2s$ et $1s2p$. Leurs fonctions d'onde et leurs énergies sont données, dans l'approximation des électrons indépendants, par (12.3.19) et (12.3.18). En réalisation- $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle$, les fonctions s'écrivent :

$$\Psi_{100,nl m_l}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)\Psi_{nl m_l}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{nl m_l}(\mathbf{r}_1)\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)] \quad (14.5.1)$$

où $\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r})$ sont des fonctions hydrogénoïdes de charge Z donnée ; les signes \pm dans (14.5.1) correspondent respectivement aux états n^1L et n^3L .

La plus simple des fonctions d'essai est celle utilisant l'expression (14.5.1) avec des charges effectives, au lieu de Z , ainsi qu'on l'a fait avec l'expression (14.4.4) pour l'état fondamental. Il y aura ainsi, pour les trois états 2^3S , 2^1P et 2^3P , deux charges effectives, Z_{e1} et Z_{e2} , dont la première sera associée à l'orbitale « interne » $1s$ et la seconde à l'orbitale « externe » $2s$ ou $2p$. Les paramètres optimisés et les énergies obtenues sont donnés dans le tableau 14.4. Remarquons que, pour les états 2^1P et 2^3P , l'électron interne fait presque complètement écran au noyau puisque $Z_{e2} \approx Z - 1$.

TABLEAU 14.4 VALEURS OPTIMALES DES DEUX PARAMETRES Z_{e1} ET Z_{e2} POUR LES ETATS EXCITES.

État	Z_{e1}	Z_{e2}	Éq. (14.5.1) $\langle H \rangle$	« Exacte » $\langle H \rangle$
1^1S	1,69	1,69	-2,8477	-2,9037
2^3S	2,01	1,53	-2,1671	-2,1752
2^3P	1,99	1,09	-2,1311	-2,1332
2^1P	2,00	0,97	-2,1230	-2,1238

Pour ce qui est de l'état 2^1S , nous ne pouvons pas procéder de la même manière ; en effet, la fonction d'essai (14.5.1), pour $n = 2$, présente l'inconvénient de ne pas être orthogonale à la fonction d'onde de l'état 1^1S , état sous-jacent de même symétrie. Il en est de même pour l'état 3^1S , dont la fonction type (14.5.1), pour $n = 3$, n'a pas cette propriété nécessaire à l'égard des états 1^1S et 2^1S . De manière générale, c'est le cas de tout état excité $n^{2S+1}L$ ayant des états sous-jacents $n'^{2S+1}L$ ($n' < n$). Pour pallier ce défaut, il existe des approches spécifiques d'orthogonalisation.

Toutefois, afin d'éviter cette procédure fastidieuse, spécifique pour chaque état, il est plus pratique d'adopter l'approche développée dans la section 8.2.2. On construit alors la fonction d'essai comme vecteur propre de la matrice hamiltonienne, cette dernière étant représentée dans une base choisie. On peut alors montrer que les valeurs propres de la matrice sont des valeurs approchées de quelques premiers niveaux d'énergie. Plus le nombre de fonctions de base est grand, plus le nombre et la qualité des niveaux sont importants. Avec cette approche, les fonctions d'essai associées aux différents états sont automatiquement orthogonales entre elles.

Comme pour l'état fondamental, des valeurs très précises sont obtenues pour de nombreux états excités.

14.6 COMPARAISON AVEC L'EXPÉRIENCE

Les valeurs numériques « exactes », issues de la méthode des variations, sont, pour l'état fondamental de l'atome d'hélium et des ions Li^+ et Be^{2+} , inférieures aux valeurs expérimentales (tableau 14.2). Ces écarts, à première vue surprenants, s'expliquent par l'absence dans le calcul de deux effets : l'effet dû à la masse finie du noyau et l'effet relativiste dans le mouvement des électrons.

14.6.1 Corrections dues à la masse finie du noyau

Le noyau est beaucoup plus lourd que les électrons, mais sa masse, m_N , n'est pas infinie ; on ne peut donc pas le considérer comme immobile. Pour tenir compte de son mouvement, deux corrections doivent être apportées.

D'abord, il faut utiliser, dans l'hamiltonien (14.1.1), la masse réduite

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \quad (14.6.1)$$

au lieu de m_e , comme cela était le cas en section 7.2 lors du traitement du champ central. La correction de l'énergie est alors apportée par un simple facteur multiplicatif, $\mu/m_e \simeq 1 - m_e/m_N$, qui a pour effet une légère augmentation de l'énergie ; pour l'hélium, cette correction est de l'ordre de 10^{-4} u.a. et s'applique de la même manière à tous les états. En raison de cette correction, les fréquences des lignes spectrales ν se réduisent d'un facteur μ/m_e . Cependant, ce facteur n'a pas la même valeur pour les deux isotopes ${}^3\text{He}$ et ${}^4\text{He}$ qui ont des masses nucléaires, m_N , différentes. Plus généralement, pour deux isotopes A et A' , le *déplacement isotopique* est :

$$\Delta\nu = \nu \left[1 - \frac{m_N(A')}{m_e + m_N(A')} \frac{m_e + m_N(A)}{m_N(A)} \right] \quad (14.6.2)$$

Ce déplacement peut être mis en évidence expérimentalement, ainsi que des expériences très précises l'ont montré pour de nombreuses transitions dans divers atomes ; nous en verrons un exemple dans l'exercice 14.6.

La deuxième correction est due à $(-\hbar^2/m_N)\nabla_1 \cdot \nabla_2$, terme supplémentaire d'énergie cinétique appelé *polarisation de masse*. Pour un état S , ce terme s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{m_N} \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{2r_1 r_2} \quad (14.6.3)$$

et doit s'ajouter à l'opérateur T'_{12} de l'équation (14.2.13). Par rapport à l'effet précédent, sa contribution à l'énergie est faible et positive ; elle dépend de l'état étudié et de la fonction d'essai. Il en résulte que ce terme modifie davantage les fréquences spectrales.

14.6.2 Corrections dues aux effets relativistes

Le spectre de l'hélium de la figure 14.2 ne présente pas de structure fine puisque l'interaction spin-orbite n'a pas été considérée. Or nous avons vu, au cours du chapitre 11, que, pour l'hydrogène, cette interaction lève la dégénérescence de certains niveaux d'énergie. Il en est de même pour l'hélium, dont l'effet spin-orbite sépare chaque niveau 3L ($L \neq 0$) en trois sous-niveaux distincts. Par contre, l'état fondamental de l'hélium étant 1S n'a pas de structure fine.

D'autres effets, tels le terme de Darwin ou la correction relativiste de l'énergie cinétique, permettent d'affiner le calcul des niveaux. Bien que pour cela la méthode des perturbations, limitée au premier ordre, soit d'une grande utilité, l'étude approfondie de ces effets s'avère complexe en raison de difficultés supplémentaires liées à la présence des deux électrons. Mentionnons, par exemple, le couplage spin-spin, qui est absent dans l'atome d'hydrogène. Enfin, il existe des effets radiatifs dont la prise en compte engendre le déplacement de Lamb.

On se contentera de remarquer, dans cet exposé, que les effets relativistes ou radiatifs n'ont de l'importance que pour les héliumoides $Z \geq 3$; selon la valeur de Z , les corrections apportées à l'énergie peuvent être positives ou négatives.

De manière générale, lorsque l'ensemble des termes correctifs est convenablement pris en compte, on constate un excellent accord entre les énergies « exactes » et les mesures expérimentales. Ce constat montre de façon très convaincante la validité de la théorie quantique, et, plus particulièrement, de l'équation de Schrödinger pour des systèmes à plus d'un électron.

14.7 PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS

Inodore et incolore à température ambiante, l'hélium est un gaz non-toxique et non-inflammable, deux propriétés qui l'ont fait connaître du grand public en tant que gaz de gonflage des dirigeables. De tous les éléments connus, il reste le moins réactif puisqu'il ne forme pratiquement aucune liaison chimique, ce qui fait de lui un gaz de protection inerte lors du soudage autogène de métaux. Outre ses nombreuses autres applications (bouteilles de plongée, laser hélium-néon, refroidissement de réacteurs nucléaires, ou encore en chromatographie en phase gazeuse), l'hélium trouve d'importantes applications en cryogénie, en raison de sa température de condensation qui est inférieure à celle de toute substance connue. Enfin, mentionnons que l'hélium possède un isotope stable, ^3He , dont la très faible abondance permet des mesures de datation.

14.7.1 Utilisations historiques des particules alpha

Les atomes d'hélium doublement ionisés, He^{2+} , sont appelés des particules alpha. Elles furent mises en évidence lors de la découverte, en 1896, de la radioactivité de l'uranium par Henri Becquerel.

En 1910, Ernest Rutherford utilisa des particules alpha pour l'étude de leurs collisions avec les atomes d'une feuille métallique. Au cours de ces expériences, Rutherford découvrit que ces particules ionisées étaient déviées de leur trajectoire lors de leur passage à travers le métal. Il en déduisit que l'atome métallique devait posséder une masse très concentrée, chargée positivement, qui engendrait les déviations observées. Rutherford venait de mettre en évidence l'existence du noyau atomique.

Les très grandes déviations observées, lors d'un retour en arrière des particules alpha, correspondent à la plus petite distance d'approche possible du noyau, c'est-à-dire à ce qu'on peut considérer comme le rayon du noyau. Toutes les déterminations faites à cette époque, et par la suite, donnent pour ce rayon une dimension de l'ordre de 10^{-15} m. En 1911, Rutherford proposa un modèle d'atome dans lequel la charge positive est concentrée dans le noyau massif, les électrons tournant autour.

Ce fut encore Rutherford qui, en 1919, réussit à casser les noyaux atomiques, réalisant ainsi la première transmutation artificielle d'un élément en un autre. Sa méthode était très simple puisqu'elle consistait à placer un petit fragment d'une substance radioactive dans une atmosphère d'azote. La détection des réactions résultant de la collision des particules alpha avec des atomes d'azote fut réalisée grâce à la chambre de Wilson, visualisant les trajectoires des particules ionisées formées. Les résultats montrèrent que des atomes d'azote avaient subi une transmutation en atomes d'oxygène.

L'étude des transmutations montra l'existence d'atomes dont les masses atomiques étaient différentes de celles qui existaient à l'état naturel. Il devint évident que les noyaux atomiques comportaient autre chose que des protons puisque, pour une même charge, on obtenait des noyaux ayant des masses différentes. Ce constituant du noyau est le neutron qui fut mis en évidence, en 1932, par James Chadwick.

En étudiant la transmutation du bore, dans une atmosphère d'azote, par un bombardement de particules alpha, Chadwick observa que la trajectoire de certains ions était déviée par le choc d'une particule qui ne laissait pas de trace dans la chambre de Wilson, donc qui n'était pas chargée électriquement. L'étude de ces collisions permit à Chadwick de déduire la masse de la particule invisible qui s'avéra sensiblement égale à celle du proton ; ce fut la découverte du neutron.

14.7.2 La superfluidité

Le phénomène de superfluidité est la disparition complète de la viscosité d'un fluide qui s'écoule ainsi sans frottement. Dans cet état superfluide, le liquide peut passer dans des capillaires extrêmement fins et même à travers des trous aussi petits qu'un atome. Une conséquence de ce phénomène est l'existence de courants permanents ; par exemple, en lançant un écoulement dans un anneau poreux, on n'observe pas de ralentissement de la vitesse d'écoulement au cours du temps, à température constante.

a) Superfluidité de l'hélium quatre, ^4He

Dès 1927, W. Keesom et M. Wolfke suggérèrent l'existence de deux phases liquides distinctes de l'hélium 4, au-dessus et au-dessous d'une température de 2,17 K, qu'ils appelèrent respectivement hélium I et hélium II. En 1936, W. et A. Keesom montrèrent que la conductivité thermique de l'hélium II, vers 1,5 K, est très élevée, de l'ordre de deux cent fois supérieure à celle du cuivre à température ambiante. Cette propriété explique l'absence d'ébullition de l'hélium superfluide car, dans un certain volume, aucune différence de température importante ne peut exister et aucune bulle ne peut se former sur les parois ; l'évaporation a lieu uniquement à la surface du liquide.

En 1937, P. Kapitza, étudiant l'écoulement de l'hélium II, montra que sa viscosité est pratiquement non mesurable, au moins mille fois inférieure à celle de l'hélium I. Il proposa d'appeler superfluidité ce phénomène d'absence de viscosité. En 1938, J. Daunt et K. Mendelssohn montrèrent que l'hélium superfluide peut s'écouler hors d'un récipient par l'intermédiaire d'un film très mince de quelques dizaines de nanomètres, qui, grimant le long des parois internes, passe par-dessus bord.

La superfluidité est un phénomène essentiellement quantique qui est lié à un état de la matière appelé *condensat de Bose-Einstein*. C'est Einstein qui, développant une idée de S. Bose, avait prédit qu'une fraction importante des atomes formant un gaz, à très basse température, devait se trouver dans un état d'énergie minimale, donc dans le même état quantique. C'est ce phénomène qu'on appelle « condensation » ; celle-ci ne concerne que les bosons puisque le principe d'exclusion de Fermi interdit à deux fermions identiques d'occuper le même état.

L'atome d'hélium 4 est un boson car il est constitué d'un nombre pair de particules de spin demi-entier. Le lien entre superfluidité et condensation de Bose-Einstein présente des difficultés théoriques car il s'agit d'un liquide et non d'un gaz. La proportion d'atomes condensés dans l'état fondamental est assez faible, de l'ordre de 10%, même à une température très voisine du zéro absolu, en raison des interactions entre les atomes qui jouent ici un rôle essentiel. Il n'empêche que les propriétés de l'hélium superfluide sont interprétées avec succès dans le cadre d'un modèle à deux fluides : l'hélium II est mobile dans l'hélium I, les deux fluides n'interagissant pas l'un avec l'autre.

b) Superfluidité de l'hélium trois, ^3He

En 1972, des chercheurs de la Cornell University découvrirent que l'hélium 3, au-dessous d'une température de $2,5 \times 10^{-3}$ K, présente plusieurs phases superfluides distinctes. À cette température du millikelvin, l'hélium 3 possède également des propriétés de magnétisme et d'anisotropie. Les effets anisotropiques, dans l'une des phases, présente des textures analogues à celles des cristaux liquides.

La théorie de la superfluidité de l'hélium 3 est aujourd'hui mieux établie que celle de l'hélium 4 car elle a bénéficié des connaissances acquises dans le domaine de la supraconductivité. La théorie de la supraconduction a en effet été développée depuis

1957 en suggérant la formation de paires d'électrons, appelées *paires de Cooper*, sous l'effet de l'attraction entre charges électriques. Dans le cas de l'atome d'hélium 3, l'existence d'une faible attraction d'origine magnétique est susceptible de les associer par paires. Lors d'une telle association, les paires d'atomes d'hélium 3 deviennent des bosons et elles peuvent subir une condensation de Bose-Einstein. Contrairement aux électrons des supraconducteurs, les atomes d'hélium 3 s'apparient de façon anisotrope, car ils sont dans des états de spin total et de moment orbital non nul.

D'autres exemples de phénomènes superfluides seront sans doute mis en évidence. Dans les étoiles à neutrons, par exemple, il est généralement admis que les neutrons se trouvent dans un état superfluide. Bien qu'il s'agisse de très hautes températures, les neutrons atteignent des densités tellement grandes que les distances entre particules sont extrêmement courtes. L'existence d'un état superfluide de l'hydrogène est actuellement l'objet de recherches.

Une application exceptionnelle de l'hélium II a été mise en œuvre pour le refroidissement des aimants supraconducteurs du Grand Collisionneur de Hadrons mis en service en septembre 2008 au Centre Européen pour la Recherche Nucléaire (CERN). Les aimants sont refroidis dans l'hélium superfluide pressurisé à 1,9 K. La superfluidité permet de bénéficier des excellentes propriétés de transfert thermique de l'hélium II pour assurer le refroidissement des bobinages.

EXERCICES

Exercice 14.1. Termes d'énergie cinétique de l'équation d'Hylleraas

Transformer les opérateurs laplacien Δ_i , donnés par l'expression (14.2.3) en coordonnées cartésiennes, afin d'exprimer $T_1 + T_2 + T_{12} + T'_{12}$ sous la forme des équations (14.2.11) à (14.2.13).

Solution.

Compte tenu des expressions :

$$r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (2)$$

les dérivées $\partial/\partial x_1$ et $\partial^2/\partial x_1^2$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial r_1}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial r_2}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \\ &= \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{x_1 - x_2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \end{aligned} \quad (3)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} &= \left[\frac{x_1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{x_1 - x_2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right] \left[\frac{x_1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{x_1 - x_2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right] \\ &= \frac{x_1^2}{r_1^2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{x_1^2}{r_1^3} \right) \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^2} \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} \\ &\quad + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^3} \right) \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{2x_1(x_1 - x_2)}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} \end{aligned} \quad (4)$$

Un calcul analogue permet d'obtenir les dérivées $\partial^2/\partial y_1^2$ et $\partial^2/\partial z_1^2$. L'opérateur laplacien, donné par (14.2.3) en coordonnées cartésiennes, devient :

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \\ &\quad + \frac{2x_1(x_1 - x_2) + 2y_1(y_1 - y_2) + 2z_1(z_1 - z_2)}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} \end{aligned} \quad (5)$$

Le numérateur du dernier terme s'écrit : $2\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_{12} = r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2$. L'opérateur Δ_2 pouvant s'exprimer de façon analogue, il vient :

$$\begin{aligned} \Delta_1 + \Delta_2 &= \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + 2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) \\ &\quad + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} \end{aligned} \quad (6)$$

Après multiplication de l'expression (6) par le facteur $(-\hbar^2/2m_e)$, on obtient bien la somme $T_1 + T_2 + T_{12} + T'_{12}$.

Exercice 14.2. Solutions d'Hartree-Fock pour les états 1^1S et 2^3S de l'atome d'hélium

Considérons les états 1^1S et 2^3S de l'atome d'hélium. Donner, dans le cadre de l'approximation du champ central :

1. Le déterminant de Slater pour l'état 1^1S .
2. Le déterminant de Slater pour l'état 2^3S .
3. La forme explicite de l'équation d'Hartree-Fock pour l'orbitale $u_{1s}(\mathbf{r})$.

Solution.

1. L'état fondamental de l'atome d'hélium étant 1^1S ($S = 0$, $m_S = 0$), sa fonction d'onde $\Psi(1^1S)$ s'exprime, selon (12.3.12), comme produit d'une fonction spatiale symétrique par un vecteur de spin antisymétrique. Soit $u_{1s}(\mathbf{r}_i)$ l'orbitale $1s$ pour l'électron i , il vient :

$$\Psi(1^1S) = |u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha(1), \beta(2)\rangle - |\alpha(2), \beta(1)\rangle) \quad (1)$$

ou encore, sous forme de déterminant de Slater :

$$\Psi(1^1S) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |u_{1s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\alpha(1)\rangle & |u_{1s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\beta(1)\rangle \\ |u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\alpha(2)\rangle & |u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\beta(2)\rangle \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s,\alpha}(1) & u_{1s,\beta}(1) \\ u_{1s,\alpha}(2) & u_{1s,\beta}(2) \end{vmatrix} \quad (2)$$

2. Pour l'état 2^3S , la fonction d'onde $\Psi(2^3S)$ s'exprime, selon (12.3.13), comme produit d'une fonction spatiale antisymétrique par un vecteur de spin symétrique :

$$\Psi(2^3S) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{2s}(\mathbf{r}_2)\rangle - |u_{2s}(\mathbf{r}_1)u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle] \otimes |\gamma(1, 2)\rangle \quad (3)$$

où le vecteur de spin $|\gamma(1, 2)\rangle$, pour les trois cas $m_S = 1, 0, -1$, est donné par :

$$|\gamma(1, 2)\rangle = \begin{cases} |\alpha(1), \alpha(2)\rangle & m_S = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha(1), \beta(2)\rangle + |\alpha(2), \beta(1)\rangle] & m_S = 0 \\ |\beta(1), \beta(2)\rangle & m_S = -1 \end{cases} \quad (4)$$

Sous forme de déterminant de Slater, les trois fonctions $\Psi(2^3S)$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Psi(2^3S, m_S = 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |u_{1s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\alpha(1)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\alpha(1)\rangle \\ |u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\alpha(2)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\alpha(2)\rangle \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s,\alpha}(1) & u_{2s,\alpha}(1) \\ u_{1s,\alpha}(2) & u_{2s,\alpha}(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Psi(2^3S, m_S = 0) &= \frac{1}{2} \left[\begin{vmatrix} |u_{1s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\alpha(1)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\beta(1)\rangle \\ |u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\alpha(2)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\beta(2)\rangle \end{vmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \begin{vmatrix} |u_{1s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\beta(1)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\alpha(1)\rangle \\ |u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\beta(2)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\alpha(2)\rangle \end{vmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\begin{vmatrix} u_{1s,\alpha}(1) & u_{2s,\beta}(1) \\ u_{1s,\alpha}(2) & u_{2s,\beta}(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} u_{1s,\beta}(1) & u_{2s,\alpha}(1) \\ u_{1s,\beta}(2) & u_{2s,\alpha}(2) \end{vmatrix} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Psi(2^3S, m_S = -1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |u_{1s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\beta(1)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\beta(1)\rangle \\ |u_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\beta(2)\rangle & |u_{2s}(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\beta(2)\rangle \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s,\beta}(1) & u_{2s,\beta}(1) \\ u_{1s,\beta}(2) & u_{2s,\beta}(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (7)$$

3. L'équation d'Hartree-Fock pour l'orbitale $u_{1s}(\mathbf{r})$ est donnée par (14.3.5) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{2e^2}{r} + \int |u_{1s}(\mathbf{r}')|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] u_{1s}(\mathbf{r}) = E_{1s} u_{1s}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

Exercice 14.3. Orthogonalité des solutions d'Hartree-Fock

Montrer que deux orbitales, $u_\alpha(\mathbf{q}_i)$ et $u_\gamma(\mathbf{q}_i)$, satisfaisant aux équations d'Hartree-Fock et ayant des énergies distinctes, $E_\alpha \neq E_\gamma$, sont orthogonales.

Solution.

Les orbitales $u_\alpha(\mathbf{q}_i)$ satisfont les équations d'Hartree-Fock, données par (14.3.5), où le potentiel $V_{HF}(\mathbf{q}_i)$ est donné par les expressions (14.3.6) à (14.3.8). En multipliant à gauche l'équation (14.3.5) par $u_\gamma^*(\mathbf{q}_i)$ puis en intégrant sur dq_i , on obtient :

$$\begin{aligned} \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r_i} | u_\alpha(\mathbf{q}_i) \rangle + \sum_{\beta} \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) u_\beta(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\beta(\mathbf{q}_j) u_\alpha(\mathbf{q}_i) \rangle \\ - \sum_{\beta} \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) u_\beta(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\beta(\mathbf{q}_i) u_\alpha(\mathbf{q}_j) \rangle = E_\alpha \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) | u_\alpha(\mathbf{q}_i) \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

De façon similaire, en partant de l'équation pour $u_\gamma(\mathbf{q}_i)$, on obtient après multiplication à droite par $u_\alpha(\mathbf{q}_i)$ puis intégration sur dq_i :

$$\begin{aligned} \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r_i} | u_\alpha(\mathbf{q}_i) \rangle + \sum_{\beta} \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) u_\beta(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\alpha(\mathbf{q}_i) u_\beta(\mathbf{q}_j) \rangle \\ - \sum_{\beta} \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) u_\beta(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\beta(\mathbf{q}_i) u_\alpha(\mathbf{q}_j) \rangle = E_\gamma \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) | u_\alpha(\mathbf{q}_i) \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

En retranchant l'équation (2) à l'équation (1), on obtient après simplification :

$$(E_\alpha - E_\gamma) \langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) | u_\alpha(\mathbf{q}_i) \rangle = 0 \quad (3)$$

ce qui montre que $\langle u_\gamma(\mathbf{q}_i) | u_\alpha(\mathbf{q}_i) \rangle = 0$ pour $E_\alpha \neq E_\gamma$.

Exercice 14.4. Perturbation au premier ordre pour le niveau fondamental des ions héliumoïdes

Le but de cet exercice est de calculer, par la théorie des perturbations au premier ordre, l'énergie de l'état fondamental d'un système biélectronique.

Dans l'approximation des électrons indépendants, la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système biélectronique de charge nucléaire Z est un produit de deux orbitales hydrogénoïdes ; l'expression en unités atomiques de ce produit normé est :

$$\Psi^{(0)} = u_{100}(\mathbf{r}_1) u_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (1)$$

D'après la méthode des perturbations, au premier ordre, la correction de l'énergie s'écrit :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V_{12} | \Psi^{(0)} \rangle = \int |\Psi^{(0)}|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2)$$

Pour ce type d'intégrale, à six variables, il existe une méthode de calcul très simple utilisant les coordonnées r_1 , r_2 , et r_{12} ; nous verrons cette méthode au cours de l'exercice 14.5. Par contre, dans le présent exercice, nous adopterons une méthode différente. Il s'agit d'une méthode générale, qui

est utilisée dans de nombreux calculs de physique atomique, et, en particulier, lorsque les fonctions d'ondes n'ont pas de symétrie sphérique.

1. En utilisant la formule générale (B.3.3), donnée en Annexe B, développer $1/r_{12}$ en série de Taylor, en fonction des quantités $r_>$ et $r_<$, où $r_>$ et $r_<$ désignent, respectivement, la plus grande et la plus petite des distances r_1 et r_2 .

2. Le *théorème d'addition des harmoniques sphériques* est un théorème très utile en physique atomique, car il permet de séparer les angles associés à \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Ce théorème stipule que :

$$P_l(\cos \theta_{12}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2), \quad (3)$$

où la fonction Y_l^m est l'harmonique sphérique de degré l et d'ordre m . Calculer l'énergie $E^{(1)}$ par la théorie des perturbations au premier ordre. En déduire l'énergie de l'état fondamental du système.

Solution.

1. L'expression (14.2.7) pour la variable r_{12} peut également s'écrire :

$$\begin{aligned} r_{12} &= r_1 \sqrt{1 - 2 \left(\frac{r_2}{r_1}\right) \cos \theta_{12} + \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2} \\ &= r_2 \sqrt{1 - 2 \left(\frac{r_1}{r_2}\right) \cos \theta_{12} + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

À l'aide des quantités $r_>$ et $r_<$, ces deux formules se réunissent en une seule expression :

$$r_{12} = r_> \sqrt{1 - 2\lambda x + \lambda^2} \quad (5)$$

avec $x = \cos \theta_{12}$ et $\lambda = r_</r_>$. Puisque $\lambda < 1$, l'expression (5) permet d'utiliser la formule (B.3.3). On obtient ainsi le développement multipolaire cherché :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_>} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l P_l(\cos \theta_{12}) \quad (6)$$

2. Compte tenu des expressions (1), (2), (3) et (6), la correction $E^{(1)}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_>} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^l \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \int d\Omega_1 Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) \int d\Omega_2 Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) Y_0^{0*}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned} \quad (7)$$

où on a introduit la propriété $Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) = Y_0^{0*}(\theta_2, \varphi_2) = 1/\sqrt{4\pi}$.

Par suite de l'orthonormalité des harmoniques sphériques (équation (B.4.13)), seul le terme $l = m = 0$ subsiste dans les deux sommes, et le calcul se réduit à :

$$E^{(1)} = 16Z^6 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 \frac{r_2^2}{r_{>}} e^{-2Z(r_1+r_2)} \quad (8)$$

Après décomposition de la seconde intégrale en deux intégrales distinctes, il vient :

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 16Z^6 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1} \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2} \right) \\ &= \frac{5}{8}Z \end{aligned} \quad (9)$$

On en déduit que l'énergie de l'état fondamental, au premier ordre, est $E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$.

Exercice 14.5. Calcul d'éléments de matrice

Il existe, pour l'état fondamental d'un système biélectronique, de nombreuses fonctions d'essai combinant des exponentielles et des puissances de r_1 , r_2 et r_{12} ; la fonction, à un paramètre, $\Phi_1(r_1, r_2) = \exp(-Z_e(r_1 + r_2))$ en est la plus simple. Il apparaît alors, lors des calculs de l'énergie moyenne, des intégrales à trois variables ayant la forme générale :

$$I[i, j, k, a, b, c] = \int r_1^i r_2^j r_{12}^k e^{-ar_1 - br_2 - cr_{12}} r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12} \quad (1)$$

où i, j, k sont des entiers, a et b des paramètres positifs, et c un paramètre réel qui, pour des raisons de convergence, doit satisfaire la contrainte $|c| \leq a, b$.

1. Calculer $I[-1, -1, -1, a, b, c]$.
2. Établir une formule permettant de calculer l'intégrale $I[i, j, k, a, b, c]$ à partir de l'intégrale $I[-1, -1, -1, a, b, c]$.
3. Calculer $I[0, 0, -1, a, b, c]$, $I[-1, 0, 0, a, b, c]$ et $I[0, -1, 0, a, b, c]$.
4. Calculer $I[0, 0, 0, a, b, c]$.
5. En utilisant la fonction d'essai $\Phi_1(r_1, r_2)$, déterminer la contribution du terme $1/r_{12}$ à l'énergie moyenne, puis comparer ce résultat à l'énergie $E^{(1)}$ obtenue dans l'exercice 14.4.
6. Déterminer, avec cette fonction d'essai, la contribution du terme $1/r_1$ à l'énergie moyenne.
7. Calculer, à l'aide de la fonction d'essai $\Phi_1(r_1, r_2)$, les valeurs moyennes $\langle \cos \theta_{12} \rangle$, $\langle r_1 \rangle$ et $\langle r_{12} \rangle$. Pour l'hélium, les valeurs « exactes », exprimées en unités atomiques, sont $\langle \cos \theta_{12} \rangle = -0,0647$, $\langle r_1 \rangle = 0,9295$ et $\langle r_{12} \rangle = 1,4221$; comparer les valeurs moyennes calculées pour la valeur optimale $Z_e = Z - 5/16$ aux valeurs « exactes ».
8. La susceptibilité diamagnétique, en unités atomiques, s'écrit $\chi = (-1/6) \langle r_1^2 + r_2^2 \rangle$; pour l'hélium, sa valeur « exacte » est $-0,3978$. Calculer χ pour la fonction d'essai Φ_1 et $Z_e = Z - 5/16$.

Solution.

1. Pour calculer :

$$I[-1, -1, -1, a, b, c] = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} dr_{12} e^{-ar_1 - br_2 - cr_{12}} \quad (2)$$

on effectue d'abord l'intégrale par rapport à la variable r_{12} , puis on décompose l'intégrale intermédiaire en deux parties ; il vient :

$$I[-1, -1, -1, a, b, c] = \frac{1}{c} \int_0^\infty dr_1 e^{-ar_1} \left[\int_0^{r_1} dr_2 e^{-br_2} (e^{-c(r_1 - r_2)} - e^{-c(r_1 + r_2)}) \right. \\ \left. + \int_{r_1}^\infty dr_2 e^{-br_2} (e^{-c(r_2 - r_1)} - e^{-c(r_1 + r_2)}) \right] \quad (3)$$

Les autres intégrations étant élémentaires, on obtient :

$$I[-1, -1, -1, a, b, c] = \frac{2}{(a+b)(a+c)(b+c)} \quad (4)$$

2. À partir de l'intégrale $I[-1, -1, -1, a, b, c]$, on obtient respectivement après $i+1, j+1$, et $k+1$ dérivations successives, par rapport aux paramètres a, b , et c :

$$I[i, j, k, a, b, c] = (-1)^{(i+j+k+3)} \frac{\partial^{i+j+k+3} I[-1, -1, -1, a, b, c]}{\partial a^{i+1} \partial b^{j+1} \partial c^{k+1}} \quad (5)$$

3. Pour le calcul de $I[0, 0, -1, a, b, c]$, il suffit d'appliquer la formule (5) avec $i = j = 0$ et $k = -1$. Il vient :

$$I[0, 0, -1, a, b, c] = \frac{\partial^2 I[-1, -1, -1, a, b, c]}{\partial a \partial b} = \frac{4((a+b+c)^2 + ab)}{(a+b)^3(a+c)^2(b+c)^2} \quad (6)$$

Pour les intégrales $I[-1, 0, 0, a, b, c]$ et $I[0, -1, 0, a, b, c]$, il n'est pas nécessaire de refaire le calcul. Il suffit d'inverser respectivement les rôles de a et c , et de b et c .

4. Dérivons, au signe près, l'expression (6) par rapport à c . On obtient :

$$I[0, 0, 0, a, b, c] = -\frac{\partial I[0, 0, -1, a, b, c]}{\partial c} = \frac{8((a+b+c)^3 + abc)}{(a+b)^3(a+c)^3(b+c)^3} \quad (7)$$

5. Compte tenu des expressions (6) et (7), la valeur moyenne cherchée s'écrit :

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{I[0, 0, -1, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} = \frac{5}{8} Z_e \quad (8)$$

Pour $Z = Z_e$, on retrouve bien le résultat de l'exercice 14.4.

6. Il en est de même pour $\langle 1/r_1 \rangle$, qui s'écrit :

$$\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle = \frac{I[-1, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} = Z_e \quad (9)$$

7. À l'aide de l'équation (5), on obtient :

$$\langle \cos \theta_{12} \rangle = \left\langle \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{2r_1 r_2} \right\rangle \quad (10) \\ = \frac{2I[1, -1, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0] - I[-1, -1, 2, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{2I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} = 0.$$

Ce résultat montre que les vecteurs position des deux électrons forment, quelle que soit la valeur de Z , un angle moyen de 90° , contre la valeur « exacte » $93,71^\circ$. On peut montrer, en utilisant les coordonnées sphériques, que le résultat d'un angle moyen de 90° persiste pour toute fonction d'essai dépourvue de corrélation angulaire.

Les deux autres valeurs moyennes sont données par :

$$\langle r_1 \rangle = \frac{I[1, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} = \frac{3}{2Z_e} \quad (11)$$

$$\langle r_{12} \rangle = \frac{I[0, 0, 1, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} = \frac{35}{16Z_e} \quad (12)$$

Pour $Z = 2$ et $Z_e = Z - 5/16$, on en déduit les valeurs $\langle r_1 \rangle = 0,8889$ et $\langle r_{12} \rangle = 1,2963$, qui diffèrent respectivement d'environ 4 et 9% des valeurs « exactes ». Notons que l'énergie moyenne $\langle H \rangle = -(Z - 5/16)^2$, donnée par l'équation (14.4.10), s'écarte de seulement 2% de la valeur « exacte ».

8. Compte tenu de l'équation (5) et de l'égalité $\langle r_1^2 \rangle = \langle r_2^2 \rangle$, la susceptibilité diamagnétique s'écrit :

$$\chi = -\frac{1}{6} \langle r_1^2 + r_2^2 \rangle = -\frac{1}{3} \frac{I[2, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]}{I[0, 0, 0, 2Z_e, 2Z_e, 0]} = -\frac{1}{Z_e^2} \quad (13)$$

Pour $Z = 2$ et $Z_e = Z - 5/16$, on obtient $\chi = -0,3512$, résultat qui diffère d'environ 12% de la valeur « exacte ».

Exercice 14.6. Déplacement isotopique des lignes spectrales

Par suite de la différence de masse entre les isotopes hélium 4 et hélium 3, de masses respectives 4,00260 et 3,01603 unités de masse atomique, leurs niveaux d'énergie sont décalés. Il en résulte un déplacement isotopique des lignes spectrales, $\Delta\nu$, dont la mise en évidence est possible expérimentalement. Ainsi, pour ce qui est de la transition $2^3S_1 - 2^3P_0$, dont la fréquence spectrale dans l'hélium 4 est de $2,7676409 \times 10^8$ MHz, une mesure très précise donne $\Delta\nu(2^3S_1 - 2^3P_0) = 33\,668 \pm 3$ MHz. D'un point de vue théorique, ce déplacement contient deux contributions : la première est liée à la masse réduite (MR), l'autre à la polarisation de masse (PM).

1. Sachant que des calculs numériques, utilisant pour les deux états 2^3S_1 et 2^3P_0 des fonctions d'onde précises, donnent $\Delta\nu_{\text{PM}}(2^3S_1) = -2\,196,3$ MHz et $\Delta\nu_{\text{PM}}(2^3P_0) = 19\,056,9$ MHz, calculer la contribution $\Delta\nu_{\text{MR}}$ liée à la masse réduite.

2. Comparer le déplacement isotopique total à sa valeur expérimentale.

Solution.

1. Le déplacement isotopique lié à la masse réduite est donné par la formule (14.6.2). Appliquée aux deux isotopes, cette formule donne :

$$\Delta\nu_{\text{MR}}(2^3S_1 - 2^3P_0) = \nu(2^3S_1 - 2^3P_0)[^4\text{He}] \left(1 - \frac{1+y}{1+x} \right) \quad (1)$$

où x et y désignent respectivement les rapports de masses m_e/m_N pour l'hélium 3 et l'hélium 4. Pour chacun des isotopes, la masse du noyau, m_N , s'obtient en retranchant la masse des électrons à la masse atomique. Compte tenu des valeurs données en Annexe A, il vient :

$$\frac{1}{x} = \frac{3,01603 \times 1,660540 \times 10^{-27}}{9,109389 \times 10^{-31}} - 2 = 5495,8863 \quad (2)$$

$$\frac{1}{y} = \frac{4,00260 \times 1,660540 \times 10^{-27}}{9,109389 \times 10^{-31}} - 2 = 7294,2933 \quad (3)$$

Il en résulte :

$$\Delta\nu_{\text{MR}}(2^3S_1 - 2^3P_0) = 12413,6 \text{ MHz} \quad (4)$$

2. En additionnant les deux contributions, le déplacement isotopique total s'écrit :

$$\Delta\nu(2^3S_1 - 2^3P_0) = \Delta\nu_{\text{MR}}(2^3S_1 - 2^3P_0) + \Delta\nu_{\text{PM}}(2^3P_0) - \Delta\nu_{\text{PM}}(2^3S_1) = 33666,8 \text{ MHz.}$$

Cette valeur est en excellent accord avec l'expérience.

Exercice 14.7. Théorème du viriel

Nous avons vu au cours de la section 14.4.2 que le théorème du viriel établit une relation simple entre les valeurs moyennes des opérateurs d'énergies cinétique, potentielle et totale. Ce théorème ne se limite pas qu'à la mécanique quantique ou aux seuls systèmes coulombiens à deux électrons. C'est un théorème d'une grande généralité, qui est également applicable en mécanique classique, et à toute une famille d'énergies potentielles quel que soit le nombre de particules en interaction. Dans cet exercice, nous nous intéresserons à une seule particule, soumise à un champ de forces général, que nous étudierons dans le cadre de la mécanique classique ; dans ce cadre, la moyenne est effectuée sur le temps.

1. Montrer que la moyenne temporelle, sur un temps suffisamment long, de la dérivée d'une fonction f bornée, devient nulle.

2. Une particule de masse m est soumise à un champ de forces $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ dérivant de l'énergie potentielle : $U(\mathbf{r}) = Ar^k$, où A et k sont des constantes. On suppose que le mouvement est limité à une région bornée de l'espace. Dans ce qui suit, on notera par $\langle X \rangle$ la moyenne temporelle d'une quantité X . En utilisant le résultat de la question 1., montrer que la valeur moyenne de l'énergie cinétique T vérifie la relation :

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \rangle \quad (1)$$

3. En déduire la relation suivante entre les valeurs moyennes des énergies potentielle et cinétique :

$$2 \langle T \rangle = k \langle U \rangle \quad (2)$$

Solution.

1. La moyenne temporelle, sur une durée τ , de la dérivée f' est définie par :

$$\langle f' \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f'(t) dt = \frac{f(\tau) - f(0)}{\tau} \quad (3)$$

Cette expression tend bien vers zéro lorsque τ tend vers l'infini puisque, par hypothèse, la fonction f est bornée.

2. Soit \mathbf{v} la vitesse de la particule, la valeur moyenne de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} m \langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{2} m \left\langle \mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right\rangle \quad (4)$$

La règle de dérivation d'un produit permet d'écrire la formule précédente sous la forme :

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} m \left\langle \frac{d}{dt} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right\rangle \quad (5)$$

Le produit scalaire $\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$ est une fonction bornée puisque le mouvement est supposé fini et qu'une vitesse ne peut tendre vers l'infini. Par conséquent, la dérivée de $\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$ donne une moyenne temporelle nulle d'après le résultat de la question 1. On a donc finalement :

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \mathbf{r} \cdot m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right\rangle = -\frac{1}{2} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \rangle \quad (6)$$

3. L'énergie potentielle $U(\mathbf{r})$ correspond à un champ de force \mathbf{F} tel que :

$$\mathbf{F} = -\nabla U = -Akr^{k-2}\mathbf{r}$$

On a donc : $\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \rangle = -Ak \langle r^k \rangle = -k \langle U \rangle$, d'où l'expression cherchée. Cette relation constitue le théorème du viriel.

Dans le cadre de la mécanique quantique, où la moyenne d'un opérateur se substitue à la moyenne sur le temps, on montre que l'équation (2) est également valide. Précisons que les cas $k = 2$ et $k = -1$ revêtent une importance toute particulière en physique, puisqu'ils correspondent respectivement aux problèmes de l'oscillateur harmonique et de l'atome d'hydrogène.

Chapitre 15

Transition sous l'action d'une perturbation

15.1 PERTURBATION DÉPENDANT DU TEMPS

15.1.1 Équation de Schrödinger dépendant du temps

Au cours des chapitres précédents, nous avons essentiellement étudié les états stationnaires des systèmes quantiques sans nous préoccuper de leur possibilité de passer d'un état stationnaire à un autre. Or de ces phénomènes de transition résultent l'émission et l'absorption des photons, sources des données spectroscopiques.

L'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \quad (15.1.1)$$

devrait, en principe, nous permettre d'étudier l'évolution des états dynamiques au cours du temps. Par analogie avec la mécanique classique, on peut admettre que la connaissance d'un état initial d'un système, à l'instant t_0 , permet de prévoir quel sera son état aux instants ultérieurs. Cependant l'équation de Schrödinger est en général insoluble et nous devons nous contenter de solutions approchées dont nous allons voir certaines au cours de ce chapitre.

Mais il est illusoire de penser que ces solutions vont nous permettre d'obtenir, même de façon approximative, des renseignements sur la manière dont s'effectue le passage d'un état stationnaire à un autre. La mécanique quantique ne donne que des renseignements statistiques sur les états stationnaires et il va en être de même pour les phénomènes de transition.

15.1.2 Probabilité de transition

Nous nous limitons dans ce chapitre à l'étude des transitions d'un système sous l'action d'une perturbation $V^{(1)}(t)$ appliquée au système. Cette perturbation sera essentiellement une onde électromagnétique interagissant avec des atomes ou des molécules.

Considérons un système dont l'hamiltonien non perturbé est H_0 et nous supposons, pour simplifier, son spectre discret et non dégénéré, les formules obtenues se généralisant aisément au cas des valeurs propres dégénérées.

Le système est supposé dans un état stationnaire initial $|\varphi_i\rangle$ correspondant à une valeur propre E_i . À l'instant $t = 0$, la perturbation $V^{(1)}(t)$ est appliquée au système qui évolue conformément à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + V^{(1)}(t)] |\psi(t)\rangle \quad (15.1.2)$$

Une solution rigoureuse de l'équation (15.1.2) étant généralement impossible, nous allons chercher des solutions approchées par la méthode dite des *perturbations dépendant du temps*. Pour un système initialement préparé dans un état propre $|\varphi_i\rangle$, nous obtiendrons une solution unique $|\psi_i(t)\rangle$ qui, en général, ne sera pas un état stationnaire de l'hamiltonien $H_0 + V^{(1)}(t)$ puisque l'énergie du système ne se conserve pas.

Cependant, nous savons, ne serait-ce que grâce aux mesures spectroscopiques, que le système peut passer de l'état initial $|\varphi_i\rangle$ à un autre état propre $|\varphi_j\rangle$ de l'hamiltonien H_0 . Nous pourrions alors calculer à partir de $|\psi_i(t)\rangle$, la probabilité $P_{ij}(t)$ de trouver, à l'instant t , le système dans l'état $|\varphi_j\rangle$. Cette probabilité est donnée par :

$$P_{ij}(t) = |\langle \varphi_j | \psi_i(t) \rangle|^2 \quad (15.1.3)$$

En effet, si $|\psi_i(t)\rangle$ est développé sur la base des états orthonormés $|\varphi_k\rangle$ du système quantique non perturbé :

$$|\psi_i(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\varphi_n\rangle \quad (15.1.4)$$

où les coefficients $a_n(t)$ ne dépendent que du temps, on a :

$$|\langle \varphi_j | \psi_i(t) \rangle|^2 = |a_j(t)|^2 \quad (15.1.5)$$

Or $|a_j(t)|^2$ représente la probabilité pour le système de se trouver dans l'état $|\varphi_j\rangle$. On appelle *probabilité de transition* de l'état $|\varphi_i\rangle$ à l'état $|\varphi_j\rangle$, la probabilité $P_{ij}(t)$ pour le système de se trouver dans l'état $|\varphi_j\rangle$ alors qu'il se trouvait avant la perturbation dans l'état $|\varphi_i\rangle$.

15.1.3 Système d'équations de perturbation

Considérons un système physique d'hamiltonien H_0 , indépendant du temps, tel que :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H_0 |\psi(t)\rangle \quad (15.1.6)$$

dont les solutions stationnaires sont de la forme :

$$|\varphi_n(t)\rangle = |\varphi_n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (15.1.7)$$

où les $|\varphi_n\rangle$ sont les vecteurs propres de H_0 . Soit $V^{(1)}(t)$ un opérateur décrivant une perturbation appliquée au système. L'équation de Schrödinger du système perturbé est donnée par (15.1.2) et les solutions de cette équation sont cherchées sous forme d'un développement sur la base orthonormée $\{|\varphi_n(t)\rangle\}$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (15.1.8)$$

Portons l'expression du développement (15.1.8) dans l'équation (15.1.2) ; en tenant compte du fait que les $|\varphi_n(t)\rangle$ vérifient l'équation (15.1.6), il vient :

$$\sum_n c_n(t) V^{(1)}(t) |\varphi_n(t)\rangle = i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} |\varphi_n(t)\rangle \quad (15.1.9)$$

Le produit scalaire par $|\varphi_j(t)\rangle$ de chaque terme de (15.1.9) donne, compte tenu de l'orthogonalité des kets de base :

$$\sum_n c_n(t) \langle \varphi_j(t) | V^{(1)}(t) | \varphi_n(t) \rangle = i\hbar \frac{dc_j(t)}{dt} \quad (15.1.10)$$

On obtient un système d'équations différentielles équivalent à l'équation (15.1.2). Les termes $\langle \varphi_j(t) | V^{(1)}(t) | \varphi_n(t) \rangle$ sont les éléments matriciels de la perturbation dotée d'un facteur temporel. En effet, les vecteurs $|\varphi_n(t)\rangle$ ayant pour expression (15.1.7), nous donnent :

$$\langle \varphi_j(t) | V^{(1)}(t) | \varphi_n(t) \rangle = \langle \varphi_j | V^{(1)}(t) | \varphi_n \rangle \exp[i(E_j - E_n)t/\hbar] \quad (15.1.11a)$$

Cependant les éléments matriciels $\langle \varphi_j | V^{(1)}(t) | \varphi_n \rangle$ dépendent à présent du temps puisque $V^{(1)}(t)$ en dépend. Introduisons la pulsation de Bohr :

$$\omega_{jn} = \frac{E_j - E_n}{\hbar} \quad (15.1.11b)$$

L'équation (15.1.10) s'écrit, compte tenu de (15.1.11a) et (15.1.11b) :

$$\sum_n c_n(t) \exp(i\omega_{jn}t) \langle \varphi_j | V^{(1)}(t) | \varphi_n \rangle = i\hbar \frac{dc_j(t)}{dt} \quad (15.1.12)$$

On ne sait pas trouver, en général, une solution exacte pour le système d'équations (15.1.12). Cependant on obtient des solutions approchées pour des cas particuliers.

15.1.4 Développement en série des coefficients $c_n(t)$

Écrivons l'opérateur de perturbation sous la forme suivante :

$$V^{(1)}(t) = \lambda W(t) \quad (15.1.13)$$

où λ est un paramètre très inférieur à l'unité. Cherchons les coefficients $c_j(t)$ sous forme d'un développement en série de puissances de λ :

$$c_j(t) = c_j^{(0)}(t) + \lambda c_j^{(1)}(t) + \lambda^2 c_j^{(2)}(t) + \dots \quad (15.1.14)$$

Portons les expressions (15.1.13) et (15.1.14) dans l'équation (15.1.12) et identifions les coefficients de λ^p dans les deux membres de cette équation. On obtient :

- Si $p = 0$:

$$i\hbar \frac{dc_j^{(0)}(t)}{dt} = 0 \quad (15.1.15)$$

- Si $p \neq 0$:

$$\sum_n c_n^{(p-1)}(t) \exp(i\omega_{jn}t) \langle \varphi_j | W(t) | \varphi_n \rangle = i\hbar \frac{dc_j^{(p)}(t)}{dt} \quad (15.1.16)$$

L'équation (15.1.15) peut être résolue connaissant la condition initiale ; on obtient $c_j^{(0)}(t)$ qui se réduit à une constante. La relation de récurrence (15.1.16) permet ensuite d'obtenir $c_j^{(1)}(t)$ connaissant $c_j^{(0)}(t)$ et, de proche en proche, on peut calculer les coefficients $c_j^{(p)}(t)$.

a) Solution d'ordre zéro

Avant de subir la perturbation, le système est, par hypothèse, dans l'état $|\varphi_i\rangle$. À l'instant $t = 0$, le système subit éventuellement une discontinuité, mais la perturbation ayant une valeur finie, la solution de l'équation de Schrödinger est continue en $t = 0$ et l'état (15.1.4) est tel que $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$, d'où :

$$c_j(t=0) = \delta_{ji} \quad (15.1.17)$$

Cette dernière égalité devant être vérifiée quel que soit le paramètre λ , le développement (15.1.14) nous donne :

$$c_j^{(0)}(t=0) = \delta_{ji} \quad ; \quad c_j^{(p)}(t=0) = 0 \quad \text{si } p \geq 1 \quad (15.1.18)$$

L'égalité (15.1.15) donne alors, avec la condition initiale $c_j^{(0)}(t=0) = \delta_{ji}$:

$$c_j^{(0)}(t) = \delta_{ji} \quad \text{pour } t \geq 0 \quad (15.1.19)$$

C'est la solution d'ordre zéro du développement en série (15.1.14).

b) Solution d'ordre un

L'équation (15.1.16) s'écrit à l'ordre $p = 1$:

$$\sum_n \delta_{ni} \exp(i\omega_{jn}t) \langle \varphi_j | W(t) | \varphi_n \rangle = i\hbar \frac{dc_j^{(1)}(t)}{dt} \quad (15.1.20)$$

Le terme de gauche de cette équation se réduit à $\exp(i\omega_{ji}t)\langle\varphi_j|W(t)|\varphi_i\rangle$, d'où l'équation :

$$\exp(i\omega_{ji}t)\langle\varphi_j|W(t)|\varphi_i\rangle = i\hbar \frac{dc_j^{(1)}(t)}{dt} \quad (15.1.21)$$

La condition initiale pour cette dernière équation est donnée par (15.1.18), soit $c_j^{(p)}(t=0) = 0$, d'où la solution :

$$c_j^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp(i\omega_{ji}t') \langle\varphi_j|W(t')|\varphi_i\rangle dt' \quad (15.1.22)$$

En reportant (15.1.22) et (15.1.19) dans le développement (15.1.14), on obtient l'expression au premier ordre des coefficients $c_j(t)$. Ces derniers, reportés dans (15.1.8), nous donnent l'état $|\psi(t)\rangle$ du système sous forme d'une approximation à l'ordre un.

15.1.5 Probabilité de transition à l'approximation d'ordre un

a) Expression générale

En comparant les développements de $|\psi(t)\rangle$ donnés par (15.1.4) et (15.1.8), on a :

$$a_n(t) = c_n(t) \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (15.1.23)$$

La probabilité de transition $P_{ij}(t)$, définie par (15.1.3), est donc égale à :

$$P_{ij}(t) = |a_n(t)|^2 = |c_n(t)|^2 \quad (15.1.24)$$

b) Approximation d'ordre un

En considérant deux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$ différents, le coefficient $c_j^{(0)}(t)$ est nul et la probabilité de transition, à l'approximation d'ordre un, s'écrit :

$$P_{ij}(t) = \lambda^2 |c_j^{(1)}(t)|^2 \quad (15.1.25)$$

En remplaçant $\lambda W(t)$ par $V^{(1)}(t)$ dans l'intégrale (15.1.22) et en reportant $\lambda c_j^{(1)}(t)$ ainsi obtenu dans (15.1.25), il vient :

$$P_{ij}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \exp(i\omega_{ji}t') \langle\varphi_j|V^{(1)}(t')|\varphi_i\rangle dt' \right|^2 \quad (15.1.26)$$

On remarque que, à l'approximation d'ordre un, la probabilité $P_{ij}(t)$ est proportionnelle au carré du module de la transformée de Fourier de l'élément matriciel (j, i) de la perturbation.

15.2 PERTURBATION SINUSOÏDALE

15.2.1 Probabilité de transition

Dans le cas de l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique avec un atome, on observe des phénomènes de transition qui sont mis en évidence par la

spectrographie d'absorption. La perturbation due à l'onde est de la forme :

$$V^{(1)}(t) = V \sin \omega t \quad (15.2.1)$$

où V est une observable indépendante du temps et ω une pulsation constante. Déterminons la probabilité de transition $P_{ij}(t)$ d'un système sous l'action d'une telle perturbation.

Posons $V_{ji} = \langle \varphi_j | V | \varphi_i \rangle$; les éléments matriciels de l'opérateur de perturbation s'écrivent :

$$\langle \varphi_j | V^{(1)}(t) | \varphi_i \rangle = V_{ji} \sin \omega t \quad (15.2.2)$$

L'intégrale figurant dans la probabilité de transition (15.1.26) se calcule aisément en remplaçant $\sin \omega t$ par son expression sous forme d'exponentielles imaginaires, d'où :

$$P_{ij}(t, \omega) = \frac{|V_{ji}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{ji} + \omega)t}}{\omega_{ji} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{ji} - \omega)t}}{\omega_{ji} - \omega} \right|^2 \quad (15.2.3)$$

15.2.2 Caractère résonant d'une probabilité de transition

a) Vibrations d'une molécule

Lors de l'étude des vibrations d'une molécule diatomique, au chapitre 6, nous avons vu que le passage d'un niveau d'énergie à un autre peut se faire par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ lorsque la molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique. La relation de Planck s'écrit alors :

$$\Delta E = E_j - E_i = \hbar \omega \quad (15.2.4)$$

Lorsque ω satisfait à cette relation, on observe alors un pic d'absorption dont la longueur d'onde est située dans l'infrarouge.

b) Phénomène de résonance

L'exemple des vibrations moléculaires suggère qu'on doit trouver une probabilité de transition maximale d'un état $|\varphi_i\rangle$ à un état $|\varphi_j\rangle$ pour des valeurs de ω satisfaisant à la relation (15.2.4). C'est ce qui constitue le caractère résonant de la probabilité de transition.

Nous allons voir qu'il y a effectivement, dans le cas général, un phénomène de résonance au voisinage de la valeur :

$$\omega = \omega_{ji} \quad \text{ou} \quad \omega = -\omega_{ji} \quad (15.2.5)$$

Dans le cas $\omega_{ji} > 0$, le système absorbe un quantum d'énergie $\hbar \omega$ pour passer du niveau E_i au niveau E_j ; lorsque $\omega_{ji} < 0$, le système qui a été excité précédemment passe d'un niveau E_i à un niveau inférieur E_j et il y a émission d'un quantum d'énergie $\hbar \omega$.

Étudions le cas ω_{ji} positif, le traitement étant analogue dans le cas négatif. L'expression (15.2.3) de la probabilité de transition peut s'écrire sous la forme :

$$P_{ij}(t, \omega) = \frac{|V_{ji}|^2}{4\hbar^2} |A(t, \omega) - B(t, \omega)|^2 \quad (15.2.6)$$

avec

$$A(t, \omega) = \frac{1 - e^{i(\omega_{ji} + \omega)t}}{\omega_{ji} + \omega} \quad ; \quad B(t, \omega) = \frac{1 - e^{i(\omega_{ji} - \omega)t}}{\omega_{ji} - \omega} \quad (15.2.7)$$

c) Termes $B(t, \omega)$ et $A(t, \omega)$

Le terme $B(t, \omega)$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$B(t, \omega) = -ie^{i(\omega_{ji} - \omega)t/2} \frac{\sin[(\omega_{ji} - \omega)t/2]}{(\omega_{ji} - \omega)/2} \quad (15.2.8)$$

Pour une valeur fixée de t , la fonction $|B(\omega)|^2$ a l'allure représentée sur la figure 15.1. On obtient un maximum pour $\omega = \omega_{ji}$. $|B(\omega)|^2$ s'annule une première fois, lorsqu'on s'éloigne de ω_{ji} , pour $|\omega - \omega_{ji}| = 2\pi/t$. Supposons vérifiée la condition :

$$|\omega - \omega_{ji}| \ll |\omega_{ji}| \quad (15.2.9)$$

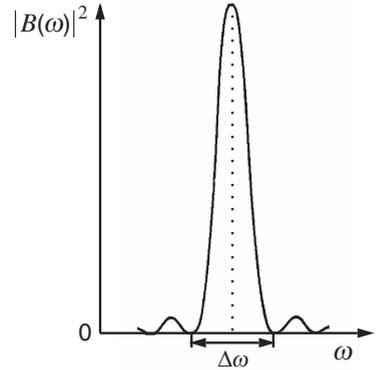


Figure 15.1

Dans ce cas, la courbe $|B(\omega)|^2$ présente un pic étroit centré sur ω_{ji} et elle décroît rapidement au-delà de $|\omega - \omega_{ji}| > 2\pi/t$ en oscillant. Notons $\Delta\omega$ la distance qui sépare les deux premiers zéros de $|B(\omega)|^2$, soit :

$$\Delta\omega = 4\pi/t \quad (15.2.10)$$

Selon (15.2.7), on a : $A(t, \omega) = B(t, -\omega)$. Pour t fixé, la courbe $|A(\omega)|^2$ s'obtient en prenant la courbe symétrique de $|B(\omega)|^2$ par rapport à la droite d'abscisse $\omega = 0$.

Lorsque la condition (15.2.9) est vérifiée, la valeur de $|A(\omega)|^2$ est négligeable au voisinage de $\omega = \omega_{ji}$.

d) Probabilité de transition

Lorsque ω est positif et si la condition (15.2.9) est vérifiée, la probabilité de transition devient donc pratiquement égale à :

$$P_{ij}(t, \omega) \approx \frac{|V_{ji}|^2}{4\hbar^2} |B(t, \omega)|^2 = \frac{|V_{ji}|^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\sin[(\omega_{ji} - \omega)t/2]}{(\omega_{ji} - \omega)/2} \right)^2 \quad (15.2.11)$$

Cette probabilité étant proportionnelle à $|B(t, \omega)|^2$, est décrite par la courbe de la figure 15.1 ; elle présente un maximum égal à $|V_{ji}|^2 t^2 / 4\hbar^2$ et s'annule lorsque $|\omega - \omega_{ji}| = 2\pi/t$. Cette courbe met bien en évidence le caractère résonant de la probabilité de transition au voisinage de $\omega = \omega_{ji}$.

Étudions la signification physique de la condition (15.2.9) qui s'écrit $\Delta\omega \ll 2|\omega_{ji}|$. Compte tenu de (15.2.10), on a :

$$t \gg 2\pi/|\omega_{ji}| \quad (15.2.12)$$

Pour que la condition (15.2.9) soit vérifiée, il faut que la perturbation agisse sur le système physique durant un temps suffisamment long par rapport à l'inverse de $|\omega_{ji}|$. Cela signifie que durant l'intervalle de temps $[0, t]$, la perturbation doit avoir effectué de nombreuses oscillations lui permettant d'agir sur le système et d'engendrer le phénomène de résonance.

15.2.3 Probabilité de transition par unité de temps

La probabilité donnée par (15.2.11) est une fonction périodique de t et elle ne varie donc pas proportionnellement au temps, ce qui ne permet pas de définir une probabilité de transition *par unité de temps* alors que les mesures expérimentales amènent à utiliser ce concept.

Cependant, lorsque le spectre de l'hamiltonien est continu, ou si les niveaux sont très proches formant un ensemble quasi-continu, on peut envisager des transitions à *un groupe d'états d'énergie voisine*. Nous allons voir qu'on peut alors définir une probabilité de transition par unité de temps.

a) Spectre quasi-continu

Afin de rendre plus évidente l'utilisation des formules précédentes donnant la probabilité de transition, nous allons d'abord considérer un spectre quasi-continu d'un hamiltonien H_0 dont les états $|\varphi_i\rangle$ sont caractérisés par leur niveau d'énergie E_i et, en général, par un ensemble d'autres paramètres. Plaçons-nous dans le cas de niveaux non dégénérés.

Notons E_i le niveau initial, avant une transition, et E_f le niveau final, après la transition. Proposons-nous de calculer la probabilité $P_{if}(t)$ d'effectuer, au temps t , la transition du niveau E_i dans un groupe donné d'états finals centrés autour de E_f ; notons ΔE_f l'ensemble des niveaux de ce groupe. La probabilité de transition $P_{if}(t, \omega)$ est donnée par la somme :

$$P_{if}(t, \omega) = \sum_{j \in \Delta E_f} P_{ij}(t, \omega) \quad (15.2.13)$$

où la sommation est effectuée sur l'ensemble des niveaux j du groupe d'états finals.

b) Spectre continu

Passons maintenant à un spectre qu'on considère comme continu. L'énergie E devient une variable continue et le nombre de niveaux par unité d'énergie est caractérisé par la *densité des niveaux d'énergie* $D(E)$. Notons ΔE_f le domaine de variation de E pour le groupe d'états finals centrés autour de E_f . La somme (15.2.13) est alors

remplacée par une intégration et la probabilité $P_{ij}(t, \omega)$ doit être remplacée par la *densité de probabilité* $|\langle \varphi(E) | \psi(t) \rangle|^2$ où $\psi(t)$ est l'état du système au temps t . La relation (15.2.13) s'écrit alors sous forme d'une intégrale :

$$P_{if}(t, \omega) = \int_{E \in \Delta E_f} D(E) |\langle \varphi(E) | \psi(t) \rangle|^2 dE \quad (15.2.14)$$

La formule (15.2.11) nous donne l'expression de la densité de probabilité :

$$|\langle \varphi(E) | \psi(t) \rangle|^2$$

en remplaçant $|V_{ji}|^2$, dans (15.2.11), par une fonction continue de E , à savoir $|\langle \varphi(E) | V | \varphi_i \rangle|^2$.

c) Perturbation sinusoïdale

Nous avons vu que les probabilités de transition $P_{ij}(t, \omega)$ ont une valeur notable pour les niveaux E_j voisins de $E_i \pm \hbar \omega$. Considérons le cas où $E_f > E_i$; le niveau final est :

$$E_f = E_i + \hbar \omega \quad (15.2.15)$$

Posons $\omega_{Ei} = (E - E_i)/\hbar$; la formule (15.2.11) nous donne :

$$|\langle \varphi(E) | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{|\langle \varphi(E) | V | \varphi_i \rangle|^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\sin(\omega_{Ei} - \omega)t/2}{(\omega_{Ei} - \omega)/2} \right)^2 \quad (15.2.16)$$

En reportant (15.2.16) dans l'intégrale (15.2.14), ceci donne l'expression de $P_{if}(t)$. Pour des valeurs de t suffisamment grandes, on a $|\sin(xt)|/x \rightarrow \pi \delta(x)$, et, compte tenu de la formule générale $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$, on obtient :

$$P_{if}(t, \omega) = \frac{\pi t}{2\hbar} |\langle \varphi_f | V | \varphi_i \rangle|^2 D(E_f) \quad (15.2.17)$$

La probabilité de transition croît proportionnellement au temps t . En conséquence, la probabilité par unité de temps W_{if} peut être définie par :

$$W_{if} = \frac{dP_{if}(t, \omega)}{dt} \quad (15.2.18)$$

La formule (15.2.17) nous donne donc la probabilité de transition par unité de temps pour une perturbation sinusoïdale :

$$W_{if} = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \varphi_f | V | \varphi_i \rangle|^2 D(E_f) \quad (15.2.19)$$

avec $E_f = E_i + \hbar \omega$. Cette probabilité correspond à un processus d'absorption mais l'émission s'étudierait par un raisonnement analogue. Si les niveaux sont dégénérés et caractérisés par E et un ensemble d'autres paramètres, la formule (15.2.19) se conserve mais les indices i et f représentent alors l'ensemble des paramètres caractérisant les états initial et final.

d) Perturbation constante

Si la perturbation est constante, la probabilité de transition $P_{if}(t)$ devient, pour un spectre discret :

$$P_{if}(t) = \frac{|V_{ji}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{\sin \omega_{ji}t/2}{\omega_{ji}/2} \right)^2 \quad (15.2.20)$$

Considérée comme une fonction de $\omega_{ji} = (E_j - E_i)/\hbar$, la probabilité de transition $P_{if}(t)$ présente un maximum de résonance pour $\omega_{ji} = 0$. La courbe représentant cette fonction est analogue à celle décrite par la figure 15.1. Lorsque $\omega_{ji} = 0$, on a $E_j = E_i$ et, par suite, une perturbation constante ne peut induire de transition qu'entre des états dégénérés de même énergie.

Considérons donc à présent un spectre *dégénéré* dont les états sont caractérisés par le niveau d'énergie E et par d'autres paramètres que nous noterons dans leur ensemble par le symbole α . Un état donné sera noté $|E_j, \alpha_k\rangle$. Un raisonnement analogue à celui effectué pour la perturbation sinusoïdale conduit à l'expression suivante de la probabilité de transition par unité de temps et par unité d'intervalle de la variable α :

$$w_{if} = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle E_f = E_i, \alpha_f | V | E_i, \alpha_i \rangle|^2 D(E_f = E_i, \alpha_f) \quad (15.2.21)$$

où $|E_i, \alpha_i\rangle$ est l'état initial. L'expression (15.2.21) est appelée la *règle d'or de Fermi*. On retrouve le fait que le niveau E_f de l'état final est identique à celui de l'état initial E_i . La transition s'effectue entre des états différents spécifiés par α_f et α_i .

15.3 TRANSITIONS DIPOLAIRES ÉLECTRIQUES D'UN ATOME

15.3.1 Interaction d'un atome avec un champ électromagnétique

Bien que l'étude de l'interaction matière-rayonnement nécessite un traitement quantique du champ électromagnétique pour aboutir à des résultats pleinement satisfaisants, une interprétation classique de ce champ conduit à nombre de résultats corrects malgré une grande simplicité de procédure.

Considérons une onde électromagnétique caractérisée par son potentiel-vecteur $\vec{A}(\mathbf{r}, t)$ ainsi que par les vecteurs champ électrique $\vec{E}(\mathbf{r}, t)$ et magnétique $\vec{B}(\mathbf{r}, t)$.

a) Hamiltonien d'interaction

L'onde électromagnétique interagit avec chaque électron d'un atome soumis à cette onde. L'hamiltonien quantique d'un électron, de charge $q = -e_0$, perturbé par le champ s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m_e} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(R) - \frac{q}{m_e} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) \quad (15.3.1)$$

Compte tenu de la relation (10.2.5), l'expression (15.3.1) est identique à celle de l'hamiltonien qui figure dans l'équation (10.4.9) relative à un électron plongé dans un champ extérieur. L'hamiltonien de l'électron non perturbé s'écrit :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(R) \quad (15.3.2)$$

Le développement de (15.3.1) va nous donner l'hamiltonien de la perturbation $W = H - H_0$. Le terme $q^2 \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t)/2m_e$ qui figure dans ce développement peut être négligé si l'onde électromagnétique est celle engendrée par une source lumineuse dont les intensités sont relativement faibles par rapport au terme proportionnel à \mathbf{A} . L'hamiltonien de perturbation s'écrit alors :

$$W(t) = -\frac{q}{2m_e} [\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) + \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \cdot \mathbf{P}] - \frac{q}{m_e} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) \quad (15.3.3)$$

b) Importance relative des termes de perturbation

Les deux termes qui figurent dans (15.3.3) sont d'importance très inégale. Notons ces termes :

$$W_1(t) = -\frac{q}{2m_e} [\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) + \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \cdot \mathbf{P}] ; W_2(t) = -\frac{q}{m_e} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) \quad (15.3.4)$$

Le rapport $W_1(t)/W_2(t)$ est de l'ordre de λ/a_0 où λ est une longueur d'onde optique, par exemple 500 nm, et a_0 est le rayon de Bohr, soit 0,05 nm. L'importance de W_1 est donc d'environ 10 000 fois supérieure à celle de W_2 .

15.3.2 Hamiltonien dipolaire électrique

L'hamiltonien $W_1(t)$ représente l'énergie résultant de l'action du champ électrique $\vec{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t)$ de l'onde électromagnétique sur les charges électriques que constituent les électrons de l'atome. Cette énergie peut être calculée classiquement en considérant les électrons, situés à une distance r_j du noyau, qui forment, avec la charge du noyau, un dipôle dont le vecteur moment dipolaire est donné par :

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_j q_j \mathbf{r}_j \quad (15.3.5)$$

La dimension de l'atome, de l'ordre du rayon de Bohr, étant environ 10 000 fois plus petite que celle de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique, le champ $\vec{\mathcal{E}}(\mathbf{r}, t)$ est pratiquement indépendant de \mathbf{r} au niveau de l'atome et son action est celle du champ $\vec{\mathcal{E}}(\mathbf{r} = 0, t)$. L'énergie d'interaction est alors donnée par :

$$H^{(1)}(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(0, t) \quad (15.3.6)$$

On démontre que les expressions de l'énergie de perturbation $W_1(t)$, donnée par (15.3.4), et $H^{(1)}(t)$ sont équivalentes, en considérant évidemment une même approximation pour le potentiel vecteur en $\mathbf{r} = 0$ et si l'on choisit convenablement une jauge dont l'arbitraire ne modifie pas le contenu physique de la mécanique quantique.

L'hamiltonien $H^{(1)}(t)$ est appelé *l'hamiltonien dipolaire électrique*. Par suite de la valeur importante de $H^{(1)}(t)$, par rapport à W_2 , la plupart des raies optiques émises par les atomes correspondent à des transitions dipolaires électriques et nous nous limiterons à l'étude de celles-ci.

► **Décomposition du moment dipolaire**

Notons μ_x, μ_y, μ_z , les composantes du vecteur $\boldsymbol{\mu}$ sur une base orthonormée $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$. En coordonnées sphériques r, θ, φ , on a :

$$\mu_x = \mu \sin \theta \cos \varphi \quad ; \quad \mu_y = \mu \sin \theta \sin \varphi \quad ; \quad \mu_z = \mu \cos \theta \quad (15.3.7)$$

avec $\mu = \|\boldsymbol{\mu}\|$. Introduisons la base suivante :

$$\mathbf{e}'_1 = \mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2 \quad ; \quad \mathbf{e}'_2 = \mathbf{e}_1 - i\mathbf{e}_2 \quad ; \quad \mathbf{e}'_3 = \mathbf{e}_3 \quad (15.3.8)$$

Le moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}$ s'écrit alors sur cette nouvelle base :

$$\boldsymbol{\mu} = \mu \left(\frac{\sin \theta}{2} e^{-i\varphi} \mathbf{e}'_1 + \frac{\sin \theta}{2} e^{i\varphi} \mathbf{e}'_2 + \cos \theta \mathbf{e}'_3 \right) = \mu^- \mathbf{e}'_1 + \mu^+ \mathbf{e}'_2 + \mu_z \mathbf{e}'_3 \quad (15.3.9)$$

Les composantes μ^- et μ^+ sont les composantes « circulaires » du moment dipolaire dans le plan xOy ; la composante μ_z est la composante rectiligne dans la direction Oz .

15.3.3 Règles de sélection

a) *Définition*

De manière générale, déterminer une *règle de sélection* c'est avoir un critère permettant de savoir si un élément matriciel d'un opérateur peut être différent de zéro.

Nous avons vu que la probabilité de transition d'un système sous l'action d'une perturbation sinusoïdale est donnée par (15.2.11) dans laquelle apparaît le terme :

$$V_{ji} = \langle \varphi_j | V | \varphi_i \rangle \quad (15.3.11)$$

Pour que cette transition soit possible, il faut que la probabilité de transition $P_{ij}(t, \omega)$ soit non nulle et donc que V_{ij} soit différent de zéro. Nous allons déterminer les conditions pour qu'il en soit ainsi, c'est-à-dire chercher les règles de sélection des transitions.

b) *Transitions dipolaires électriques*

Pour simplifier, nous allons considéré un atome d'hydrogène mais les règles de sélection ainsi obtenues se généralisent à d'autres atomes. Une onde électromagnétique, polarisée linéairement, a pour expression en $\mathbf{r} = 0$:

$$\vec{\mathcal{E}}(0, t) = (\mathcal{E}_x \mathbf{e}_1 + \mathcal{E}_y \mathbf{e}_2 + \mathcal{E}_z \mathbf{e}_3) \sin \omega t \quad (15.3.12)$$

L'hamiltonien de perturbation $H^{(1)}(t)$, donné par (15.3.6), est égal à :

$$H^{(1)}(t) = -(\mu_x \mathcal{E}_x + \mu_y \mathcal{E}_y + \mu_z \mathcal{E}_z) \sin \omega t \quad (15.3.13)$$

Les éléments matriciels V_{ji} , donnés par (15.3.11), sont obtenus en prenant :

$$V = -(\mu_x \mathcal{E}_x + \mu_y \mathcal{E}_y + \mu_z \mathcal{E}_z).$$

Pour obtenir la probabilité de transition $P_{ij}(t, \omega)$, il faut donc calculer les éléments matriciels :

$$V_{ji}^{(1)} = \langle \varphi_j | -(\mu_x \mathcal{E}_x + \mu_y \mathcal{E}_y + \mu_z \mathcal{E}_z) | \varphi_i \rangle \quad (15.3.14)$$

où $V_{ji}^{(1)}$ est relatif seulement à la perturbation W_1 . Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène sont de la forme :

$$\psi_{nlm m_s} = R_{nl}(r) P_l^m(\theta) e^{im\varphi} \chi(m_s) \quad (15.3.15)$$

Le calcul des éléments matriciels $V_{ji}^{(1)}$ est effectué en utilisant les fonctions d'onde (15.3.15) ainsi que les combinaisons linéaires des composantes μ_x , μ_y , μ_z donnant μ^- , μ^+ et μ_z . Les termes à calculer sont donc de la forme suivante, pour $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y$:

$$\langle n' l' m' m'_s | \mu^\pm | n l m m_s \rangle \quad ; \quad \langle n' l' m' m'_s | \mu_z | n l m m_s \rangle \quad (15.3.16)$$

L'expression (15.3.15) des fonctions d'onde montre que les intégrales représentées par (15.3.16) peuvent être calculées sous forme du produit de trois intégrales portant chacune sur une seule variable r , θ ou φ . Pour les intégrales portant sur les variables θ et φ , on a, compte tenu de (15.3.9) :

$$\langle l' m' | \mu^\pm | l m \rangle = \frac{\mu}{2} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m'}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \sin \theta d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} e^{-i(m'-m \mp 1)\varphi} d\varphi \quad (15.3.17)$$

L'intégrale portant sur la variable φ est différente de zéro si :

$$m' = m \pm 1, \text{ soit : } \Delta m = m' - m = \pm 1 \quad (15.3.18)$$

Le signe + est associé à μ^+ et le signe - à μ^- . L'intégrale portant sur la variable θ se calcule en tenant compte des relations de récurrence entre les polynômes de Legendre $P_l^m(\cos \theta)$ ainsi que de leurs relations d'orthogonalité. Les seules intégrales non nulles sont obtenues pour :

$$l' = l \pm 1, \text{ soit : } \Delta l = l' - l = \pm 1 \quad (15.3.19)$$

Pour la composante μ_z , l'intégrale $\langle l' m' | \mu_z | l m \rangle$ est un produit analogue à (15.3.17). L'intégrale portant sur la variable φ est différente de zéro si $m' = m$, soit :

$$\Delta m = m' - m = 0 \quad (15.3.20)$$

L'intégrale portant sur la variable θ est non nulle si : $\Delta l = \pm 1$.

Les éléments matriciels (15.3.16) comportent également une intégration par rapport à la variable r . Ces intégrales ne sont jamais nulles, quelles que soient les valeurs n et n' . Il n'y a donc pas de limitation sur les variations Δn du nombre quantique principal.

Enfin, puisqu'il n'y a pas d'opérateur agissant sur les variables de spin dans l'expression du moment dipolaire, le terme contenant le spin n'est différent de zéro que si $m'_s = m_s$.

En regroupant les résultats précédents, on obtient les règles de sélection suivantes pour une *transition dipolaire électrique* :

$$\Delta n = \pm k \quad ; \quad \Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_s = 0 \quad (15.3.21)$$

où k est un entier non nul. Comme la parité d'un état $|nlmm_s\rangle$ est égale à $(-1)^l$, la règle $\Delta l = \pm 1$ montre que les états initial et final ont des parités différentes. Lorsque les transitions ne vérifient pas les règles de sélection (15.3.21), ce sont des transitions dipolaires électriques *interdites*.

c) Règles de sélection avec couplage spin-orbite

Si l'on prend en compte le couplage spin-orbite, les états stationnaires de l'atome d'hydrogène sont caractérisés par les nombres quantiques l, s, j, m_j . Les éléments matriciels de l'opérateur $H^{(1)}(t)$, donnés par (15.3.13), s'obtiennent en utilisant la base $\{|lsm_j\rangle\}$. Le développement de ces vecteurs de base sur les kets $|lm\rangle \otimes |sm_s\rangle$ permet, en utilisant les règles de sélection (15.3.21), d'obtenir celles relatives aux états de structure fine, soit :

$$\Delta n = \pm k \quad ; \quad \Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta j = 0 \quad ; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (15.3.22)$$

Remarques : Lorsqu'un élément matriciel $V_{ji}^{(1)}$ est nul, il faut utiliser les termes suivants qui figurent dans l'hamiltonien de perturbation $W(t)$, donné par (15.3.3). On peut alors obtenir éventuellement des transitions dipolaires magnétiques ainsi que des transitions quadrupolaires électriques dont les intensités sont très inférieures aux transitions dipolaires électriques. Certaines transitions peuvent cependant être complètement interdites, l'élément matriciel $\langle \varphi_j | W | \varphi_i \rangle$ étant nul. C'est le cas, par exemple, lorsque les états $|\varphi_j\rangle$ et $|\varphi_i\rangle$ ont tous deux un moment cinétique nul.

Remarquons également que les règles de sélection (15.3.21) et (15.3.22) se généralisent aux atomes à plusieurs électrons, les fonctions d'onde des atomes pouvant s'obtenir comme produit des états monoélectroniques.

Enfin, si nous avons considéré comme perturbation une onde non polarisée et isotrope, il eut fallu faire la moyenne sur toutes les directions de l'espace pour obtenir une valeur moyenne de la probabilité de transition mais le calcul montre que les règles de sélection précédentes restent valables.

15.4 MASERS ET LASERS

15.4.1 Maser à ammoniac

Le terme *maser* est le sigle de *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, c'est-à-dire amplification de micro-ondes par émission induite de rayonnement.

Le premier maser à ammoniac a été réalisé par Charles Townes en 1954 ; il reçut le prix Nobel de physique pour cette réalisation en 1964. Si le maser à ammoniac n'est pratiquement plus employé, il reste d'un intérêt historique évident. De plus, il permet de comprendre simplement le principe fondamental de tous les masers et lasers, et c'est la raison pour laquelle nous rappelons les grandes lignes de cette première technique. Au cours de l'exercice 15.3 on calculera certaines caractéristiques de ce maser.

a) Molécule d'ammoniac

Rappelons que la molécule d'ammoniac, NH_3 , a la forme d'une pyramide à base triangulaire ainsi que le montre la figure 1.5 (exercice 1.2). L'atome d'azote peut passer de part et d'autre du plan dans lequel sont situés les trois atomes d'hydrogène, la molécule effectuant ainsi un « retournement » sur elle-même. Les niveaux d'énergie de retournement de cette molécule ainsi que les états correspondants ont été étudiés au cours de l'exercice 1.2.

On obtient une série de niveaux d'énergie qui se groupent par deux, notés E_A et E_S , correspondant respectivement à un état $\varphi_A(x)$, appelé état antisymétrique, et $\varphi_S(x)$, état symétrique. La figure 15.2 montre qu'on a, pour tous les niveaux, $E_A > E_S$. À température ambiante, la probabilité de trouver la molécule dans un état d'énergie supérieure aux deux premiers niveaux, est très faible. Nous considérerons par la suite uniquement ces deux niveaux les plus bas que nous noterons E_A et E_S .

La molécule d'ammoniac possède un moment dipolaire électrique porté par l'axe de symétrie de la molécule, et qui change de sens lors du retournement de la molécule.

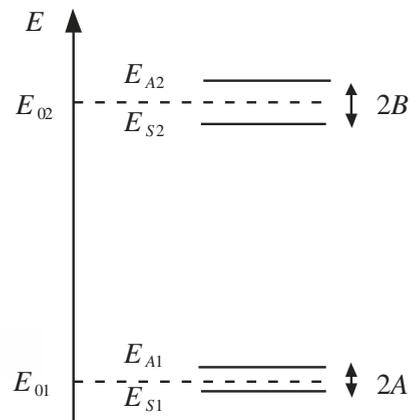


Figure 15.2

b) Principe du maser à ammoniac

La technique du maser à ammoniac consiste à former un jet de molécules d'ammoniac, celles-ci se trouvant dans un état $|\varphi_A\rangle$ ou $|\varphi_S\rangle$. Les molécules du jet traversent un champ électrique intense et inhomogène \vec{E} , et sont défléchies différemment selon

leur niveau d'énergie (figure 15.3). On obtient ainsi un faisceau de molécules qui sont toutes dans un état de niveau supérieur $|\varphi_A\rangle$.

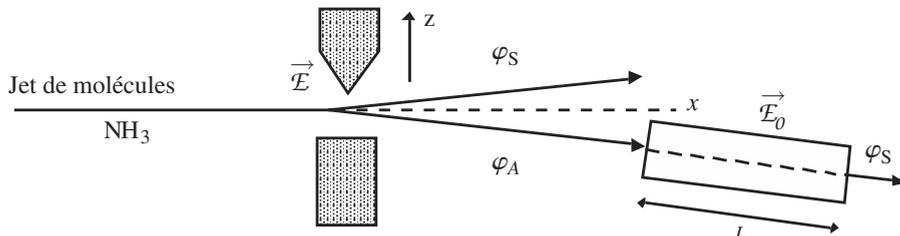


Figure 15.3

Cette opération, qui consiste à faire en sorte qu'un nombre important d'atomes ou de molécules d'un système se trouvent dans un même état d'énergie supérieure par rapport à un autre niveau de référence, est appelée *inversion de population*.

Le faisceau de molécules dans l'état $|\varphi_A\rangle$ passe ensuite dans une cavité haute fréquence où un champ électrique oscillant \vec{E}_0 , ajusté à la fréquence convenable : $\nu = (E_{A1} - E_{S1})/h = 2A/h$, va faire passer les molécules de l'état $|\varphi_A\rangle$ à l'état d'énergie inférieure $|\varphi_S\rangle$ en émettant un rayonnement électromagnétique de fréquence ν .

Le passage de l'état $|\varphi_A\rangle$ à l'état $|\varphi_S\rangle$ de toutes les molécules s'effectue durant un laps de temps très court grâce au champ électrique \vec{E}_0 qui « stimule » cette transition. On dit que le rayonnement émis est une *émission stimulée* ou encore une *émission induite*.

Si les molécules à l'état $|\varphi_A\rangle$ avaient été stockées librement dans une enceinte fermée et laissées à elles-mêmes, le passage à l'état $|\varphi_S\rangle$ de certaines molécules aurait lieu spontanément avec émission d'un rayonnement de fréquence ν , c'est l'*émission spontanée*, mais le nombre de transitions par unité de temps serait bien inférieur à celui de l'émission stimulée. La technique d'émission induite permet donc d'obtenir un rayonnement intense durant un temps très bref.

15.4.2 Inversion de population

Partant de cette expérience sur le maser à ammoniac, C. Townes et A. Schawlow prévirent la possibilité d'amplifier des ondes lumineuses et de réaliser des *lasers* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

Les deux principales étapes du maser à ammoniac, inversion de population et émission stimulée, se retrouvent dans tous les lasers. Cependant l'inversion de population des atomes ou des molécules d'un gaz ou d'un solide est réalisée pour les lasers par des techniques très différentes de celle du maser à ammoniac.

a) Exemple d'inversion de population

À titre d'exemple, considérons la vapeur de sodium à une température de l'ordre de 350 K. Sous l'action d'un champ magnétique, l'état fondamental $S_{1/2}$ de l'atome de sodium comporte deux niveaux d'énergie bien séparés correspondant à deux états magnétiques, ou états Zeeman (voir chapitre 17), caractérisés par $m_j = 1/2$ et $m_j = -1/2$. Ces deux états possèdent sensiblement la même population : 50 % des atomes se trouvent dans l'un des états Zeeman, et 50 % dans l'autre. Le premier état excité $P_{1/2}$ comporte également deux niveaux $m'_j = 1/2$ et $m'_j = -1/2$.

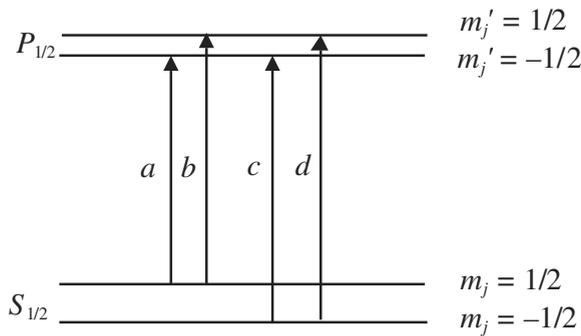


Figure 15.4

La raie D_1 du sodium correspondant aux transitions entre les états $S_{1/2}$ et $P_{1/2}$ comporte quatre composantes Zeeman qu'on désigne par les lettres a , b , c et d (figure 15.4). Les deux composantes b et c sont polarisées rectilignement tandis que les composantes a et d sont polarisées circulairement, dans des sens opposés.

On peut utiliser ces différences de polarisation pour créer une inversion de population dans la vapeur de sodium, c'est-à-dire modifier le nombre d'atomes qui se trouvent dans un état Zeeman donné. On va faire passer, par exemple, des atomes de l'état $m_j = -1/2$ à l'état $m_j = 1/2$.

Pour cela, on ne laisse passer dans la lumière excitatrice, à l'aide d'un polariseur, que la composante d de la raie D_1 émise par une lampe au sodium. Seuls les atomes qui se trouvent à l'état fondamental $m_j = -1/2$ peuvent absorber cette radiation, et sont portés à l'état excité $m'_j = 1/2$. On peuple ainsi l'état $P_{1/2}$, $m'_j = 1/2$, à l'exclusion de l'état $m'_j = -1/2$, obtenant une inversion de population au détriment de l'état $S_{1/2}$, $m_j = -1/2$.

Cependant même avec une illumination intense et permanente, on ne peut mettre tous les atomes de la vapeur de sodium dans un état $m_j = 1/2$ car le processus d'inversion de population est contrarié par un processus spontané de *relaxation* qui tend à ramener les populations des deux états Zeeman à leurs valeurs d'équilibre thermique.

Cette technique d'inversion de population est un exemple de *pompage optique* ainsi appelé par analogie avec le pompage d'une masse d'eau qui augmente son énergie potentielle en l'élevant au-dessus de son niveau primitif. Le principe du pompage optique a été indiqué dès 1949 par Alfred Kastler, prix Nobel de physique en 1966.

La *résonance magnétique*, étudiée au cours du chapitre 17, est un autre exemple de pompage optique permettant de changer la répartition des états atomiques d'une population par application à un échantillon de matière d'un champ magnétique de haute fréquence.

b) Laser à trois niveaux

Il peut être intéressant de stocker des états excités sur un niveau intermédiaire entre l'état supérieur excité par le pompage optique et le niveau inférieur d'origine. C'est le cas des lasers à trois ou quatre niveaux.

Un exemple à trois niveaux est celui du laser à cristal d'alumine contenant des ions chrome (rubis rose). En absorbant une lumière verte, les ions du cristal qui se trouvent dans l'état fondamental E_0 passent à l'un des états E_1 d'un ensemble de niveaux excités très voisins (figure 15.5).

Par suite de chocs non radiatifs, l'état excité E_1 cède une part de son énergie à un niveau intermédiaire E_2 dont les probabilités de transition spontanée $E_2 - E_0$ sont bien inférieures à celles d'une transition $E_1 - E_0$. L'état intermédiaire E_2 permet ainsi de réaliser un stockage d'énergie provenant de cette inversion de population, l'émission stimulée ayant lieu ensuite entre les niveaux E_2 et E_0 .

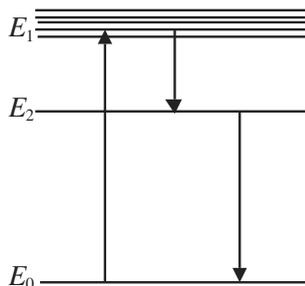


Figure 15.5

15.4.3 Émission stimulée

Dans le cas du maser à ammoniac, c'est un photon du champ électrique qui stimule le passage de l'état $|\varphi_A\rangle$ à l'état $|\varphi_S\rangle$ à l'intérieur de la cavité hyperfréquence.

Pour les lasers, ce sont également des photons qui vont induire le passage de l'état excité E d'un atome à son état antérieur E_0 . La fréquence ν du photon inducteur qui va stimuler le passage de E à E_0 doit être telle que $\nu = (E - E_0)/h$. La désexcitation de l'atome engendre alors l'émission d'un photon induit qui présente les propriétés remarquables d'être en phase avec le photon inducteur, et d'être émis dans la même direction et le même sens que ce dernier. L'émission induite ne se distingue donc pas du photon inducteur, et constitue ainsi une amplification du rayonnement inducteur.

Pour obtenir un effet d'amplification important, il faut que les photons rencontrent un grand nombre d'atomes excités, et, par conséquent, que le parcours des photons dans le milieu où a été effectuée l'inversion de population soit assez long. Ceci est obtenu grâce à des réflexions successives sur deux miroirs parallèles, ou par d'autres dispositifs analogues. L'un des miroirs est parfaitement réfléchissant alors que l'autre

est légèrement transparent pour laisser passer le rayonnement induit. Ce dispositif est appelé, par analogie avec la cavité hyperfréquence des masers, la « cavité » du laser.

Par suite des difficultés de fonctionnement avec des miroirs plans, la majorité des cavités lasers utilisent des miroirs sphériques donnant différentes ondes de type gaussien.

15.4.4 Applications des lasers et masers

L'intérêt des lasers réside dans le fait que leur rayonnement est constitué de vibrations synchrones pendant un temps très long par rapport à leur période. D'autre part, le faisceau est très directionnel, et l'énergie émise est concentrée durant un temps très bref. De très nombreux types de lasers ont été créés et répondent à des utilisations spécifiques dont on cite certains exemples parmi les plus classiques.

Les techniques utilisant des faisceaux lasers très fins et de faibles puissances sont devenues banales : imprimantes utilisant des diodes lasers d'une fraction de watt, lecteurs de CD et DVD d'environ un milliwatt, lecteurs de codes barres, etc.

Pour des puissances plus importantes, de l'ordre du kilowatt, la localisation de l'énergie pendant une durée très courte permet d'effectuer des découpes et des soudures intéressant des industries très diverses.

Dans certaines disciplines médicales, les lasers sont devenus d'un usage courant. C'est le cas, par exemple, des photocoagulateurs utilisés en cas de décollement ou de déchirement de la rétine, et permettant de souder la rétine lésée à la choroïde. Un scalpel formé d'un faisceau laser d'un diamètre de quelques dizaine de microns est utilisé en microchirurgie où sa manipulation est effectuée sous microscope.

Différentes techniques de mesure font appel soit à la cohérence spatiale des lasers, soit à leur cohérence temporelle. Ainsi la finesse du faisceau émis permet une très grande portée mais également une excellente définition du point d'impact. La mesure de la position des satellites artificiels se fait en envoyant un faisceau laser qui est réfléchi par un cataphote fixé sur le satellite ; du temps séparant le départ du faisceau et le retour du rayonnement réfléchi, on déduit la distance mesurée avec une précision de l'ordre de 0,1 m sur des distances allant jusqu'à 3 000 km.

La cohérence temporelle des faisceaux lasers est mise à profit en interférométrie et en spectroscopie. La mesure de la vitesse de la lumière à l'aide d'un laser néon-hélium a été obtenue avec une précision supérieure à un mètre par seconde.

En ce qui concerne les applications des masers, outre leur fonctionnement en amplificateurs, ils peuvent être utilisés en oscillateurs hyperfréquences doués d'une très grande pureté spectrale. Dans ce dernier cas, les masers entretiennent leurs auto-oscillations grâce au champ électromagnétique créé par l'émission induite, cette rétroaction s'effectuant dans une cavité résonante à faible perte. Ainsi que nous le signalons au cours du chapitre 16, le maser à hydrogène a permis de réaliser une horloge atomique qui présente la meilleure stabilité de fréquence à court et moyen terme.

EXERCICES

Exercice 15.1. Perturbation d'un état stationnaire

Un système est soumis à une perturbation $V^{(1)}$, faible et indépendante du temps, durant un temps Δt . On suppose que le système reste dans un certain état stationnaire $|\psi_k^0(t)\rangle$ durant le temps Δt .

1. Écrire les valeurs des coefficients $c_n(t)$ et de $dc_n(t)/dt$ figurant dans le développement (15.1.8). En déduire l'expression de l'équation (15.1.12) dans le cas présent.
2. Résoudre l'équation précédente et déterminer le vecteur d'état du système durant la perturbation.

Solution.

1. Puisque durant le temps Δt le système reste dans l'état stationnaire $|\psi_k^0(t)\rangle$, les coefficients du développement (15.1.8) sont :

$$c_n(t) = 0, \quad dc_n(t)/dt = 0, \quad \text{pour } n \neq k \quad ; \quad c_k(t) = 1 \quad (1)$$

Compte tenu de (1), l'équation générale (15.1.12) se réduit à :

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = c_k(t) \langle \psi_k^0 | V^{(1)} | \psi_k^0 \rangle \quad (2)$$

2. La solution de l'équation différentielle (2), avec la condition initiale $c_k(t=0) = 1$, est :

$$c_k(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \langle \psi_k^0 | V^{(1)} | \psi_k^0 \rangle t\right) \quad ; \quad 0 \leq t \leq \Delta t \quad (3)$$

L'état $|\psi_k^0(t)\rangle$ étant un état stationnaire s'écrit :

$$|\psi_k^0(t)\rangle = |\psi_k^0\rangle \exp(-iE_k^0 t/\hbar) \quad (4)$$

Le vecteur d'état du système, durant la perturbation, devient :

$$|\psi_k(t)\rangle = c_k(t) |\psi_k^0(t)\rangle = |\psi_k^0\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_k^0 + \langle \psi_k^0 | V^{(1)} | \psi_k^0 \rangle) t\right) \quad (5)$$

On remarque que l'argument de l'exponentielle contient le terme $(E_k^0 + \langle \psi_k^0 | V^{(1)} | \psi_k^0 \rangle)$ qui est l'énergie au premier ordre donnée par la théorie des perturbations stationnaires. L'expression de $|\psi_k(t)\rangle$ est celle d'un état stationnaire classique. C'est un résultat naturel puisqu'on a précisément supposé que le système reste dans un état stationnaire.

Exercice 15.2. Transition entre deux états stationnaires

On étudie une transition entre deux états stationnaires $|\psi_n^0\rangle \rightarrow |\psi_m^0\rangle$. On suppose que l'hamiltonien de perturbation reste indépendant du temps durant toute la durée Δt de la perturbation. De plus, Δt est petit devant la durée de vie du niveau $|\psi_n^0\rangle$. Dans ces conditions, le système étant dans l'état $|\psi_n^0\rangle$ au temps $t = 0$ y reste pendant toute la durée Δt .

1. Déterminer, dans ce cas, l'expression de l'équation générale (15.1.12).
2. Calculer le coefficient $c_m(t)$.

Solution.

1. Durant l'intervalle de temps Δt , on a :

$$c_n(t) = 1 \quad ; \quad c_{m \neq n}(t) = 0 \quad (1)$$

Compte tenu de (1), l'équation (15.1.12) se réduit à :

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = c_n(t) \exp(i\omega_{m,n}^0 t) \langle \psi_m^0 | V^{(1)} | \psi_n^0 \rangle \quad (2)$$

avec $\omega_{m,n}^0 = (E_m^0 - E_n^0)/\hbar$.

2. Puisque $V^{(1)}$ est indépendant du temps et qu'on a la condition initiale $c_m(t=0) = 0$, la solution de l'équation (2) est :

$$c_m(t) = \frac{1 - \exp\left(\frac{i}{\hbar} (E_m^0 - E_n^0) t\right)}{E_m^0 - E_n^0} \langle \psi_m^0 | V^{(1)} | \psi_n^0 \rangle \quad (3)$$

Une telle expression peut être utilisée pour calculer la probabilité de transition entre les états $|\psi_n^0\rangle$ et $|\psi_m^0\rangle$ lorsque la durée Δt de la perturbation est petite devant la durée de vie du niveau $|\psi_n^0\rangle$.

Exercice 15.3. Maser à ammoniac

La figure 15.2 montre les niveaux d'énergie de retournement de la molécule d'ammoniac illustrée par la figure 1.5. À température ambiante, la probabilité de trouver la molécule dans un état d'énergie supérieure aux deux premiers niveaux est très faible. Nous considérerons donc par la suite uniquement les deux niveaux les plus bas que nous noterons E_A et E_S .

Nous allons traiter la molécule comme un système à deux états, $|\varphi_A\rangle$ et $|\varphi_S\rangle$, qui forment une base d'un espace vectoriel \mathcal{E}_2 de dimension deux. Un état quelconque de la molécule s'écrit :

$$|\psi\rangle = \lambda|\varphi_A\rangle + \mu|\varphi_S\rangle \quad (1)$$

On peut écrire sous forme matricielle :

$$|\psi\rangle = [|\varphi_A\rangle \quad |\varphi_S\rangle] \begin{bmatrix} \lambda \\ \mu \end{bmatrix} \quad (2)$$

La base étant fixée, on peut écrire le vecteur $|\psi\rangle$ sous forme d'une matrice colonne classique dans laquelle figurent seulement les composantes du vecteur. On pose ainsi :

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} \lambda \\ \mu \end{bmatrix} \quad (3)$$

A. Molécule d'ammoniac à l'état libre

1. Écrire l'expression de la matrice de l'opérateur hamiltonien H de la molécule d'ammoniac dans cette base. On utilisera, selon la figure 15.2, les expressions :

$$E_A = E_0 + A \quad \text{et} \quad E_S = E_0 - A.$$

2. Déterminer l'expression du vecteur dépendant du temps $|\psi(t)\rangle$. On pose : $2A = \hbar \omega$.

3. Les combinaisons linéaires suivantes :

$$|\psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_S\rangle - |\varphi_A\rangle) \quad ; \quad |\psi_H\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_S\rangle + |\varphi_A\rangle) \quad (4)$$

correspondent à des états dont les probabilités de présence sont presque entièrement situées dans la région $x \leq 0$ pour $|\psi_B\rangle$ et dans la région $x \geq 0$ pour $|\psi_H\rangle$ (figure 1.6). Écrire les vecteurs $|\psi_B\rangle$ et $|\psi_H\rangle$ sous forme de vecteurs colonnes. Déterminer une matrice X dont les états $|\psi_B\rangle$ et $|\psi_H\rangle$ sont des vecteurs propres correspondants respectivement aux valeurs propres -1 et $+1$. Interpréter l'opérateur X .

B. Molécule d'ammoniac dans un champ électrique statique

La molécule possède un moment dipolaire μ porté par l'axe de symétrie de la molécule et qui change de sens lors du retournement de la molécule. En conséquence, l'observable M associée au moment dipolaire électrique doit être analogue à l'opérateur X défini par la matrice X . Nous poserons :

$$M = \mu X = \begin{bmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{bmatrix} \quad (5)$$

1. On applique un champ électrique statique $\vec{\mathcal{E}}$ parallèle à l'axe Ox de la molécule. Déterminer la matrice de l'énergie potentielle d'interaction W entre le champ et la molécule.

2. Écrire la matrice de l'opérateur hamiltonien total H de la molécule plongée dans le champ $\vec{\mathcal{E}}$. Déterminer les vecteurs et valeurs propres de H .

3. Déterminer le développement au second ordre des valeurs propres de H lorsque le champ $\vec{\mathcal{E}}$ est faible. Que deviennent les états de la molécule en champ faible ?

C. Principe du maser à ammoniac

Considérons un jet de molécules d'ammoniac selon un axe Ox et faisons passer ce jet dans un champ électrique à fort gradient le long de l'axe Oz (figure 15.3). Les molécules qui sont dans les états $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ sont soumises respectivement à une force :

$$F_+ = -\frac{dE_+}{dz} = -\frac{\mu^2}{2A} \frac{d\mathcal{E}^2}{dz} \quad ; \quad F_- = -\frac{dE_-}{dz} = -F_+ \quad (6)$$

Les forces étant de signe opposé, le jet moléculaire est scindé en deux faisceaux à la sortie du champ, l'un ne contenant que des molécules dans l'état $|\psi_+\rangle \propto |\varphi_A\rangle$, l'autre dans l'état $|\psi_-\rangle \propto |\varphi_S\rangle$.

Le principe du maser va consister à obliger les molécules qui sont dans l'état supérieur $|\varphi_A\rangle$ à restituer leur énergie $2A$ en retombant dans l'état voisin inférieur $|\varphi_S\rangle$.

1. Pour cela, on soumet le faisceau de molécules dans l'état $|\varphi_A\rangle$ à un champ électrique oscillant $\vec{\mathcal{E}}_0$ de pulsation ω_0 , dans une cavité haute fréquence (figure 15.3) :

$$\vec{\mathcal{E}}_0 = \mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t \mathbf{u} \quad (7)$$

Les molécules ont leur moment dipolaire parallèle à $\vec{\mathcal{E}}_0$. Écrire l'hamiltonien dépendant du temps pour les molécules soumises au champ $\vec{\mathcal{E}}_0$.

2. L'état d'une molécule en fonction du temps est de la forme :

$$|\psi(t)\rangle = \alpha(t)|\varphi_A\rangle + \beta(t)|\varphi_S\rangle \quad (8)$$

Déterminer le système différentiel linéaire couplé du premier ordre que vérifient $\alpha(t)$ et $\beta(t)$.

3. On pose : $\omega \hbar = 2A$, $\omega_1 = \mu \mathcal{E}_0 / \hbar$. On effectue le changement de fonctions :

$$a(t) = \exp[i(E_0 + A)t/\hbar] \alpha \quad ; \quad b(t) = \exp[i(E_0 - A)t/\hbar] \beta \quad (9)$$

En négligeant dans le système différentiel les termes en $\exp[-i(\omega_0 + \omega)t]$ et $\exp[i(\omega_0 + \omega)t]$, déterminer les solutions $a(t)$ et $b(t)$.

4. La probabilité pour une molécule de se trouver dans l'état φ_S est égale à $|\beta(t)|^2$. La probabilité de transition, notée $P_{A \rightarrow S}(t)$, pour qu'après un temps t , les molécules dans l'état φ_A soient passées dans l'état φ_S , est donnée par :

$$P_{A \rightarrow S}(t) = |\beta(t)|^2 \simeq |b(t)|^2 \quad (10)$$

où $b(t)$ est la solution approximée. Calculer $P_{A \rightarrow S}(t)$ et montrer que cette quantité passe par un maximum pour une valeur de ω_0 qu'on déterminera.

5. Soit v la vitesse des molécules d'ammoniac. Déterminer la longueur L de la cavité à haute fréquence dans laquelle s'effectue cette transition de sorte que toutes les molécules se soient vidées de leur énergie $2A$.

6. Calculer la fréquence de résonance sachant qu'on a :

$$E_A - E_S = 9,42 \times 10^{-5} \text{ eV} \quad (11)$$

Solution.

A.1. L'opérateur hamiltonien H est tel que : $H\psi = E\psi$, soit sous forme matricielle :

$$\mathbf{H} \begin{bmatrix} \varphi_A \\ \varphi_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_A \varphi_A \\ E_S \varphi_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (E_0 + A) \varphi_A \\ (E_0 - A) \varphi_S \end{bmatrix} \quad (12)$$

La matrice \mathbf{H} a donc pour expression :

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_0 + A & 0 \\ 0 & E_0 - A \end{bmatrix} \quad (13)$$

2. L'équation de Schrödinger dépendant du temps s'écrit pour chacune des composantes :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t) = E\varphi(x, t) \quad (14)$$

avec $E = E_0 \pm A$, d'où les fonctions d'onde stationnaires dépendant du temps :

$$\varphi_A(x, t) = \exp(-iE_0t/\hbar) \exp(-i\omega t/2) \varphi_A(x) \quad (15)$$

$$\varphi_S(x, t) = \exp(-iE_0t/\hbar) \exp(i\omega t/2) \varphi_S(x) \quad (16)$$

Selon la notation adoptée, figurant dans (3), le vecteur $|\psi(t)\rangle$ s'écrit sous la forme :

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-iE_0t/\hbar) \begin{bmatrix} \lambda e^{-i\omega t/2} \\ \mu e^{i\omega t/2} \end{bmatrix} \quad (17)$$

3. Les vecteurs $|\psi_B\rangle$ et $|\psi_H\rangle$ s'écrivent :

$$|\psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} ; \quad |\psi_H\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (18)$$

La matrice X cherchée ayant pour valeurs propres -1 et $+1$ et pour vecteurs propres respectifs $|\psi_B\rangle$ et $|\psi_H\rangle$ on a :

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} ; \quad \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (19)$$

d'où : $a = d = 0$; $b = c = 1$. On obtient ainsi la matrice cherchée :

$$X = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (20)$$

Les valeurs propres de l'observable X permettent de déterminer la position de la molécule par rapport à l'origine, cette dernière étant située au centre de l'atome d'azote. Si le résultat d'une mesure des valeurs propres de X est -1 , la molécule est dans l'état $|\psi_B\rangle$ et les atomes d'hydrogène sont situés dans la région $x \leq 0$; si la mesure est $+1$, la molécule est dans l'état $|\psi_H\rangle$ et les atomes d'hydrogène sont dans la région $x \geq 0$.

B.1. L'énergie potentielle d'interaction entre la molécule et le champ électrique est donnée par :

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (21)$$

Le champ étant parallèle au moment dipolaire, on a : $W = -\mu E$. La matrice M associée au moment dipolaire est donnée par la formule (5), d'où la matrice de l'énergie potentielle d'interaction :

$$W = -\mathcal{E}M = \begin{bmatrix} 0 & -\mu\mathcal{E} \\ -\mu\mathcal{E} & 0 \end{bmatrix} \quad (22)$$

2. L'hamiltonien total H est la somme des hamiltoniens (13) et (22). Posons $\alpha = \mu E$; il vient :

$$H = \begin{bmatrix} E_0 + A & -\alpha \\ -\alpha & E_0 - A \end{bmatrix} \quad (23)$$

Les valeurs propres et vecteurs propres de H sont les suivants :

$$E_+ = E_0 + \sqrt{A^2 + \alpha^2} \quad ; \quad |\psi_+\rangle = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{bmatrix} \quad (24)$$

$$E_- = E_0 - \sqrt{A^2 + \alpha^2} \quad ; \quad |\psi_-\rangle = \begin{bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{bmatrix} \quad (25)$$

avec :

$$\tan \theta = \frac{\alpha}{A + \sqrt{A^2 + \alpha^2}} \quad (26)$$

3. Le développement au second ordre des énergies E_+ et E_- en fonction de α/A , nous donne :

$$E_+ \simeq E_0 + A + \frac{\mu^2 \mathcal{E}^2}{2A} \quad ; \quad E_- \simeq E_0 - A - \frac{\mu^2 \mathcal{E}^2}{2A} \quad (27)$$

En champ faible, α tend vers zéro et θ devient égal à 0 ou π . Les états de la molécule deviennent alors :

$$|\psi_+\rangle \propto \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad |\psi_-\rangle \propto \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (28)$$

On obtient les vecteurs de base, $|\varphi_A\rangle$ et $|\varphi_S\rangle$, de l'espace vectoriel \mathcal{E}_2 . On voit que $|\psi_+\rangle$ est peu différent de $|\varphi_A\rangle$ et $|\psi_-\rangle$, peu différent de $|\varphi_S\rangle$.

C.1. L'énergie d'interaction entre le champ électrique \mathcal{E}_0 et les molécules est égale à : $W_0 = -\mu \mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t$, d'où l'hamiltonien :

$$H = \begin{bmatrix} E_0 + A & -\eta \cos \omega_0 t \\ -\eta \cos \omega_0 t & E_0 - A \end{bmatrix} \quad (29)$$

avec $\eta = \mu \mathcal{E}_0$.

2. L'équation de Schrödinger dépendant du temps est :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H \psi(t) \quad \text{avec} \quad \psi(t) = \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{bmatrix} \quad (30)$$

Cette équation se ramène au système différentiel couplé :

$$i\hbar \dot{\alpha} = (E_0 + A)\alpha - \eta\beta \cos \omega_0 t \quad (31)$$

$$i\hbar \dot{\beta} = -\eta\alpha \cos \omega_0 t + (E_0 - A)\beta \quad (32)$$

3. Effectuons les changements de fonction suivants :

$$a(t) = \exp[i(E_0 + A)t/\hbar] \alpha \quad ; \quad b(t) = \exp[i(E_0 - A)t/\hbar] \beta \quad (33)$$

et négligeons les termes indiqués dans l'énoncé. On obtient le système différentiel suivant :

$$\dot{a} = (i\omega_1/2)b(t) \exp[-i(\omega_0 - \omega)t] \quad (34)$$

$$\dot{b} = (i\omega_1/2)a(t) \exp[i(\omega_0 - \omega)t] \quad (35)$$

La résolution du système s'effectue en dérivant l'une des équations, puis en substituant dans l'autre. Supposons qu'au temps $t = 0$, toutes les molécules soient dans l'état φ_A . On obtient comme solution :

$$a(t) = [\cos(\varpi t/2) + \frac{i(\omega_0 - \omega)}{\varpi} \sin(\varpi t/2)] \exp[-i(\omega_0 - \omega)t/2] \quad (36)$$

$$b(t) = \frac{i\omega_1}{\varpi} \sin(\varpi t/2) \exp[i(\omega_0 - \omega)t/2] \quad (37)$$

avec :

$$\varpi = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \quad (38)$$

4. La probabilité de transition de l'état φ_A à l'état φ_S est donnée par :

$$P_{A \rightarrow S}(t) = \frac{\omega_1^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left(\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} t/2 \right) \quad (39)$$

Cette dernière formule est appelée formule de *Rabi*. Si l'on ajuste la pulsation ω_0 du champ oscillant à la valeur $\omega_0 = \omega$, $P_{A \rightarrow S}(t)$ passera par un maximum égal à 1 après un temps $T_1 = \pi/\omega_1$. La probabilité de transition oscille alors au cours du temps entre les valeurs zéro et un.

Après un temps T_1 , toutes les molécules sont passées dans l'état φ_S en émettant un rayonnement électromagnétique. C'est le phénomène d'*émission stimulée* (ou induite).

5. Le temps nécessaire pour que toutes les molécules aient cédé leur énergie à la cavité à haute fréquence est de la forme générale :

$$T = (2n + 1)\pi/\omega_1 \quad (40)$$

Si v est la vitesse des molécules, ce temps est égal à L/v , d'où :

$$L = \frac{v(2n + 1)\pi}{\omega_1} \quad (41)$$

6. La fréquence de résonance est telle que $\omega_0 = \omega = 2A/\hbar$. On a :

$$2A = E_A - E_S = h\nu = 9,42 \times 10^{-5} \text{ eV} \quad (42)$$

d'où la fréquence :

$$\nu = 22\,790 \text{ MHz} \quad (43)$$

Chapitre 16

Noyau atomique et structure hyperfine des niveaux électroniques

16.1 CARACTÉRISTIQUES DU NOYAU ATOMIQUE

16.1.1 Proton et neutron

Nous avons considéré, au cours des chapitres précédents, que le noyau d'un atome était une charge ponctuelle engendrant un potentiel électrostatique en $1/r$. Cette hypothèse permet d'obtenir nombre de résultats théoriques qui rendent bien compte d'une grande partie des données expérimentales, et plus particulièrement spectroscopiques, mais elle est insuffisante pour expliquer la décomposition des raies de structure fine d'un spectre, décomposition qu'on observe avec un spectrographe à grande résolution et qu'on appelle la *structure hyperfine* du spectre.

Pour expliquer cette nouvelle décomposition des niveaux d'énergie électroniques d'un atome, il faut étudier plus précisément les propriétés du noyau atomique afin de réaliser une théorie des interactions noyau-électrons.

D'autre part, le noyau atomique constitue en lui-même un système complexe dont la théorie relève de la mécanique quantique et comporte des développements encore relativement récents.

Les noyaux atomiques sont constitués d'un ensemble de protons et neutrons, le nombre de protons étant égal à celui des électrons pour un atome électriquement neutre. Le nombre A de nucléons (protons et neutrons) est appelé le *nombre de masse*. Si Z est le nombre d'électrons, le nombre N de neutrons est égal à $N = A - Z$ pour

un atome neutre. Les noyaux sont symbolisés sous la forme :

$${}^A_Z\text{M} \quad (16.1.1)$$

où M est le symbole de l'élément. Par exemple, le noyau de carbone 14 est noté : ${}^{14}_6\text{C}$.

a) Proton

Par généralisation de la notation ci-dessus, le proton se note ${}^1_1\text{p}$. Le rapport de la masse m_p du proton à celle de l'électron est égal à :

$$\frac{m_p}{m_e} = 1\,836,152\,7 \quad (16.1.2)$$

En 1932, Esterman, Frisch et Stern ont mis en évidence le moment cinétique et le moment magnétique du proton en étudiant les deux formes de la molécule d'hydrogène : l'orthohydrogène dans lequel les moments nucléaires des deux protons s'additionnent et le parahydrogène pour lequel ces moments se compensent. La comparaison des résultats obtenus avec ces deux formes d'hydrogène ont permis de montrer que le proton possède un moment cinétique \vec{L}_p , appelé *spin du proton*, de nombre quantique 1/2.

L'observable de spin correspondant à \vec{L}_p est notée **I** et suit les règles générales de quantification des moments cinétiques :

$$\|\mathbf{I}\| = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \quad ; \quad I_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (16.1.3)$$

Le proton possède un moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}_p$ de même support et de même sens que \vec{L}_p . Au spin **I** du proton est associé son moment magnétique **M_I** dont le rapport gyromagnétique est différent de celui de l'électron :

$$\mathbf{M}_I = \frac{g_p \mu_N}{\hbar} \mathbf{I} \quad (16.1.4)$$

expression où l'on introduit le *magnéton nucléaire* :

$$\mu_N = \frac{e_0 \hbar}{2m_p} = 5,050\,78 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1} \quad (16.1.5)$$

et où le facteur g_p vaut pour le proton $g_p = 5,586$. Remarquons que le terme de *moment magnétique du proton* μ_p est couramment employé pour désigner le module de sa composante sur un axe et non pas le vecteur $\vec{\mathcal{M}}_p$; avec cette définition, on a :

$$\mu_p = |\vec{\mathcal{M}}_p|_z = 2,792\,8 \mu_N = 1,410\,60 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1} \quad (16.1.6)$$

Le magnétisme nucléaire est très inférieur au magnétisme électronique, puisqu'on a : $\mu_e/\mu_p = 658,21$. Les interactions magnétiques du spin **I** du proton avec les électrons seront donc très faibles.

b) Neutron

Le neutron, noté 1_0n , a une masse m_n légèrement supérieure à celle du proton :

$$\frac{m_n}{m_p} = 1,001\,378 \quad (16.1.7)$$

Le neutron possède un moment cinétique \vec{L}_n , appelé *spin du neutron*, de nombre quantique $1/2$. Ce moment se déduit de l'interprétation de nombreuses réactions nucléaires.

Au spin du neutron correspond un moment magnétique \vec{M}_n de sens opposé à celui de son moment cinétique ; par convention, on donne à \vec{M}_n une valeur négative. De même que pour le proton, on note μ_n la valeur de la composante de \vec{M}_n sur un axe :

$$|\mu_n| = |\vec{M}_n|_z = 1,9130\mu_N = 0,966\,23 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1} \quad (16.1.8)$$

L'existence d'un moment magnétique pour une particule électriquement neutre peut sembler paradoxale. Mais les neutrons sont constitués eux-mêmes de trois quarks : u , d , d , dont les charges électriques, en considérant e_0 comme l'unité, sont respectivement $2/3$, $-1/3$, $-1/3$. Ceci permet de concevoir le moment magnétique du neutron comme étant dû à des répartitions inégales de charges en mouvement interne.

16.1.2 Spin et moment magnétique d'un noyau

L'ordre de grandeur des atomes, représenté par la distance de probabilité de présence maximale des électrons au noyau, est de quelques angströms (10^{-10} m). Le rayon des noyaux atomiques est bien inférieur, de l'ordre du femtomètre, soit 10^{-15} m. La masse la plus importante d'un atome étant concentrée dans le noyau, les densités de celui-ci sont très élevées, de l'ordre de 10^{17} kg m $^{-3}$ au centre.

Les constituants du noyau possédant chacun un moment cinétique et un moment magnétique, on peut penser qu'il en sera de même pour l'ensemble des nucléons formant le noyau. Cependant, la valeur des moments des nucléons ne permet pas d'en déduire ceux du noyau car les phénomènes en son sein sont complexes, les forces d'interaction nucléon-nucléon n'étant pas des forces centrales.

À titre d'exemple, considérons le *deutéron* formé d'un proton et d'un neutron, qui constitue le noyau du deutérium. Le spin du deutéron est égal à l'unité, somme des spins de ses constituants, mais son moment magnétique a pour valeur :

$$\mu_D = 0,857\,40\mu_N = 0,433\,05 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1} \quad (16.1.9)$$

Cette valeur expérimentale ne peut être considérée comme la somme algébrique des moments magnétiques du proton et du neutron qui vaut :

$$\mu_p + \mu_n = 0,444\,37 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1} \quad (16.1.10)$$

car la précision des mesures va au-delà de la cinquième décimale.

Le moment cinétique nucléaire sera caractérisé par l'observable \mathbf{I} qui suit les règles de quantification des moments cinétiques :

$$\|\mathbf{I}\| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad ; \quad I_z = \hbar m_I \quad \text{avec} \quad -I \leq m_I \leq I \quad (16.1.11)$$

où I est le nombre quantique, entier ou demi-entier, qui caractérise le moment \mathbf{I} . À titre d'exemple, on donne les valeurs de I pour quelques noyaux atomiques : ${}^1_1\text{H} : 1/2$; ${}^2_1\text{D} : 1$; ${}^{67}_{30}\text{Zn} : 5/2 \dots$

Le moment magnétique nucléaire \mathbf{M}_I est associé à l'observable \mathbf{I} par la relation :

$$\mathbf{M}_I = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} \mathbf{I} \quad (16.1.12)$$

où g_I est appelé le *facteur de Landé nucléaire*. La valeur maximale de la composante de \mathbf{M}_I sur un axe est donnée pour $m_I = I$. Dans les tables de constantes, on donne le nom de moment magnétique nucléaire à la valeur $\mu_I = g_I \mu_N I$; exprimé en magnétons nucléaires, on a : $\mu_I = g_I I$. Le facteur de Landé est considéré comme positif si le moment magnétique nucléaire est de même sens que le moment cinétique ; il est négatif dans le cas contraire. Il en est alors de même du moment magnétique.

Nous avons vu au chapitre 12 que les noyaux atomiques constitués d'un nombre impair de nucléons, c'est-à-dire ayant un nombre de masse A impair, sont des fermions, de spin nucléaire demi-entier. Par contre, les noyaux formés d'un nombre pair de nucléons sont des bosons, de spin nucléaire entier.

16.1.3 Énergie de liaison des nucléons

Sans préjuger de la nature des forces de liaison entre nucléons et puisque ceux-ci forment des noyaux généralement stables, on peut affirmer qu'il s'agit de forces d'attraction ; ces forces nucléaires sont appelées *interactions fortes*. Celles-ci mettent en jeu des énergies de liaison incomparablement plus élevées que celles qui résultent des interactions électromagnétiques. Ainsi, le deutéron est un état lié proton-neutron dont l'énergie de liaison est de 2,2 MeV ; en comparaison, notons que l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est de 13,6 eV.

Lorsqu'un noyau se forme, il possède une énergie inférieure à la somme des énergies des protons et des neutrons isolés et l'énergie de liaison ΔE s'accompagne d'une diminution Δm de la somme des masses des nucléons séparés. On a la relation :

$$\Delta E = \Delta m c^2 \quad (16.1.13)$$

On peut donc mesurer l'énergie de liaison ΔE en mesurant la variation de masse Δm . Divisant ΔE par le nombre total A de nucléons d'un atome donné, on obtient l'*énergie moyenne de liaison par nucléon*. Portant en abscisses les nombres de masse A , on obtient, pour l'ensemble des éléments, la courbe $\Delta E/A$ qui présente des maxima pour certains atomes dont le nombre de masse est multiple de quatre. Les premiers de ces atomes sont les suivants :

$${}^4_2\text{He} ; {}^8_4\text{Be} ; {}^{12}_6\text{C} ; {}^{16}_8\text{O} ; {}^{20}_{10}\text{Ne} \dots \quad (16.1.14)$$

Ils ont autant de neutrons que de protons. On peut en conclure que ces noyaux sont particulièrement stables. Sauf pour les éléments légers, l'énergie d'interaction $\Delta E/A$ varie peu pour les isotopes stables ; on peut donc penser que l'interaction des nucléons entre eux ne s'effectue qu'avec un nombre limité de voisins, ce qui signifierait que l'énergie d'interaction forte est de *faible portée*.

► Nombres magiques

Un certain nombre de noyaux présentent de plus une stabilité particulièrement grande ainsi que le montrent les mesures expérimentales. C'est le cas des noyaux ayant un nombre de neutrons (ou de protons) voisins des nombres suivants :

$$2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184, \dots \quad (16.1.15)$$

appelés nombres magiques.

Cette stabilité remarquable des noyaux correspond à une série de pics d'énergie qui rappellent, par analogie, les potentiels d'ionisation des atomes qui, eux aussi, présentent une série de pics en fonction du nombre Z d'électrons. Les maxima de ces potentiels ont lieu pour la série : $Z = 2, 10, 18, 36$, etc. qui se confond avec la série des gaz rares dont les couches électroniques sont entièrement remplies.

Par analogie, on peut penser que la stabilité des noyaux augmente à chaque fois que le nombre de protons, ou de neutrons, atteint un nombre de la série magique, une couche nucléaire étant alors remplie. Cette idée a été mise en oeuvre en concevant le *modèle en couches* du noyau qui permet de retrouver effectivement la série magique.

16.2 MODÈLE EN COUCHES

16.2.1 Hamiltonien à particules séparées

Le modèle en couches électroniques de l'atome s'obtient en calculant les états individuels et en considérant les effets des autres électrons sur chacun d'eux comme une correction au potentiel central.

Dans le noyau, la situation semble d'emblée plus critique car aucune séparation ne peut être faite *a priori* dans le noyau entre l'action d'un potentiel principal et une correction de moindre importance. En effet, chaque nucléon joue un rôle identique vis-à-vis de l'interaction forte, la seule distinction étant à faire entre neutron et proton mais les forces électriques dues aux protons sont très faibles par rapport aux forces nucléaires.

Il est cependant possible d'élaborer un modèle assez simple pour obtenir le groupement des niveaux d'énergie du noyau en couches et sous-couches donnant la série des nombres magiques. Pour cela, on remplace l'interaction directe des nucléons par un potentiel nucléaire moyen $V(r_i)$ agissant sur chacun des nucléons ; on se ramène ainsi à un problème à un corps où chaque nucléon satisfait à une équation de

Schrödinger :

$$\left(\frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mu} + V(r_i) \right) |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad (16.2.1)$$

où μ est la masse réduite qui, pour des éléments assez lourds, est peu différente de la masse m d'un nucléon puisqu'on a, pour un nucléon donné et les $(A - 1)$ autres nucléons :

$$\mu = \frac{m(A - 1)m}{m + (A - 1)m} \quad (16.2.2)$$

► Potentiel nucléaire moyen

Du fait de l'interaction forte entre nucléons, chacun d'eux reste confiné à l'intérieur du noyau et le potentiel moyen doit exprimer cet impératif. Si on ne cherche à faire apparaître que la série magique, on peut simuler le potentiel moyen par une expression simplifiée :

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 - f \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = V_1 + V_2 \quad (16.2.3)$$

Le premier terme V_1 est un puits de potentiel harmonique qui n'est qu'une approximation du *potentiel de Saxon-Woods*, de profondeur finie :

$$V_1(r) = \frac{-V_0}{1 + \exp[(r - r_0)/a]} \quad (16.2.4)$$

où les paramètres V_0 , r_0 et a doivent être ajustés pour reproduire au mieux les faits expérimentaux. Le second terme V_2 a été introduit indépendamment, en 1949, par M. Goepfert-Mayer et J. Jensen et ses collaborateurs ; les opérateurs \mathbf{L} et \mathbf{S} sont respectivement les moments cinétiques orbital et de spin d'un nucléon ; f est une constante et représente une énergie d'interaction spin-orbite qui est ajustée pour reconstituer l'ensemble des nombres magiques.

16.2.2 Aproximation harmonique avec couplage spin-orbite

a) Oscillateur harmonique

Réolvons l'équation de Schrödinger (16.2.1) en considérant seulement le potentiel harmonique $V_1(r)$, le second terme $V_2(r)$ étant traité ensuite comme une perturbation.

L'oscillateur harmonique à trois dimensions a pour équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + \frac{\mu}{2} \omega^2 r^2 \right) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (16.2.5)$$

La résolution de cette équation en réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$ se ramène, en coordonnées cartésiennes, à celle de trois équations d'un oscillateur harmonique à une dimension et les valeurs propres sont :

$$E_K = (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}) \hbar \omega = (K + \frac{3}{2}) \hbar \omega \quad (16.2.6a)$$

D'autre part, la résolution de (16.2.5), en coordonnées sphériques, permet de séparer les variables angulaires et radiale. La résolution de l'équation radiale fait apparaître les nombres quantiques *radial impair*, $n_r = 1, 3, 5, \dots$, et *azimutal*, $l = 0, 1, 2, \dots$; il vient :

$$E_{n,l} = \left(n_r + l + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left(2n - 1 + l + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (16.2.6b)$$

où n définit le nombre quantique *principal*, $n = 1, 2, 3, \dots$. Les niveaux d'énergie ne devant évidemment pas dépendre du système de coordonnées qui a servi à résoudre l'équation de Schrödinger, on en déduit :

$$K = 2(n - 1) + l \quad (16.2.7)$$

Pour K fixé, on a $(K + 1)(K + 2)/2$ états propres possibles et, compte tenu de la dégénérescence de spin, la dégénérescence d_K d'un niveau E_K est égale à :

$$d_K = (K + 1)(K + 2) \quad (16.2.8)$$

Cette dégénérescence nous donne le nombre maximal de protons (ou de neutrons) que comportera chaque couche caractérisée par une valeur K . On a ainsi :

$$\begin{array}{rcccccccc} K : & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots & \\ d_K : & 2 & 6 & 12 & 20 & 30 & \dots & \\ \sum_K d_K : & 2 & 8 & 20 & 40 & 70 & \dots & \end{array} \quad (16.2.9)$$

On obtient bien les trois premiers nombres magiques, 2, 8, 20, mais le potentiel harmonique ne fournit pas les suivants. Il en est de même pour les corrections qu'apporte le potentiel de Saxon-Woods.

b) Interaction spin-orbite

Dans le cas des électrons d'un atome, le potentiel spin-orbite n'intervient que comme effet relativiste dans la structure fine alors que pour le noyau cette interaction est beaucoup plus importante. Cela signifie que la vitesse relative des noyaux joue un rôle de premier ordre dans le potentiel moyen. Le potentiel spin-orbite peut s'écrire sous la forme :

$$V_2 = -f \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = -(f/2)(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (16.2.10)$$

avec $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Les états propres $|nlsjm_j\rangle$ forment une base commune à $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, J_z$ et la matrice du potentiel V_2 est diagonale dans cette base puisque f est une constante. Les éléments matriciels diagonaux sont, en tenant compte de (16.2.10) :

$$\langle l s j m_j | V_2 | l s j m_j \rangle = \frac{-\hbar^2 f}{2} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \quad (16.2.11)$$

Pour $j = l \pm (1/2)$, les éléments matriciels diagonaux donnent les énergies de perturbation $E_{nl}^{(1)}$ soit :

$$E_{nl,l+1/2}^{(1)} = \frac{-\hbar^2 f}{2} l \quad ; \quad E_{nl,l-1/2}^{(1)} = \frac{\hbar^2 f}{2} (l+1) \quad (16.2.12)$$

Si $l = 0$, on a $j = 1/2$ et l'énergie totale du noyau est égale à celle de l'oscillateur :

$$E_{n,0,1/2} = \left(K + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega \quad (16.2.13)$$

Pour $l \geq 1$, la valeur de l'énergie totale dans l'état $|nlsjm_j\rangle$ s'écrit :

$$E_{nlj} = \left(K + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega + E_{nlj}^{(1)} \quad (16.2.14)$$

Le couplage spin-orbite conduit à une séparation des niveaux pour $j = l \pm 1/2$, d'un intervalle $\Delta E = -\hbar^2 f(2l+1)/2$. Chaque couche de l'oscillateur harmonique, caractérisée par le nombre K , se divise en sous-couches d'énergie E_{nlj} . Chaque sous-couche est spécifiée par n, l, j et symbolisée par s, p, d, f, g, \dots , et par $j = l \pm 1/2$. Chaque état de la sous-couche est de plus caractérisé par m_j qui prend $(2j+1)$ valeurs de $-j$ à j . La dégénérescence d'une sous-couche est donc égale à $(2j+1)$. On pourra donc seulement déposer $(2j+1)$ nucléons *identiques* dans chaque sous-couche (n, l, j) pour respecter le principe de Pauli.

16.2.3 Couches et sous-couches donnant les nombres magiques

Le tableau 16.1 montre la hiérarchie des niveaux d'énergie, prévus par le modèle en couches, pour un nucléon des couches périphériques d'un noyau atomique. Pour ce qui est du neutron, la séquence des niveaux reste, hormis quelques inversions de niveaux supérieurs (\blacktriangledown , \blacktriangle , \triangle , dans le tableau 16.1), sensiblement la même que pour le proton¹. Sous l'influence de l'interaction spin-orbite, les niveaux spécifiés par K se regroupent en nouvelles couches qui diffèrent de celles de l'oscillateur harmonique, sauf les trois plus basses qui vérifiaient déjà la série magique. La sous-couche suivante $1f_{7/2}$ constitue à elle seule une nouvelle couche entière. Le regroupement des sous-couches en nouvelles couches fait apparaître la série des nombres magiques qui correspondent à la somme des dégénérescences des différentes couches qui précèdent. De manière générale, les nombres magiques apparaissent dès lors que les écarts entre niveaux successifs deviennent particulièrement grands.

Cherchons, par exemple, le remplissage du noyau de l'oxygène $^{15}_8\text{O}$ comportant huit protons et sept neutrons. La couche $K = 0$ contiendra deux protons et deux neutrons et la couche $K = 1$, six protons et cinq neutrons. On obtient ainsi la configuration de l'état fondamental du noyau :

$$^{15}_8\text{O} : (1s)^{2p+2n}(1p)^{6p+5n} \quad (16.2.15)$$

Un noyau qui n'est porteur que de couches entièrement remplies par une ou deux espèces de nucléons est particulièrement stable : c'est un *noyau magique*. Lorsque le nombre de protons est un nombre magique ainsi que le nombre de neutrons, on a un *noyau doublement magique*. C'est le cas, par exemple, du plomb $^{208}_{82}\text{Pb}$ dont le nombre de protons est égal à 82 et le nombre de neutrons, à 126.

1. B. POVH, K. RITH, C. SCHOLZ, et F. ZETSCHKE, *Particles and Nuclei : An Introduction to the Physical Concepts*, Springer-Verlag, Heidelberg (2006).

Une étude quantitative nécessite, d'une part, d'utiliser le potentiel de Saxon-Woods en ajustant les paramètres du modèle, d'autre part, de remplacer la constante f par une fonction $f(r)$ inspirée, par exemple, du modèle spin-orbite électronique.

TABLEAU 16.1 COUCHES ET SOUS-COUCHES D'UN NUCLÉON PÉRIPHÉRIQUE (PROTON*)

K	Sous-couche ($n l j$)		Dégénérescence		Nombres magiques
	nl	j	sous-couche	couche	
5	$3p$	$1/2$	2	44	126
5	$3p\triangle$	$3/2$	4		
6	$1i\triangle$	$13/2$	14		
5	$2f$	$5/2$	6		
5	$2f\blacktriangle$	$7/2$	8		
5	$1h\blacktriangle$	$9/2$	10		
4	$3s$	$1/2$	2	32	82
4	$2d$	$3/2$	4		
5	$1h$	$11/2$	12		
4	$2d\blacktriangledown$	$5/2$	6		
4	$1g\blacktriangledown$	$7/2$	8		
4	$1g$	$9/2$	10	22	50
3	$2p$	$1/2$	2		
3	$1f$	$5/2$	6		
3	$2p$	$3/2$	4		
3	$1f$	$7/2$	8	8	28
2	$1d$	$3/2$	4	12	20
	$2s$	$1/2$	2		
	$1d$	$5/2$	6		
1	$1p$	$1/2$	2	6	8
	$1p$	$3/2$	4		
0	$1s$	$1/2$	2	2	2

* Dans le cas du neutron, on observe une inversion de niveaux pour les couples indiqués par \blacktriangledown , \blacktriangle et \triangle

16.2.4 Appariement des nucléons

Une autre correction à apporter est celle de l'énergie d'appariement des nucléons car on remarque que les éléments stables, pour lesquels le nombre de neutrons et de protons est pair, noyaux dits pairs-pairs, ont une énergie de liaison supérieure à celle des noyaux dont le nombre de protons (ou de neutrons) est impair. Cette tendance des protons et des neutrons, se trouvant dans des états identiques, à former des couples proton-proton et neutron-neutron, avec des moments mutuellement opposés, permet de formuler certaines règles sur les spins des états fondamentaux des noyaux.

Ainsi, dans le cas des noyaux pairs-pairs, les moments de tous les nucléons se compensent deux à deux, de sorte que le moment total du noyau est nul. Lorsque le noyau contient un nombre impair de protons ou de neutrons, et si tous les nucléons, en plus de ceux des couches complètes, se trouvent dans des états identiques, le moment total du noyau coïncide généralement avec le moment d'un des nucléons.

Enfin, si les nombres de protons et de neutrons sont impairs, et si de nouveau tous les nucléons en dehors des couches complètes sont dans le même état, le moment

total du noyau est d'ordinaire égal au double du moment d'un nucléon. À l'issue de tous les appariements, les moments du proton et du neutron non appariés semblent donc s'établir parallèlement.

16.3 STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX ATOMIQUES

16.3.1 Séparation hyperfine

L'interaction des électrons d'un atome avec le spin du noyau engendre une décomposition des niveaux atomiques de structure fine ; cette nouvelle stratification des niveaux est appelée *structure hyperfine* des niveaux atomiques. Cette interaction étant très faible, les intervalles de ladite structure sont très petits en comparaison de ceux de structure fine. Une étude de la structure hyperfine se fera donc pour chaque composante de la structure fine.

Un niveau hyperfin d'un atome sera caractérisé par le nombre quantique F spécifiant le moment cinétique total de l'atome, noté \mathbf{F} , qui est la somme des moments cinétiques du noyau et de l'ensemble des électrons, notés respectivement \mathbf{I} et \mathbf{J} , soit :

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J} \quad (16.3.1)$$

En vertu des règles d'addition des moments cinétiques, le nombre quantique F prend les valeurs :

$$F = J + I, \quad J + I - 1, \quad \dots, \quad |J - I| \quad (16.3.2)$$

Chaque niveau de structure fine correspondant à une valeur donnée de J se scinde donc en $(2I + 1)$ composantes si $I < J$, ou en $(2J + 1)$ composantes si $I > J$.

Les valeurs propres de l'opérateur F_z , composante de \mathbf{F} selon l'axe z , sont notées m_F .

a) Hamiltonien hyperfin magnétique

L'interaction des électrons avec le noyau comporte à la fois une interaction avec les moments magnétique et électrique quadrupolaire du noyau, son moment dipolaire électrique moyen étant nul. L'interaction magnétique étant environ quinze fois plus grande que l'interaction quadrupolaire, nous nous limiterons à l'étude du phénomène magnétique.

Pour obtenir simplement l'expression de l'hamiltonien hyperfin magnétique, on peut faire l'hypothèse que le moment nucléaire \mathbf{M}_J , donné par (16.1.12), interagit avec un champ magnétique \mathbf{B} , colinéaire à \mathbf{J} . Ce champ, au niveau du noyau, est la résultante du champ magnétique créé par le moment magnétique de spin des électrons et leur moment orbital. L'énergie d'interaction entre \mathbf{M}_J et \mathbf{B} s'écrit :

$$H_J^{(1)} = -\mathbf{M}_J \cdot \mathbf{B} = \mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (16.3.3)$$

où \mathcal{A} est une constante caractéristique du niveau J .

b) Structure hyperfine

L'hamiltonien $H_J^{(1)}$ peut être considéré comme une perturbation des niveaux de structure fine. L'énergie de perturbation $E_F^{(1)}$ correspondante s'obtient en explicitant le terme $\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ qui s'écrit :

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2) \quad (16.3.4)$$

Des vecteurs propres communs à \mathbf{J}^2 , \mathbf{I}^2 , \mathbf{F}^2 , F_z , formant une base orthonormée, nous donnent pour énergie de perturbation :

$$E_F^{(1)} = \frac{\mathcal{A} \hbar^2}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (16.3.5)$$

c) Transitions hyperfines

Lors d'une transition $F \rightarrow F+1$, la raie spectrale obtenue correspond à l'intervalle énergétique entre ces deux niveaux :

$$\Delta E_F^{(1)} = E_{F+1}^{(1)} - E_F^{(1)} = h\nu_F \quad (16.3.6)$$

qui est appelé la *séparation hyperfine* des niveaux ; cette dernière donne la fréquence ν_F mesurée.

Les règles de sélection relatives aux transitions dipolaires électriques restent valables pour les transitions hyperfines. Pour le nombre quantique F , on a donc les règles de sélection :

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad (16.3.7)$$

La transition $F = 0 \rightarrow F = 0$ est exclue ; c'est une conséquence de la symétrie sphérique des états de moment nul.

La spectrométrie hyperfine fournit les valeurs de la constante hyperfine \mathcal{A} liée au moment magnétique nucléaire ; d'autres paramètres caractéristiques du noyau : moment quadropolaire électrique et déplacement isotopique lié au volume du noyau sont également mesurables. Ainsi la spectrométrie atomique est un instrument d'étude important en physique nucléaire.

16.3.2 Hamiltonien hyperfin magnétique de l'atome d'hydrogène

Nous allons calculer l'expression de l'hamiltonien hyperfin magnétique de l'atome d'hydrogène et nous verrons sur l'exemple de la structure hyperfine du niveau fondamental $1s$ que cet hamiltonien peut en effet se ramener à la forme supposée (16.3.3). La plupart des idées utilisées pour l'hydrogène peuvent être généralisées à un atome quelconque.

a) Termes linéaires

Notons $\mathbf{A}_I(\mathbf{R})$ le potentiel vecteur créé par le proton et soit $\nabla \times \mathbf{A}_I(\mathbf{R})$ le champ magnétique correspondant. L'hamiltonien H_h de l'électron dans le champ créé par le

proton s'écrit :

$$H_h = \frac{1}{2m_e} [\mathbf{P} + e_0 \mathbf{A}_I(\mathbf{R})]^2 - e_0 V_I(\mathbf{R}) + \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \nabla \times \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) \quad (16.3.8)$$

où \mathbf{P} et \mathbf{S} sont respectivement l'impulsion et le spin de l'électron ; μ_B est le magnéton de Bohr. L'hamiltonien H_h est l'équivalent d'un hamiltonien de Pauli mais pour un potentiel vecteur créé par le proton.

Le terme $e_0 V_I(\mathbf{R})$ dû au potentiel électrostatique comporte d'une part l'énergie d'interaction de la charge du proton avec celle de l'électron, mais cette contribution à l'hamiltonien total de l'atome d'hydrogène est déjà prise en compte dans l'hamiltonien « non perturbé » de structure fine et ne doit donc pas être retenue à nouveau. D'autre part, les moments multipolaires électriques du proton sont tous nuls et n'apportent pas de contribution à $e_0 V_I(\mathbf{R})$. Finalement, le terme d'interaction avec le potentiel scalaire n'a pas besoin d'être pris en compte dans H_h .

Dans le développement de $[\mathbf{P} + e_0 \mathbf{A}_I(\mathbf{R})]^2$, les termes en \mathbf{A}_I^2 peuvent être négligés par suite de leur petitesse. Conservant alors seulement les termes linéaires dans (16.3.8), l'hamiltonien H_h se réduit à :

$$W_h = \frac{e_0}{2m_e} [\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) + \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{P}] + \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \nabla \times \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) = W_{hL} + W_{hD} \quad (16.3.9)$$

b) Couplage de M_I avec le moment orbital de l'électron

Le moment magnétique \mathbf{M}_I du proton crée un potentiel vecteur donné par :

$$\mathbf{A}_I = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{M}_I \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (16.3.10)$$

\mathbf{M}_I est en fait le moment *dipolaire* magnétique du proton car ce dernier n'a pas de moment multipolaire d'ordre supérieur. Notons $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ le moment cinétique orbital de l'électron. Le terme W_{hL} s'écrit alors :

$$W_{hL} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi \hbar R^3} \mathbf{M}_I \cdot \mathbf{L} \quad (16.3.11)$$

Ce terme correspond à l'énergie de couplage entre le moment magnétique \mathbf{M}_I et le champ magnétique créé par le mouvement de rotation de l'électron.

c) Couplage de M_I avec le spin de l'électron

Le second terme W_{hD} de (16.3.9) représente l'énergie de couplage entre le spin de l'électron et le champ magnétique créé par le proton ; ce dernier est de rayon ρ et de moment dipolaire magnétique \mathbf{M}_I que nous plaçons parallèle à l'axe Oz .

• À l'extérieur du proton et à une distance $r \gg \rho$, les composantes du champ magnétique $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}_I$ créé par le proton s'obtiennent en utilisant (16.3.10) :

$$B_x = \frac{3\mu_0}{4\pi} M_I \frac{xz}{r^5} ; \quad B_y = \frac{3\mu_0}{4\pi} M_I \frac{yz}{r^5} ; \quad B_z = \frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \quad (16.3.12)$$

Reportant (16.3.12) dans le terme W_{hD} et compte tenu du fait que \mathbf{M}_I est par hypothèse dirigé selon l'axe Oz , on obtient à l'extérieur (e) du proton :

$$W_{hD}^{(e)} = -\frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi \hbar} \left(\frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{M}_I}{R^3} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right) \quad (16.3.13)$$

On retrouve une expression classique en électromagnétisme relative à l'énergie d'interaction de deux dipôles magnétiques, dans le cas présent \mathbf{M}_I et $\mathbf{M}_S = -(2\mu_B/\hbar)\mathbf{S}$.

• À l'intérieur du proton, de rayon ρ , nous supposons que le champ magnétique \mathbf{B}_i est uniforme ; par raison de symétrie, \mathbf{B}_i est nécessairement colinéaire à \mathbf{M}_I et dans le cas présent à Oz . Un calcul classique d'électromagnétisme montre qu'on a :

$$\mathbf{B}_i = \frac{\mu_0 \mathbf{M}_I}{2\pi \rho^3} \quad (16.3.14)$$

Reportant l'expression de \mathbf{B}_i dans W_{hD} , on obtient à l'intérieur (i) du proton :

$$W_{hD}^{(i)} = \frac{\mu_0 \mu_B}{\pi \hbar \rho^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{M}_I = \frac{\mu_0 \mu_B}{\pi \hbar \rho^3} S_z M_I \quad (16.3.15)$$

L'opérateur $W_{hD}^{(i)}$ est appelé *terme de contact*. Calculons ses éléments matriciels en réalisation- $|nlm_l m_s\rangle$. L'intégration en \mathbf{r} qui figure dans ce calcul s'effectue sur le volume du proton, pour $r < \rho$. Lorsque ρ tend vers zéro, le volume d'intégration sur r , égal à $4\pi\rho^3/3$, tend vers zéro et les éléments matriciels deviennent :

$$\langle n l m_l m_s | W_{hD}^{(i)} | n' l' m'_l m'_s \rangle = \frac{4\mu_0 \mu_B}{3\hbar} M_I \langle m_s | S_z | m'_s \rangle \times \psi_{nlm_l}^*(\mathbf{r} = 0) \psi_{n'l'm'_l}(\mathbf{r} = 0) \quad (16.3.16)$$

Les fonctions d'onde ψ_{nlm_l} de l'atome d'hydrogène sont en général nulles pour $\mathbf{r} = 0$ sauf si $l = 0$. Le terme de contact sera donc seulement différent de zéro pour les états s . L'expression (16.3.16) des éléments matriciels permet de considérer l'opérateur $W_{hD}^{(i)}$ sous la forme simplifiée :

$$W_{hD}^{(i)} = \frac{4\mu_0 \mu_B}{3\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{M}_I \delta(\mathbf{R}) \quad (16.3.17)$$

Le terme de contact représente l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ \mathbf{B}_i régnant à l'intérieur du proton mais il n'intervient que pour les états s .

d) Hamiltonien hyperfin magnétique

Utilisons la relation entre le moment magnétique \mathbf{M}_I et le moment cinétique I du proton, donné par (16.1.12). Notons $g_p = g_I$ le facteur de Landé du proton ; il vient :

$$\mathbf{M}_I = \frac{g_p \mu_N}{\hbar} \mathbf{I} \quad (16.3.18)$$

L'hamiltonien W_h est donné par la somme : $W_h = W_{hL} + W_{hD}^{(e)} + W_{hD}^{(i)}$, soit :

$$W_h = \frac{\mu_0 \mu_B \mu_N g_p}{2\pi \hbar^2} \left(\frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{R^3} + \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{R})}{R^5} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{R^3} + \frac{8\pi}{3} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) \delta(\mathbf{R}) \right) \quad (16.3.19)$$

Les diverses contributions qui apparaissent dans (16.3.19) peuvent être regroupées et l'hamiltonien W_h peut alors être mis sous la forme :

$$W_h = \mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (16.3.20)$$

où \mathcal{A} est la *constante de structure hyperfine*, celle-ci n'ayant pas la même valeur selon les niveaux considérés. C'est ce que nous allons voir pour le niveau $1s$ de l'atome d'hydrogène.

16.3.3 Structure hyperfine du niveau $1s$ de l'atome d'hydrogène

a) Structure fine du niveau $1s$

La décomposition de structure fine de Clebsch-Gordan se réduit à un seul niveau $1s_{1/2}$ qui est doublement dégénéré. Autrement dit, la perturbation de structure fine, $W_F = W_V + W_{SO} + W_D$, donnée par (11.2.2), ne lève pas la dégénérescence du niveau $1s$. Un calcul direct de cette perturbation montre qu'il en est bien ainsi : W_F déplace en bloc le niveau $1s$ d'une quantité égale à $-m_e c^2 \alpha^4 / 8$, sans qu'il y ait dédoublement du niveau.

Le niveau $1s$ de l'atome d'hydrogène a une dégénérescence d'ordre quatre correspondant aux valeurs $m_s = \pm 1/2$ et $m_l = \pm 1/2$. Les vecteurs d'état $|n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s, m_l\rangle$ peuvent servir de base pour les vecteurs propres associés au niveau $1s$. Calculons à présent l'énergie de perturbation apportée par l'hamiltonien hyperfin W_h .

b) Hamiltonien hyperfin

Les termes qui figurent dans W_h autres que le terme de contact vont apporter une contribution nulle à l'énergie de séparation hyperfine. En effet, le terme où figure l'opérateur $\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}$ conduit à des éléments matriciels diagonaux de la forme $\langle l = 0, m_l = 0 | \mathbf{L} | l = 0, m_l = 0 \rangle$ qui sont évidemment nuls puisque $l = 0$.

Les deux termes suivants qui figurent dans (16.3.19) sont ceux d'interaction de deux dipôles magnétiques ; les éléments matriciels de ces opérateurs sont nuls par suite de la symétrie sphérique de l'état $1s$.

c) Terme de contact

C'est finalement le terme de contact qui va seul engendrer la structure hyperfine du niveau $1s$. Les éléments matriciels de ce terme sont de la forme :

$$\langle 1, 0, 0, m_s, m_l | \frac{4\mu_0 \mu_B \mu_N g_p}{3\hbar^2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{R}) | 1, 0, 0, m'_s, m'_l \rangle \quad (16.3.21)$$

La fonction d'onde $\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi)$ a été calculée au chapitre 7 et a pour expression :

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = R_{1,0}(r)Y_{0,0} = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$$

En introduisant à nouveau les expressions de $\mu_B = e_0\hbar/2m_e$ et $\mu_N = e_0\hbar/2m_p$, on obtient pour valeur de la constante de structure hyperfine :

$$\mathcal{A} = \frac{4\mu_0\mu_B\mu_N g_p}{3\hbar^2} \langle 1, 0, 0 | \delta(\mathbf{R}) | 1, 0, 0 \rangle = \frac{1}{4\pi} \frac{e_0^2 g_p \mu_0}{3m_e m_p} |R_{1,0}(0)|^2 = \frac{4g_p(m_e c)^2 \alpha^4}{3\hbar^2 m_p} \quad (16.3.23)$$

Le terme de contact est ainsi ramené à celui d'un opérateur de perturbation de la forme $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, cas particulier de l'opérateur (16.3.3), le moment orbital \mathbf{L} étant nul pour l'état $1s$.

d) Séparation hyperfine

La base $\{|S = 1/2, I = 1/2, F, m_F\rangle\}$ formée par les états propres communs à $\mathbf{S}^2, \mathbf{I}^2, \mathbf{F}^2, F_z$ est plus adaptée que celle utilisée précédemment. Comme $\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$, F ne peut prendre que les deux valeurs $S + I = 1$ et $|S - I| = 0$. On peut aisément passer d'une base à l'autre en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan (6.5.18). La formule (16.3.5) donne alors pour l'énergie de perturbation hyperfine, en remplaçant J par S :

$$E_F^{(1)} = \frac{\mathcal{A} \hbar^2}{2} [F(F + 1) - I(I + 1) - S(S + 1)] \quad (16.3.24)$$

Avec $S = I = 1/2$, on obtient deux valeurs pour l'énergie de perturbation :

$$\begin{aligned} F = 1 : E_1^{(1)} &= \frac{\mathcal{A} \hbar^2}{4} ; \\ F = 0 : E_0^{(1)} &= -\frac{3\mathcal{A} \hbar^2}{4} \end{aligned} \quad (16.3.25)$$

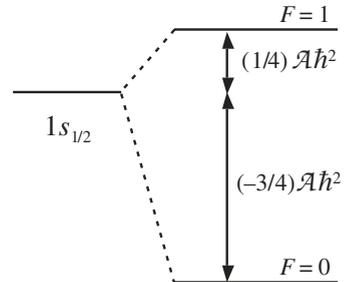


Figure 16.1

Le niveau hyperfin $F = 1$ est dégénéré trois fois, m_F prenant les valeurs $-1, 0, 1$ et le niveau $F = 0$ est non dégénéré. La dégénérescence d'ordre quatre du niveau $1s$ est donc seulement partiellement levée par la perturbation W_h . La séparation hyperfine, schématisée sur la figure 16.1, est égale à :

$$\Delta E_{1s}^{(1)} = E_1^{(1)} - E_0^{(1)} = \mathcal{A} \hbar^2 \simeq 5,88 \mu\text{eV} \quad (16.3.26)$$

e) Transition hyperfine

La radiation émise par l'atome d'hydrogène en passant du niveau hyperfin $F = 1$ au niveau $F = 0$ de l'état fondamental correspond à une longueur d'onde de 21 cm. Les nuages interstellaires sont détectés en radioastronomie par l'étude de cette radiation.

La fréquence de cette transition est mesurée avec une très grande précision grâce au *maser à hydrogène* et elle vaut :

$$\frac{\mathcal{A} \hbar}{2\pi} \simeq 1\,420\,405\,751,768 \pm 0,001 \text{ Hz} \quad (16.3.27)$$

La valeur de \mathcal{A} donnée par (16.3.23) est évidemment tout à fait insuffisante pour obtenir tous les chiffres significatifs expérimentaux. Mêmes les théories actuelles les plus sophistiquées ne permettent pas d'obtenir un parfait accord avec l'expérience.

16.3.4 Horloges atomiques

L'exactitude de la mesure du temps s'est accrue de manière spectaculaire depuis les années 1950 grâce aux horloges atomiques. Celles-ci sont en effet basées sur l'utilisation des fréquences de transition entre des niveaux d'énergie hyperfins de certains atomes qui sont définies avec une très grande précision. Il en est résulté une nouvelle définition de la seconde, unité de temps du Système International d'unités.

a) Définition de la seconde

La plus récente définition de la seconde a été adoptée en 1967 lors de la 13^e Conférence générale des poids et mesures, en utilisant la transition hyperfine de l'atome de césium 133. La seconde est définie comme suit :

La seconde est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.

Certains laboratoires spécialisés de quelques pays fabriquent des horloges atomiques à jet de césium qui constituent les étalons primaires de temps. En France, c'est le Laboratoire primaire du temps et des fréquences, dépendant du Bureau National de Métrologie (BNM), qui a mis en oeuvre une horloge atomique à césium dont les incertitudes relatives sont de l'ordre de 10^{-14} .

Depuis quelques années, ce laboratoire a développé une technique, appelée *fontaine atomique*, dont le principe est analogue à l'horloge à césium classique mais qui utilise des atomes dont les vitesses ont été extrêmement ralenties, de l'ordre de quelques centimètres par seconde, devenant ainsi des atomes « froids ». Cette nouvelle technique a permis d'améliorer l'exactitude d'environ un facteur 10, et d'espérer un facteur 100, par rapport aux horloges à césium classiques.

D'autres étalons de temps sont également des horloges atomiques utilisant des atomes d'hydrogène, de rubidium ou des ions mercure, et répondent à des besoins spécifiques.

b) Horloge atomique à césium

Afin qu'une horloge atomique présente un maximum d'exactitude et de stabilité, on choisit une transition entre états atomiques dont la raie de résonance soit très fine, et dont la fréquence soit aussi indépendante que possible des conditions extérieures.

D'autres motifs technologiques ont également orienté le choix vers l'atome de césium pour la réalisation d'un étalon de temps : d'une part, la fréquence de transition est située dans un domaine de fréquences facilement mesurables par l'appareillage électronique actuel ; d'autre part, l'obtention d'un jet atomique de césium est aisément réalisable ainsi que la détection par ionisation de ces atomes.

La transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133 correspond à la transition entre l'état $F = 4$, $m_F = 0$ et l'état $F = 3$, $m_F = 0$. La fréquence correspondante pour cette transition est :

$$\nu_0 = 9,192\,631\,770 \text{ GHz} \quad (16.3.28)$$

► Principe de fonctionnement

La figure 16.2 représente schématiquement le principe de fonctionnement de l'horloge atomique. Du césium métallique est chauffé dans un four à 100°C environ (température de sublimation : $301,9 \text{ K}$ sous $1,2 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$). Il se forme un jet de césium gazeux qui contient des atomes situés dans des niveaux énergétiques correspondant à $F = 4$ ou à $F = 3$. Ces états sont notés par la suite $F(4)$ et $F(3)$.

Selon que ces atomes se trouvent dans l'un ou l'autre des deux états, leur moment magnétique est différent et, par suite, leur comportement dans un champ magnétique extérieur ne sera pas le même. Le jet atomique passe alors dans un champ magnétique \mathbf{B}_1 intense et inhomogène qui permet de séparer en deux groupes les atomes, un groupe correspondant à l'état $F(4)$, l'autre à l'état $F(3)$.

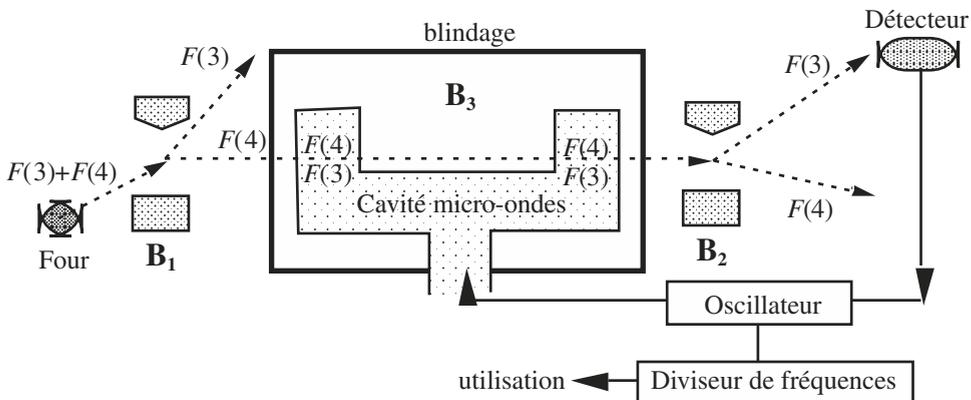


Figure 16.2

Les atomes dans l'état $F(4)$ sont dirigés vers une cavité micro-ondes où ils entrent dans la zone d'action d'un champ électromagnétique externe dont la fréquence est bien définie, soit $\nu_0 = 9,192\,631\,770 \text{ GHz}$. Une partie de ces atomes va subir une transition $F(4) \rightarrow F(3)$.

Après leur sortie de la cavité, un second champ magnétique \mathbf{B}_2 va sélectionner à nouveau les atomes qui se trouvent dans l'état $F(3)$, c'est-à-dire ceux qui ont subi

la transition. Ces derniers sont alors dirigés vers un détecteur qui, par ionisation de surface, mesure le flux d'atomes ayant subi la transition. Ce flux est évidemment proportionnel à la probabilité de transition entre les deux états, probabilité d'autant plus élevée que la fréquence du champ électromagnétique appliqué est proche de la fréquence de transition ν_0 .

Lorsque la fréquence ν varie faiblement autour de ν_0 , le détecteur enregistre une courbe qui présente un maximum lorsque la fréquence excitatrice coïncide exactement avec la fréquence ν_0 de la transition $F(4) \rightarrow F(3)$. Le signal obtenu à partir du détecteur permet donc de contrôler l'oscillateur à quartz qui pilote le générateur de micro-ondes. L'oscillateur fournit ainsi une fréquence bien déterminée. Un diviseur de fréquences permet de délivrer un signal électrique définissant parfaitement la seconde.

► Précision et incertitudes

De nombreux problèmes accessoires viennent compliquer la réalisation d'une horloge atomique idéale ; citons en quelques-uns.

- Il existe neuf états $F(4)$ et sept états $F(3)$ de l'atome de césium ; ils ont tous des énergies différentes en présence d'un champ magnétique. Par suite, il est nécessaire d'appliquer un autre champ magnétique \mathbf{B}_3 dans la région de la cavité micro-ondes afin de distinguer ces divers états et de rendre possible la transition souhaitée. Ce champ introduit cependant une légère perturbation de la fréquence de transition.
- Le champ ainsi appliqué dans la cavité est très faible, de l'ordre de 5×10^{-6} T, et très uniforme. Il est donc nécessaire d'avoir un blindage antimagnétique qui entoure la cavité micro-ondes afin d'éliminer l'influence du champ magnétique terrestre ou de tout autre champ perturbateur.
- La fréquence délivrée par un jet de césium n'est pas exactement celle correspondant à la transition $F(4) \rightarrow F(3)$ d'un atome de césium au repos et isolé. Le déplacement des atomes engendre un phénomène Doppler dont l'effet au second ordre intervient avec le carré de la vitesse des atomes, et sa contribution dans l'incertitude globale peut être importante.
- D'autres problèmes portant sur la forme de la cavité, les transitions non désirées, la qualité de l'oscillateur à quartz, le bruit des divers composants de l'horloge, entraînent également des incertitudes sur la précision de la fréquence.

Les meilleures horloges atomiques à césium actuelles conduisent à des incertitudes relatives de l'ordre de 10^{-14} . Cependant la précision ultime de la transition qui sert à définir la seconde n'est pas encore atteinte ainsi que le montrent les recherches actuelles utilisant des atomes froids.

c) Utilisation des horloges atomiques

Les données fournies par environ deux cents horloges atomiques réparties dans le monde entier, principalement des horloges à césium mais également à hydrogène et à ions mercure, sont centralisées au Bureau International des Poids et Mesures, à

Sèvres, en France. Une échelle de temps atomique internationale est réalisée à partir de ces données et diffusée dans le monde entier.

Les réseaux de télécommunication numériques sont synchronisés à l'aide d'horloges atomiques placées aux noeuds du réseau. Le système de positionnement GPS est également fondé sur l'emploi d'horloges atomiques à césium et à rubidium embarquées à bord de satellites.

Du point de vue de la recherche fondamentale, de nombreux domaines ont bénéficié des propriétés des horloges atomiques, en raison, en particulier, de leur très bonne stabilité de fréquence. Il en est ainsi, par exemple, en astrophysique pour l'observation des radiosources telles que les quasars. Les horloges atomiques ont également permis une vérification très précise de la variation de fréquence d'une horloge sous l'effet d'un champ gravitationnel ainsi que le prévoit la théorie de la relativité générale.

Dans la *fontaine atomique* du BNM, de petits paquets d'atomes de césium sont injectés verticalement dans la cavité micro-onde. Ces atomes retombent sous l'effet de la pesanteur, comme le ferait un jet d'eau d'une fontaine, et repassent une deuxième fois dans la cavité. L'allongement de l'intervalle de temps Δt entre les deux passages permet d'améliorer la précision de l'horloge, d'où l'idée de la faire fonctionner en situation de microgravité, ce qui ralentit la vitesse de chute donc augmente Δt . Le Centre National d'Études Spatiales envisage, à l'horizon 2014, la mise en orbite d'une telle horloge atomique sur la *Station Spatiale Internationale*.

16.3.5 Hamiltonien hyperfin d'un atome

a) Constante de structure hyperfine

La forme générale $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ de l'hamiltonien hyperfin nécessite le calcul de la constante \mathcal{A} . Cette dernière prend en compte non seulement les termes d'interaction que nous avons étudiés pour l'atome d'hydrogène mais aussi de nombreuses autres corrections.

Ainsi les effets relativistes deviennent importants pour des atomes de numéro atomique élevé. La charge du noyau étant forte, la vitesse des électrons en son voisinage devient en effet plus élevée et des corrections relativistes deviennent nécessaires.

Dans un atome à plusieurs électrons, la résultante des spins des électrons des couches internes complètes n'est pas strictement nulle, chaque spin ayant une faible probabilité de se placer parallèlement à la résultante des spins des électrons de valence. Une correction tenant compte de cette polarisation des couches internes doit être prise en compte car elle peut atteindre jusqu'à 30 % des interactions hyperfines pour certains atomes.

L'approximation du noyau ponctuel ne peut pas être conservée pour les atomes lourds et la prise en compte de ses dimensions apporte une correction nécessaire à la précision des calculs.

b) Corrections complémentaires

Outre les corrections à apporter au calcul de la constante de structure hyperfine, divers effets modifient l'interaction électrostatique entre les électrons et le noyau. Les niveaux hyperfins de certains atomes sont alors légèrement déplacés.

Il en est ainsi pour les noyaux dont la répartition de charge à l'intérieur du noyau n'a pas la symétrie sphérique. Le développement du potentiel créé par les charges du noyau en moments multipolaires doit être pris en considération ; le premier terme dont il faut tenir compte est l'interaction du moment quadrupolaire avec le champ électrique créé par les électrons au voisinage du noyau.

Le potentiel électrostatique varie également selon les isotopes considérés et la modification la plus importante se situe au voisinage de l'origine ; c'est donc le terme de contact qui sera le plus perturbé par cet effet isotopique qui affectera essentiellement les niveaux s .

EXERCICES

Exercice 16.1. Énergie de liaison du noyau du deutérium

Le noyau de l'atome de deutérium est formé d'un proton et d'un neutron de masses respectives :

$$m_p = 1,672\,623 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad ; \quad m_n = 1,674\,928 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (1)$$

Les masses de l'atome de deutérium et de l'électron sont respectivement :

$$m_D = 3,343\,586 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad ; \quad m_e = 9,109\,389 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad (2)$$

Calculer l'énergie de liaison entre le proton et le neutron du noyau.

Solution.

L'énergie de liaison ΔE est égale au produit de la diminution Δm de la somme des masses des nucléons séparés et liés, par c^2 , soit : $\Delta E = \Delta m c^2$.

La masse liée proton-neutron est :

$$m_D - m_e = 3,342\,675 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (3)$$

La masse des nucléons séparés est : $m_p + m_n = 3,347\,551 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Le défaut de masse est donc :

$$\Delta m = (m_p + m_n) - (m_D - m_e) = 0,004\,876 \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (4)$$

d'où :

$$\Delta E = 43,822 \times 10^{-14} \text{ J} = 2,73 \text{ MeV} \quad (5)$$

L'énergie de liaison entre nucléons est très supérieure aux énergies de liaison entre le noyau et les électrons dans un atome. Ainsi, par exemple, l'énergie d'ionisation de l'hydrogène est égale à 13,6 eV.

Exercice 16.2. Oscillateur harmonique spatial

L'oscillateur harmonique à trois dimensions a pour énergie potentielle $U(r) = \mu\omega^2 r^2/2$.

1. Déterminer l'expression générale, en coordonnées sphériques, des fonctions d'onde de cet oscillateur harmonique.

2. Les niveaux d'énergie de l'oscillateur à trois dimensions sont donnés par : $E_K = (K + 3/2)\hbar\omega$. Les nombres quantiques n et l déterminent les fonctions radiales de l'oscillateur et ils sont liés à K par :

$$K = 2(n - 1) + l \quad (1)$$

avec $n = 1, 2, 3, \dots$. Déterminer les valeurs possibles de l pour $K = 0, 1, 2, 3, 4, 5$.

3. Calculer la dégénérescence d'un niveau E_K sachant qu'à une valeur de n correspond une seule fonction radiale.

Solution.

1. L'oscillateur à trois dimensions étant un système à potentiel central $U(r)$, le carré du moment cinétique L^2 est une constante du mouvement. Celui-ci commute avec l'hamiltonien H et, par conséquent, a des fonctions propres communes avec H . On peut donc obtenir les fonctions d'onde sous la forme (7.2.5) :

$$\psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

où les $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques. Les fonctions $R_{kl}(r)$ sont les solutions d'une équation radiale donnée par (7.2.8) avec $U(r) = \mu\omega^2 r^2/2$.

2. Les couches K se subdivisent en sous-couches définies par les nombres quantiques $k = 2(n - 1)$ et l , tels que : $l = K - 2(n - 1)$, d'où les valeurs possibles de l pour K donné :

$$K = 0 : n = 1, l = 0(1s)$$

$$K = 1 : n = 1, l = 1(1p)$$

$$K = 2 : n = 1, l = 2(1d) \quad ; \quad n = 2, l = 0(2s)$$

$$K = 3 : n = 1, l = 3(1f) \quad ; \quad n = 2, l = 1(2p)$$

$$K = 4 : n = 1, l = 4(1g) \quad ; \quad n = 2, l = 2(2d) \quad ; \quad n = 3, l = 0(3s)$$

$$K = 5 : n = 1, l = 5(1h) \quad ; \quad n = 2, l = 3(2f) \quad ; \quad n = 3, l = 1(3p)$$

3. Pour chaque couple n, l , il existe une seule fonction radiale et $(2l + 1)$ fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Si K est pair, l ne prend que des valeurs paires, d'où le degré de dégénérescence :

$$g'_K = \sum_{l=0, 2, \dots, K} (2l + 1) = \sum_{p=0}^{K/2} (4p + 1) = \frac{1}{2}(K + 1)(K + 2) \quad (3)$$

Si K est impair, l prend des valeurs impaires, d'où :

$$g''_K = \sum_{l=1, 3, \dots, K} (2l + 1) = \sum_{p=0}^{(K-1)/2} (4p + 3) = \frac{1}{2}(K + 1)(K + 2) \quad (4)$$

Compte tenu du spin, le degré de dégénérescence de tous les niveaux K est donc :

$$g_K = (K + 1)(K + 2) \quad (5)$$

Exercice 16.3. Moments multipolaires d'un système de charges

Le potentiel créé à grande distance par une distribution de charges électriques peut être exprimé en fonction des contributions des moments multipolaires électriques du système de charges.

Considérons une charge q située en un point A et soit r la distance qui sépare un point origine O , situé au voisinage de la charge, d'un point quelconque M , situé à grande distance de q (figure 16.3). Soit \mathbf{u} un vecteur unitaire porté par la droite OM ; la distance OA est notée a .

1. Donner le développement de $1/r_A$ en fonction de a/r pour $a \ll r$.
2. Écrire l'expression du potentiel V_M créé en M par une distribution de N charges q_i situées chacune au point A_i au voisinage de O .
3. Donner une interprétation des trois premiers termes du développement de V_M .

Solution.

1. Dans le triangle OAM , on a la relation :

$$r_A^2 = r^2 - 2ar \cos \alpha + a^2 = r^2 \left(1 - 2\frac{a}{r} \cos \alpha + \frac{a^2}{r^2} \right) \quad (1)$$

Pour une distance $r \gg a$, on obtient le développement en a/r :

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_A} &= \frac{1}{r} \left(1 + \frac{a}{r} \cos \alpha - \frac{a^2}{2r^2} + \frac{3}{8} \left(-\frac{2a}{r} \cos \alpha + \frac{a^2}{r^2} \right)^2 + \dots \right) \\ &= \frac{1}{r} + \frac{a}{r^2} \cos \alpha + \frac{a^2}{2r^3} (3 \cos^2 \alpha - 1) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

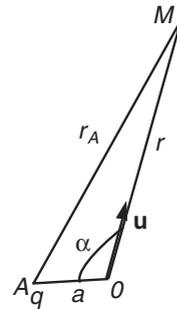


Figure 16.3

2. Le potentiel créé par une distribution de charges groupées autour de O a pour expression :

$$V_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i}{r_{A_i}} \quad (3)$$

où la sommation est étendue à l'ensemble des charges. Utilisant le développement (2) pour chacune des charges, il vient :

$$V_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} \sum_i q_i + \frac{1}{r^2} \sum_i a_i q_i \cos \alpha_i + \frac{1}{2r^3} \sum_i a_i^2 q_i (3 \cos^2 \alpha_i - 1) + \dots \right) \quad (4)$$

3. Le premier terme de (4) représente le potentiel créé par une charge unique $\sum_i q_i$ située à l'origine O .

Soit \mathbf{u} le vecteur unitaire porté par la droite OM . Le second terme de (4) s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^2} \sum_i a_i q_i \cos \alpha_i \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left(\sum_i q_i \mathbf{OA}_i \right) \cdot \mathbf{u} \quad (5)$$

Le vecteur $\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{OA}_i$ est le *moment dipolaire électrique* du système de charges. La contribution de ce moment au potentiel s'écrit :

$$V_1(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r} \quad (6)$$

avec $\mathbf{OM} = \mathbf{r}$. Si la somme des charge est nulle, $\sum_i q_i = 0$, la distribution est dite dipolaire.

Le troisième terme donne la contribution $V_2(r)$ du *moment quadrupolaire électrique* au potentiel. Si la somme des charges et le moment dipolaire sont nuls, on a une distribution quadrupolaire.

Exercice 16.4. Énergie d'interaction entre deux moments magnétiques

Soient $\boldsymbol{\mu}_1 = q\mathbf{r}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2 = q\mathbf{r}_2$, deux moments dipolaires électriques situés à une distance R l'un de l'autre, très supérieure à $\|\mathbf{r}_1\|$ et $\|\mathbf{r}_2\|$.

1. Écrire l'expression de l'opérateur du potentiel électrostatique $V_1(r)$ créé par $\boldsymbol{\mu}_1$ à la distance R , en utilisant le résultat de l'exercice 16.3.

2. En déduire le champ électrique dont dérive le potentiel $V_1(r)$.

3. Écrire l'énergie d'interaction électrostatique entre les deux moments dipolaires.

4. Soient \mathbf{M}_1 et \mathbf{M}_2 deux moments magnétiques. Un calcul classique d'électromagnétisme montre que les composantes de l'induction magnétique \mathbf{B} créée par le moment magnétique \mathbf{M}_2 à une grande distance R ont la même forme que celle du champ électrostatique d'un moment dipolaire électrique. En déduire l'expression de l'énergie d'interaction entre les deux moments magnétiques.

Solution.

1. L'expression (6) de l'exercice 16.3 donne l'opérateur décrivant le potentiel au point M créé par le moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}_1$, situé à l'origine O , avec $\mathbf{OM} = \mathbf{R}$:

$$V_1(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{R} \quad (1)$$

2. Le champ électrique est donné par : $\mathbf{E} = -\nabla_R V_1$; soit \mathbf{u} le vecteur unitaire porté par \mathbf{OM} ; on obtient :

$$\mathbf{E} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathbf{r}_1 - 3(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{u})\mathbf{u}] \quad (2)$$

3. L'énergie d'interaction des deux moments dipolaires est :

$$W_e = -\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{E} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - 3(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{u})(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_2)] \quad (3)$$

4. L'énergie d'interaction entre les moments magnétiques s'écrit :

$$W_m = -\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{B} \quad (4)$$

Remplaçons les moments électriques $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ par les moments magnétiques dans l'expression (3) et la constante électrostatique par $\mu_0/4\pi$. Le vecteur \mathbf{u} peut être remplacé par \mathbf{R}/R ; il vient :

$$W_m = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right) \quad (5)$$

Exercice 16.5. Champ magnétique à l'intérieur du proton

Le potentiel vecteur \mathbf{A}_I créé par le moment magnétique \mathbf{M}_I du proton, de rayon r_0 , est donné par (16.3.10), soit :

$$\mathbf{A}_I = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{M}_I \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (1)$$

1. Calculer les composantes du champ magnétique \mathbf{B} dont dérive le potentiel vecteur \mathbf{A} , à l'extérieur du proton, en supposant \mathbf{M}_I parallèle à l'axe Oz .

2. On suppose que le champ magnétique \mathbf{B}_i à l'intérieur du proton est uniforme. Déterminer $B_i = \|\mathbf{B}_i\|$ en écrivant la nullité du flux du champ magnétique sortant d'une surface fermée formée par une demi-sphère de centre O , de rayon $R \rightarrow \infty$, et le plan xOy .

Solution.

1. Lorsque \mathbf{M}_I est parallèle à Oz , les composantes de \mathbf{A}_I sont données par :

$$A_x = -\frac{\mu_0 M_I}{4\pi} \frac{y}{r^3} ; \quad A_y = \frac{\mu_0 M_I}{4\pi} \frac{x}{r^3} ; \quad A_z = 0 \quad (2)$$

Le calcul de $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}_I$ donne les composantes :

$$B_x = \frac{3\mu_0}{4\pi} M_I \frac{xz}{r^5} ; \quad B_y = \frac{3\mu_0}{4\pi} M_I \frac{yz}{r^5} ; \quad B_z = \frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \quad (3)$$

2. Notons φ_1 le flux à travers le cercle de centre O , de rayon r_0 égal au rayon du proton, et situé dans le plan xOy . Soit φ_2 le flux à travers la partie restante de ce plan. On a $\varphi_1 + \varphi_2 = 0$. Par raison de symétrie, le champ \mathbf{B}_i est parallèle à \mathbf{M}_I et donc à Oz . Le flux φ_1 est celui créé par \mathbf{B}_i à travers la surface πr_0^2 , soit :

$$\varphi_1 = \pi r_0^2 B_i \quad (4)$$

Seule la composante B_z du champ magnétique extérieur au proton apporte une contribution à φ_2 . En $z = 0$, B_z est donné par :

$$B_z = -\frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{1}{r^3} \quad (5)$$

Le flux à travers une couronne de surface $2\pi r dr$ est : $d\varphi_2 = 2\pi r dr B_z$, d'où :

$$\varphi_2 = -2\pi \int_{r_0}^{\infty} \frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{1}{r^2} dr = -\frac{\mu_0 M_I}{2r_0} \quad (6)$$

La somme des flux donnés par (4) et (6) étant nulle, il vient : $B_i = \frac{\mu_0 M_I}{2\pi r_0^3}$.

Exercice 16.6. Dimension du noyau d'un atome

Le noyau atomique est assimilé à une sphère de rayon R_0 ; la masse volumique de la matière nucléaire est supposée identique quel que soit le nombre de masse A de l'atome. On note Z le nombre d'électrons de l'atome.

1. Le volume V du noyau étant proportionnel à A , montrer que R_0 s'écrit sous la forme : $R_0 = r_0 A^{1/3}$, où r_0 est une constante indépendante du noyau étudié.
2. Supposant une distribution uniforme de charge électrique dans le noyau, calculer son énergie électrostatique sous la forme : $E = a_c Z^2 / A^{1/3}$. Déterminer l'expression de a_c en fonction de r_0 .
3. La mesure expérimentale donne : $a_c = 0,7$ MeV. En déduire la valeur de r_0 . Calculer le rayon du noyau du plutonium.

Solution.

1. Le volume d'une sphère est donné par : $V = 4\pi R_0^3/3$. Puisque $V = kA$, on obtient :

$$R_0 = \left(\frac{3kA}{4\pi} \right)^{1/3} = r_0 A^{1/3} \quad (1)$$

2. L'énergie électrostatique du noyau provient de la répulsion entre ses protons. La densité volumique de charge s'écrit :

$$\rho = \frac{3Ze_0}{4\pi R_0^3} \quad (2)$$

Considérons une charge, de rayon r , égale à $4\pi r^3 \rho/3$ et amenons de l'infini à la distance r une charge $4\pi r^2 dr$, afin de créer une couche sphérique comprise entre les sphères de rayon r et $r + dr$. L'énergie élémentaire pour amener cette charge est :

$$dE = (4\pi r^2 dr) \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \left(\frac{4\pi r^3 \rho}{3} \right) = \frac{4\pi}{3\epsilon_0} \rho^2 r^4 dr \quad (3)$$

L'énergie totale de création d'une charge sphérique de rayon R_0 est :

$$E = \int_0^{R_0} \frac{4\pi}{3\epsilon_0} \rho^2 r^4 dr = \frac{4\pi}{15\epsilon_0} \rho^2 R_0^5 \quad (4)$$

Remplaçant R_0 par l'expression (1) et ρ par la formule (2), il vient :

$$E = \frac{a_c Z^2}{A^{1/3}} \quad ; \quad a_c = \frac{3e_0^2}{20\pi \epsilon_0 r_0} \quad (5)$$

3. L'expression précédente de a_c nous donne :

$$r_0 = 1,23 \times 10^{-15} \text{ m} = 1,23 \text{ fm} \quad (6)$$

Pour le plutonium, $A = 239$, d'où le rayon de son noyau :

$$R_0 = r_0 A^{1/3} = 7,63 \text{ fm} \quad (7)$$

Les rayons des noyaux atomiques sont de l'ordre de quelques femtomètres.

Chapitre 17

Action d'un champ magnétique

17.1 ÉNERGIE DE COUPLAGE

17.1.1 Équation de Pauli

Nous avons vu au chapitre 10 qu'une théorie non relativiste permet d'obtenir une généralisation de l'équation de Schrödinger aux particules douées de spin et plongées dans un champ magnétique \mathbf{B} extérieur, de potentiel vecteur \mathbf{A} . Pour un électron de charge $q = -e_0$, on aboutit à l'équation de Pauli donnée par (10.4.31) :

$$\left\{ \frac{1}{2m_e} (\mathbf{P} + e_0\mathbf{A})^2 - e_0V + \frac{e_0\hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - E \right\} \varphi = 0 \quad (17.1.1)$$

où φ est un spineur à deux composantes, φ_1 et φ_2 . Le vecteur $\boldsymbol{\sigma}$ a pour composantes les matrices de Pauli.

Dans l'équation (17.1.1) figurent, d'une part, l'hamiltonien H' d'une particule classique, sans spin, plongée dans un champ magnétique :

$$H' = \frac{1}{2m_e} [\mathbf{P} + e_0\mathbf{A}(\mathbf{R})]^2 - e_0V(\mathbf{R}) \quad (17.1.2)$$

et d'autre part, l'hamiltonien H_3 représentant l'énergie d'interaction du moment magnétique de spin avec le champ \mathbf{B} , soit :

$$H_3 = \frac{e_0\hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \quad (17.1.3)$$

L'hamiltonien de l'équation de Pauli est égal à $H = H' + H_3$. Développant le terme $(\mathbf{P} + e_0\mathbf{A})^2$, on obtient :

$$H = \frac{1}{2m_e}[\mathbf{P}^2 + e_0(\mathbf{P}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}) + e_0^2\mathbf{A}^2 + e_0\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B}] - e_0V \quad (17.1.4)$$

En général, \mathbf{P} ne commute pas avec le vecteur \mathbf{A} . Ce dernier étant une fonction des coordonnées, on peut écrire :

$$(\mathbf{P}\cdot\mathbf{A} - \mathbf{A}\cdot\mathbf{P})\psi = -i\hbar[\nabla\cdot(\mathbf{A}\psi) - \mathbf{A}\cdot(\nabla\psi)] = -i\hbar(\nabla\cdot\mathbf{A})\psi \quad (17.1.5)$$

On obtient donc la relation de commutation :

$$[\mathbf{P}, \mathbf{A}] = -i\hbar \operatorname{div} \mathbf{A} \quad (17.1.6)$$

Ainsi, \mathbf{P} et \mathbf{A} commutent si $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ (jauge de Coulomb). C'est le cas précisément pour un champ uniforme puisqu'on peut choisir son potentiel vecteur sous la forme :

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (17.1.7)$$

Nous allons nous limiter par la suite au cas d'un champ uniforme car les champs magnétiques qu'on peut obtenir en laboratoire ne varient pratiquement pas sur des distances comparables aux dimensions atomiques.

17.1.2 Champ uniforme

Adoptons la jauge de Coulomb, $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$, et utilisons le potentiel vecteur (17.1.7) pour écrire l'expression de l'hamiltonien H donné par (17.1.4). Pour cela, développons le terme $(\mathbf{P} + e_0\mathbf{A})^2$ en remarquant que \mathbf{B} est une constante qui commute avec tous les opérateurs. On obtient :

$$(\mathbf{P} + e_0\mathbf{A})^2 = \mathbf{P}^2 - e_0(\mathbf{P} \times \mathbf{R})\cdot\mathbf{B} + \frac{1}{4}e_0^2[\mathbf{R}^2\mathbf{B}^2 - (\mathbf{R}\cdot\mathbf{B})^2] \quad (17.1.8)$$

Le moment cinétique $\mathbf{L} = -\mathbf{P} \times \mathbf{R}$ de la particule apparaît dans le second membre de (17.1.8). Introduisons les notations suivantes :

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{1}{2m_e}\mathbf{P}^2 - e_0V(\mathbf{R}) \quad ; \quad H_1 = \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L}\cdot\mathbf{B} \quad ; \\ H_2 &= \frac{e_0^2}{8m_e}[\mathbf{R}^2\mathbf{B}^2 - (\mathbf{R}\cdot\mathbf{B})^2] \end{aligned} \quad (17.1.9)$$

avec $\mu_B = e_0\hbar/2m_e$. L'hamiltonien H s'écrit alors sous la forme suivante, avec H_3 donné par (17.1.3) :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 \quad (17.1.10)$$

Si l'on compare l'ordre de grandeur des différents hamiltoniens qui figurent dans (17.1.10), on s'aperçoit que les effets du champ magnétique \mathbf{B} , qui figure dans H_1 , H_2 et H_3 , sont toujours faibles devant ceux du champ interne de l'atome. D'autre part, H_2 est négligeable devant H_1 et il suffit, en général, de ne conserver que le terme H_1 pour étudier les effets d'un champ magnétique sur l'atome.

► Interaction hyperfine

L'équation de Pauli (17.1.1) ne tient pas compte de l'existence du moment magnétique \mathbf{M}_I du noyau atomique. Un terme supplémentaire, représentant l'énergie d'interaction de \mathbf{M}_I avec \mathbf{B} , doit donc être ajouté pour former l'hamiltonien complet d'un atome dans un champ magnétique. Cette énergie d'interaction s'écrit :

$$H_4 = -\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{B} \quad (17.1.11)$$

Cependant le moment \mathbf{M}_I étant très petit par rapport au moment magnétique de spin de l'électron, nous négligerons H_4 par la suite.

17.1.3 Termes paramagnétique et diamagnétique

a) Couplage paramagnétique

Le mouvement de l'électron d'un atome d'hydrogène engendre un moment magnétique orbital $\vec{\mathcal{M}}$ dont la valeur est donnée par (7.3.39), à savoir : $\mathcal{M} = -\mu_B m$, où m est le nombre quantique magnétique. La formule (7.3.43) donne la relation entre le moment cinétique orbital $\vec{\mathcal{L}}$ et le moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$, soit pour les opérateurs quantiques correspondants :

$$\mathbf{M}_1 = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \quad (17.1.12)$$

L'hamiltonien H_1 peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$H_1 = -\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{B} \quad (17.1.13)$$

Le terme H_1 apparaît comme l'énergie de couplage entre le champ magnétique \mathbf{B} et le moment orbital \mathbf{M}_1 de l'électron. H_1 est appelé terme de *couplage paramagnétique*.

Notons que dans la formule (7.3.43) le moment cinétique orbital $\vec{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ se confond avec le moment de la quantité de mouvement :

$$\vec{\mathcal{L}}' = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v} = \vec{\mathcal{L}} + e_0 \mathbf{r} \times \mathbf{A} \quad (17.1.14)$$

puisque le champ magnétique \mathbf{B} n'existait pas lors de la procédure aboutissant à la formule (7.3.43). L'erreur ainsi commise est cependant très faible et revient à négliger H_2 devant H_1 ainsi qu'on va le voir.

b) Couplage diamagnétique

En présence d'un champ magnétique, le courant de probabilité qui nous a servi à établir l'expression (7.3.43) de $\vec{\mathcal{M}}$ est modifié. Le moment magnétique étant proportionnel au moment de la quantité de mouvement $\vec{\mathcal{L}}'$, on a :

$$\vec{\mathcal{M}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{\mathcal{L}} + e_0 \mathbf{r} \times \mathbf{A}) = \vec{\mathcal{M}}_1 + \vec{\mathcal{M}}_2 \quad (17.1.15)$$

Considérons alors un niveau de l'atome d'hydrogène de moment cinétique orbital nul ; c'est le cas, par exemple, du niveau fondamental. Alors, en considérant un potentiel vecteur donné par (17.1.7), le moment magnétique se réduit à :

$$\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}}_2 = \frac{e_0^2}{4m_e} \mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) = \frac{e_0^2}{4m_e} [(\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\mathbf{r} - r^2\mathbf{B}] \quad (17.1.16)$$

Cette relation montre que $\vec{\mathcal{M}}_2$ est proportionnel au champ magnétique et représente donc le moment induit par \mathbf{B} sur l'atome d'hydrogène. Son énergie de couplage avec \mathbf{B} s'obtient en considérant l'énergie accumulée depuis l'établissement du champ magnétique ($\mathbf{B} = 0$) jusqu'à sa valeur actuelle. En effectuant ce calcul en coordonnées sphériques, on obtient :

$$\begin{aligned} W_2 &= - \int_0^{\mathbf{B}} \vec{\mathcal{M}}_2(\mathbf{B}') \cdot d\mathbf{B}' = - \frac{e_0^2}{4m_e} \left[\int_0^{\mathbf{B}} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B}') (\mathbf{r} \cdot d\mathbf{B}') - \int_0^{\mathbf{B}} r^2 (\mathbf{B}' \cdot d\mathbf{B}') \right] \\ &= - \frac{e_0^2}{4m_e} \left(\int_0^{B_r} r B_r' r dB_r' - \int_0^B r^2 B' dB' \right) = - \frac{e_0^2}{4m_e} \left(\frac{1}{2} r^2 B_r^2 - \frac{1}{2} r^2 B^2 \right) \quad (17.1.17) \\ &= - \frac{e_0^2}{8m_e} ((\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})^2 - r^2 B^2) = - \frac{1}{2} \vec{\mathcal{M}}_2(\mathbf{B}) \cdot \mathbf{B} \end{aligned}$$

L'opérateur H_2 , donné par (17.1.9), est l'opérateur quantique correspondant à W_2 . Ainsi H_2 décrit l'énergie de couplage entre \mathbf{B} et le moment magnétique \mathbf{M}_2 induit dans l'atome ; H_2 est appelé terme de *couplage diamagnétique*.

17.2 EFFET ZEEMAN DE STRUCTURE FINE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

17.2.1 Étude expérimentale

L'action d'un champ magnétique sur un atome a été étudiée par Zeeman en 1896. Il observa une décomposition de chaque raie d'émission de l'atome en plusieurs composantes. Ce furent les résultats de l'effet Zeeman « anormal » qui conduisirent à l'idée d'attribuer un moment magnétique propre à l'électron.

Dans l'étude expérimentale la source émissive est placée dans l'entrefer d'un électroaimant fournissant un champ magnétique intense, d'au moins un tesla.

Les pièces polaires peuvent être percées ce qui permet une observation de la lumière émise par la source soit dans la direction du champ magnétique, soit dans une direction perpendiculaire.

L'observation dans la direction du champ montre des composantes symétriques par rapport à la raie initiale et qui sont polarisées circulairement, droite et gauche, appelées composantes σ . La figure 17.1b montre le type le plus simple de décomposition que fournissent, par exemple,

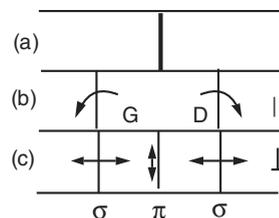


Figure 17.1

les raies de la série de Balmer de l'hydrogène. On obtient deux composantes G et D également déplacées de part et d'autre de la raie initiale et dont l'intensité de chacune est égale à la moitié de l'intensité de la raie initiale (figure 17.1a).

Lorsqu'on observe dans une direction perpendiculaire à celle du champ magnétique, on obtient des composantes polarisées rectilignement suivant la direction du champ, appelées composantes π , et d'autres polarisées rectilignement, perpendiculairement au champ, appelées composantes σ . La figure 17.1c montre l'exemple d'une raie de Balmer dont l'intensité de la composante centrale est double de celle de l'une des composantes latérales, la somme des intensités des trois raies étant égale à celle de la raie initiale.

Pour simplifier, nous allons d'abord étudier l'effet Zeeman de structure fine des niveaux de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire négliger la structure hyperfine des niveaux et évidemment ne pas tenir compte de H_4 donné par (17.1.11). Puis nous étudierons la décomposition Zeeman de structure hyperfine du niveau fondamental $1s$, étude simple car ce niveau possède seulement une structure hyperfine.

17.2.2 Types d'effets Zeeman

a) Champ magnétique parallèle à l'axe Oz

Plaçons-nous dans le cas où le champ magnétique \mathbf{B} coïncide avec la direction de l'axe Oz et soit $\|\mathbf{B}\| = B$. L'hamiltonien H_1 s'écrit alors :

$$H_1 = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \omega_L L_z \quad (17.2.1)$$

où ω_L est la *pulsation de Larmor* définie par :

$$\omega_L = \frac{\mu_B}{\hbar} B = \frac{e_0}{2m_e} B \quad (17.2.2)$$

L'hamiltonien $H_3 = \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ s'écrit, en remplaçant $\boldsymbol{\sigma}$ par l'opérateur de spin $\mathbf{S} = (\hbar/2) \boldsymbol{\sigma}$:

$$H_3 = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = 2\omega_L S_z \quad (17.2.3)$$

Notons W_Z l'hamiltonien formé par la somme $H_1 + H_3$:

$$W_Z = \omega_L (L_z + 2S_z) \quad (17.2.4)$$

L'hamiltonien $H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3$, donné par (17.1.10), ne prend pas en compte les corrections relativistes, étudiées au chapitre 11, et dont l'hamiltonien W_F de structure fine de l'atome d'hydrogène est donné par (11.2.2), à savoir :

$$W_F = W_V + W_{SO} + W_D \quad (17.2.5)$$

Ajoutant W_F à l'hamiltonien H , tout en négligeant H_2 , nous obtenons le nouvel hamiltonien *Zeeman* :

$$H_Z = H_0 + W_F + W_Z \quad (17.2.6)$$

Les vecteurs propres de l'hamiltonien $H_0 + W_F$ sont les états de structure fine $|nlsjm_j\rangle$ de l'atome d'hydrogène dont la décomposition générale est donnée par (11.3.4).

b) Types d'effets Zeeman

Selon l'intensité du champ, on est conduit à distinguer trois cas qui correspondent à trois modes de calcul différents.

- Le champ magnétique est relativement faible de sorte que l'hamiltonien W_Z peut être considéré comme petit vis-à-vis de W_F . L'hamiltonien de structure fine $H_0 + W_F$ est alors considéré comme un hamiltonien non perturbé, et W_Z est traité comme une perturbation des états $|n l s j m_j\rangle$. C'est l'effet Zeeman dit *anormal*.

- Le champ magnétique est grand et W_F est faible devant W_Z . Dans ce cas, W_F est traité comme une perturbation de l'hamiltonien $H_0 + W_Z$. C'est l'effet *Paschen-Bach*.

- Lorsque les interactions W_Z et W_F sont du même ordre de grandeur, on obtient un effet Zeeman intermédiaire et, dans ce cas, la somme $W_Z + W_F$ peut être traitée comme une perturbation de l'hamiltonien H_0 .

17.2.3 Effet Zeeman anormal

Le champ magnétique étant faible, l'hamiltonien W_Z doit être considéré d'ordre un par rapport à l'hamiltonien non perturbé $H_0 + W_F$ qui est d'ordre zéro. Le calcul de l'énergie de perturbation $E^{(1)}$, dans l'approximation du premier ordre, conduit à utiliser les états propres de $H_0 + W_F$ pour obtenir les éléments matriciels diagonaux de W_Z :

$$E_Z^{(1)} = \langle j m_j | \omega_L (L_z + 2S_z) | j m_j \rangle \quad (17.2.7)$$

La notation des états a été allégée puisque W_Z ne concerne que les variables orbitales et de spin. Utilisant l'égalité $J_z = L_z + S_z$, la relation (17.2.7) s'écrit :

$$E_Z^{(1)} = \langle j m_j | \omega_L (J_z + S_z) | j m_j \rangle \quad (17.2.8)$$

Dans le système de vecteurs propres $|n l j m_j\rangle$, la valeur propre de J_z est égale à $\hbar m_j$, d'où :

$$\langle j m_j | \omega_L J_z | j m_j \rangle = \omega_L \hbar m_j \quad (17.2.9)$$

Il reste à calculer l'élément diagonal $\langle j m_j | \omega_L S_z | j m_j \rangle$ dans le système de vecteurs propres $|n l j m_j\rangle$ qui sont des vecteurs propres de \mathbf{L}^2 , \mathbf{J}^2 , \mathbf{S}^2 et J_z . Le calcul réalisé à titre d'exercice (voir exercice 17.1) montre qu'on obtient :

$$\langle j m_j | \omega_L S_z | j m_j \rangle = \omega_L \hbar m_j (g - 1) \quad (17.2.10)$$

où le coefficient g , appelé *facteur de Landé*, a pour valeur :

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad (17.2.11)$$

L'énergie de perturbation $E_Z^{(1)}$, compte tenu de (17.2.9) et (17.2.10) devient :

$$E_Z^{(1)} = \omega_L \hbar m_j g = \mu_B B g m_j \quad (17.2.12)$$

On constate que, pour une valeur déterminée de j et l , l'énergie de perturbation dépend de m_j ; la dégénérescence du niveau n est donc totalement levée. À un ensemble

de valeurs des nombres quantiques n, l, j, m_j correspond un niveau d'énergie E_{nljm_j} auquel est attaché un seul vecteur d'état $|nljm_j\rangle$. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, nous avons :

$$j = 1/2 \quad \text{si} \quad l = 0 \quad ; \quad j = l \pm 1/2 \quad \text{si} \quad l \neq 0 \quad (17.2.13)$$

On en déduit l'expression du facteur de Landé :

$$g = \frac{2(l+1)}{2l+1} \quad \text{si} \quad j = l + 1/2 \quad ; \quad g = \frac{2l}{2l+1} \quad \text{si} \quad j = l - 1/2 \quad (17.2.14)$$

► Exemple de spectre Zeeman

Étudions la transition :

$$2^2S_{1/2} \leftrightarrow 3^2P_{3/2} \quad (17.2.15)$$

Pour le niveau $2^2S_{1/2}$, nous avons $l = 0, s = 1/2$ d'où $j = 1/2$; le facteur de Landé est $g = 2$ et les valeurs possibles de m_j sont égales à $\pm 1/2$. Il en résulte que le niveau $2^2S_{1/2}$ est dédoublé en deux sous-niveaux déplacés de l'énergie de perturbation $E_{ZS}^{(1)}$:

$$E_{ZS}^{(1)} = \pm \mu_B B \quad (17.2.16)$$

De même pour le niveau $3^2P_{3/2}$, nous avons $l = 1, s = 1/2, j = 3/2$; le facteur de Landé est $g = 4/3$ et m_j prend les valeurs $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. On obtient quatre sous-niveaux, schématisés sur la figure 17.2, dont les écarts par rapport au niveau non perturbé sont respectivement :

$$E_{ZP}^{(1)} = -2\mu_B B \quad ; \quad -\frac{2}{3}\mu_B B \quad ; \quad \frac{2}{3}\mu_B B \quad ; \quad 2\mu_B B \quad (17.2.17)$$

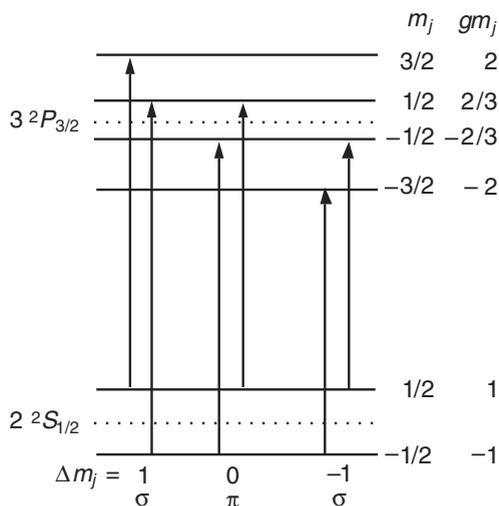


Figure 17.2

Les transitions entre les sous-niveaux Zeeman sont prévues par les règles de sélection :

$$\Delta m_j = 0, \pm 1 \tag{17.2.18}$$

On obtient six transitions Zeeman. La condition $\Delta m_j = 0$ donne deux composantes π et les conditions $\Delta m_j = \pm 1$, quatre composantes σ . Ces dernières donnent des rayonnements polarisés circulairement qu'on observe dans la direction parallèle à celle du champ magnétique. Ces transitions σ peuvent également être observées dans une direction perpendiculaire au champ magnétique, leur rayonnement étant alors devenu polarisé rectilignement selon une direction perpendiculaire à \mathbf{B} .

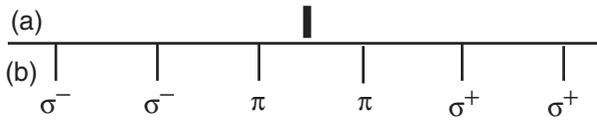


Figure 17.3

Le rayonnement des composantes π est polarisé parallèlement au champ magnétique et n'est donc pas observable dans la direction de \mathbf{B} . La figure 17.3 montre la disposition des raies Zeeman (b) par rapport à la raie initiale (a) sur une échelle ν de fréquences. On note que l'écart entre les composantes est constant.

17.2.4 Effet Paschen-Bach

Lorsque le champ magnétique est très intense, l'énergie d'interaction W_Z est plus importante que les termes de structure fine W_F . Dans ces conditions, on doit prendre comme hamiltonien d'ordre zéro :

$$H_{PB} = H_0 + W_Z \tag{17.2.19}$$

et l'hamiltonien W_F sera considéré comme une perturbation d'ordre un.

Les valeurs propres de H_{PB} sont obtenues aisément à partir des états $|n l m_l m_s\rangle$ qui sont des vecteurs propres de \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_z et S_z . Puisque $W_Z = \omega_L(L_z + 2S_z)$ et que les valeurs propres de L_z et S_z sont respectivement $\hbar m_l$ et $\hbar m_s$, il s'ensuit que les valeurs propres de H_{PB} sont :

$$E_{PB}^{(0)} = E^{(0)} + \omega_L \hbar (m_l + 2m_s) \tag{17.2.20}$$

où les $E^{(0)}$ sont les valeurs propres de H_0 .

Considérons à présent l'hamiltonien W_F en ne retenant que le terme d'interaction spin-orbite W_{SO} donné par (11.1.28), à savoir :

$$W_{SO} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \tag{17.2.21}$$

Le terme W_{SO} est suffisant pour faire apparaître la décomposition des niveaux $E_{PB}^{(0)}$. À une valeur donnée de $m = m_l + 2m_s$, correspond une dégénérescence d'ordre deux

car une valeur m peut être obtenue pour $m_l = m \pm 1$ correspondant à $m_s = \mp 1/2$. Les termes diagonaux de $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ sont respectivement donnés par :

$$\langle m \pm 1, \mp 1/2 | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m \pm 1, \mp 1/2 \rangle = \mp \frac{\hbar^2}{2} (m \pm 1) = \hbar^2 m_s m_l \quad (17.2.22)$$

car seule la partie $L_z S_z$ du produit scalaire $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ contribue aux éléments matriciels diagonaux, ainsi qu'on peut le vérifier aisément en exprimant L_x , L_y , S_x et S_y en fonction des opérateurs L_{\pm} et S_{\pm} (formule 6.2.4).

L'énergie de perturbation donnée par W_{SO} est donc égale à :

$$E_{LS}^{(1)} = \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \langle n l | \frac{1}{R^3} | n l \rangle m_l m_s \quad (17.2.23)$$

Compte tenu de l'expression de la quantité $\langle R^{-3} \rangle$, donnée en (7.3.47), le calcul de cet élément matriciel a pour expression :

$$E_{LS}^{(1)} = \frac{m_e e^8}{\hbar^4 c^2} \frac{m_l m_s}{n^3 l(l+1)(2l+1)} \quad (17.2.24)$$

Un état $|n l m_l m_s\rangle$ correspond à un niveau d'énergie E_{PB} , défini par les quatre nombres quantiques n, l, m_l, m_s et donné par :

$$E_{PB} = E_{PB}^{(0)} + E_{LS}^{(1)} \quad (17.2.25)$$

Dans l'expression de E_{PB} figurent les nombres m et les produits $m_l m_s$; si des couples de nombres $(m, m_l m_s)$ sont identiques pour des valeurs m_l et m_s différentes, le niveau sera dégénéré et la perturbation W_{SO} lève partiellement cette dégénérescence.

► Structure du niveau 3^2P

Considérons, par exemple, le niveau 3^2P pour lequel les valeurs de m_l sont égales à $-1, 0, 1$ et $m_s = \pm 1/2$. Les couples $(m, m_l m_s)$ distincts sont alors les suivants :

$$(m, m_l m_s) : (2, 1/2), (1, 0), (0, -1/2), (-1, 0), (-2, 1/2) \quad (17.2.26)$$

L'effet des champs magnétiques intenses sera donc de faire apparaître cinq sous-niveaux qui existent déjà dans l'expression de $E_{PB}^{(0)}$ donnée par (17.2.20). L'énergie d'interaction spin-orbite ne fait que déplacer ces niveaux sans modifier leur structure.

De manière générale, à un niveau défini par un nombre quantique azimutal l ($l \neq 0$) correspondent $(2l+3)$ valeurs de m , de $-(l+1)$ à $(l+1)$. Les transitions Paschen-Bach sont prévues par les règles de sélection :

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_s = 0 \quad (17.2.27)$$

17.3 EFFET ZEEMAN DE STRUCTURE HYPERFINE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

17.3.1 Effet Zeeman de structure hyperfine

Nous nous limitons à l'étude de l'effet Zeeman de structure hyperfine du niveau fondamental $1s$ de l'atome d'hydrogène qui ne possède pas de structure fine. Les autres niveaux sont plus complexes puisqu'ils possèdent à la fois une structure fine et hyperfine.

► Hamiltonien de l'atome dans l'état $1s$

L'énergie d'interaction du champ magnétique \mathbf{B} avec les moments magnétiques de l'atome d'hydrogène \mathbf{M}_L , \mathbf{M}_S et \mathbf{M}_I s'écrit :

$$W_Z = -(\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S + \mathbf{M}_I) \cdot \mathbf{B} \quad (17.3.1)$$

Le moment \mathbf{M}_I du noyau étant très petit par rapport au moment \mathbf{M}_S de l'électron, nous négligerons le terme d'interaction $-\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{B}$. De plus, pour l'état $1s$, on a $l = 0$ et la contribution du moment orbital est nulle. Finalement l'hamiltonien Zeeman que nous utiliserons se réduit à :

$$W_Z^{(1)} = 2\omega_L S_z \quad (17.3.2)$$

D'autre part, nous avons vu que l'hamiltonien hyperfin du niveau $1s$ est donné par (16.3.20) sous la forme $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$. L'hamiltonien Zeeman de structure hyperfine de l'atome d'hydrogène dans l'état $1s$ s'écrit donc :

$$H_{ZF} = H_0 + \mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + 2\omega_L S_z \quad (17.3.3)$$

Comme pour l'effet Zeeman de structure fine, on est conduit à distinguer trois modes de calcul selon l'importance du champ magnétique.

- Lorsque le champ est faible, on a $W_Z^{(1)}$ qui est petit devant l'hamiltonien hyperfin $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$. Le terme $W_Z^{(1)}$ est alors traité comme une perturbation des états $|S = 1/2, I = 1/2, F, m_F\rangle$ de l'atome.

- Lorsque le champ est fort, le terme hyperfin est considéré comme une perturbation des états $|S = 1/2, I = 1/2, m_S, m_I\rangle$.

- Enfin, dans le cas de champs d'intensité intermédiaire, c'est la perturbation totale $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + 2\omega_L S_z$ qui est prise en compte.

17.3.2 Champ faible

La structure hyperfine du niveau $1s$ comporte un niveau hyperfin non dégénéré $F = 0$ et un niveau $F = 1$ dégénéré trois fois puisqu'on a : $m_F = -1, 0, 1$. Calculons les éléments matriciels diagonaux de l'opérateur $2\omega_L S_z$ considéré comme un opérateur de perturbation des états $|F, m_F\rangle$. Ces états correspondent à ceux résultant de la composition de deux spins $1/2$, ceux de l'électron et du noyau. Les calculs du paragraphe 10.3.4 sont donc utilisables en remplaçant les états $|S, M\rangle$ par les états $|F, m_F\rangle$.

a) *Sous-espace $F = 1$*

Dans le sous-espace $F = 1$, l'action de S_z sur les vecteurs $|F, m_F\rangle$ nous donne :

$$S_z |1, 1\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, 1\rangle \quad ; \quad S_z |1, 0\rangle = \frac{\hbar}{2} |0, 0\rangle \quad ; \quad S_z |1, -1\rangle = -\frac{\hbar}{2} |1, -1\rangle \quad (17.3.4)$$

Les éléments matriciels diagonaux de $2\omega_L S_z$ ont donc pour valeur :

$$\text{état } |1, 1\rangle : \hbar \omega_L \quad ; \quad \text{état } |1, 0\rangle : 0 \quad ; \quad \text{état } |1, -1\rangle : -\hbar \omega_L \quad (17.3.5)$$

L'effet Zeeman de structure hyperfine lève donc la dégénérescence du niveau hyperfin $1s_{1/2}$ ($F = 1$) ; on obtient trois sous-niveaux équidistants qui varient linéairement en fonction de l'intensité B du champ magnétique.

b) *Sous-espace $F = 0$*

Dans le sous-espace $F = 0$, l'action de S_z se calcule à l'aide de la formule (10.3.25) du vecteur $|0, 0\rangle$, d'où :

$$S_z |0, 0\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, 0\rangle \quad (17.3.6)$$

L'élément matriciel $\langle 0, 0 | S_z | 0, 0 \rangle$ est donc égal à zéro. Le sous-niveau $F = 0$, non dégénéré, ne subit aucun déplacement. Pour les champs faibles, la figure 17.4 schématise les variations des niveaux d'énergie.

17.3.3 Champ fort

Lorsque le champ est fort, le terme $2\omega_L S_z$ devient prépondérant ; il possède une matrice diagonale dans la base $|m_s, m_l\rangle$. On a :

$$2\omega_L S_z |m_s, m_l\rangle = 2\omega_L m_s \hbar |m_s, m_l\rangle \quad (17.3.7)$$

Les valeurs propres de l'opérateur Zeeman $W_Z^{(1)} = 2\omega_L S_z$ sont donc égales à $\pm \hbar \omega_L$ puisque $m_s = \pm 1/2$; chacune d'elles est dégénérée deux fois car $m_l = \pm 1/2$. On obtient deux sous-espaces formés des vecteurs propres $|m_s = 1/2, m_l = \pm 1/2\rangle$ et $|m_s = -1/2, m_l = \pm 1/2\rangle$ correspondant chacun à une valeur propre de l'opérateur Zeeman. Ces états propres sont les états d'ordre zéro pour le calcul de la perturbation hyperfine $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$.

► *Sous-niveaux Zeeman*

Les matrices de l'opérateur $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ sont diagonales dans les deux sous-espaces $\{|m_s = 1/2, m_l = \pm 1/2\rangle\}$ et $\{|m_s = -1/2, m_l = \pm 1/2\rangle\}$. En effet, remarquons que l'opérateur $\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (17.3.8)$$

et qu'il commute donc avec F_z . D'autre part, les vecteurs de base de chacun des sous-espaces sont également vecteurs propres de F_z mais ne correspondent pas à la même

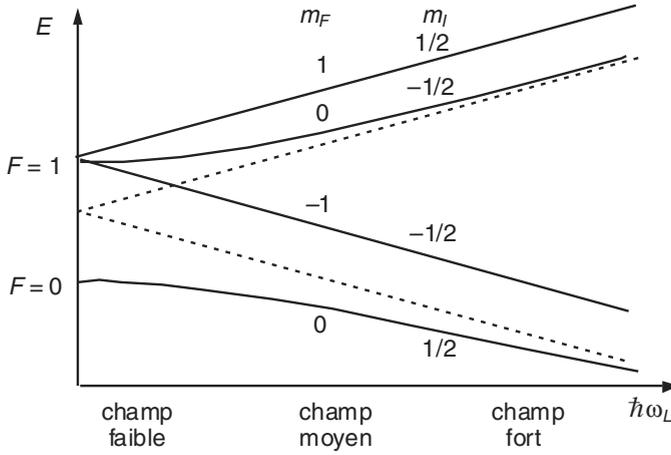


Figure 17.4

valeur de $m_F = m_s + m_I$; les matrices de F_z sont donc diagonales dans ces deux sous-espaces et, par suite, il en est de même pour les matrices de $\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$. En utilisant la relation :

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = I_z S_z + \frac{1}{2}(I_+ S_- + I_- S_+) \quad (17.3.9)$$

les éléments matriciels diagonaux de $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ s'écrivent :

$$\langle m_s, m_I | \mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} | m_s, m_I \rangle = \langle m_s, m_I | \mathcal{A} I_z S_z | m_s, m_I \rangle = \mathcal{A} \hbar^2 m_s m_I \quad (17.3.10)$$

puisque les opérateurs $I_+ S_-$ et $I_- S_+$ engendrent des éléments matriciels nuls. Finalement, on obtient quatre sous-niveaux Zeeman distincts dont les énergies sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{états } |m_s = \frac{1}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2}\rangle & : \quad \hbar \omega_L \pm \frac{\mathcal{A} \hbar^2}{4} \\ \text{états } |m_s = -\frac{1}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2}\rangle & : \quad -\hbar \omega_L \mp \frac{\mathcal{A} \hbar^2}{4} \end{aligned} \quad (17.3.11)$$

Les sous-niveaux Zeeman varient linéairement en fonction du champ magnétique B . La figure 17.4 montre les variations des niveaux d'énergie en fonction de $\hbar \omega_L$; on obtient deux droites parallèles séparées par une énergie $\mathcal{A} \hbar^2/2$, pour chaque orientation du spin électronique.

17.3.4 Champ moyen

Dans le cas de champs intermédiaires, la perturbation $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + 2\omega_L S_z$ est calculée dans la base $|F, m_F\rangle$. Les états $|F, m_F\rangle$ sont des états propres de $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ et sa matrice est donc diagonale dans cette base; ses éléments diagonaux sont égaux à $\mathcal{A} \hbar^2/4$ pour $F = 1$ et à $-3\mathcal{A} \hbar^2/4$ pour $F = 0$.

La matrice de S_z sur la base $|F, m_F\rangle$ se calcule aisément en utilisant les relations (17.3.4) et (17.3.6). En classant les vecteurs de base dans l'ordre $|1, 1\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |0, 0\rangle$, on obtient la matrice suivante pour l'opérateur de perturbation $\mathcal{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + 2\omega_L S_z$:

$$\begin{bmatrix} (\mathcal{A} \hbar^2/4) + \hbar \omega_L & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\mathcal{A} \hbar^2/4) - \hbar \omega_L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{A} \hbar^2/4 & \hbar \omega_L \\ 0 & 0 & \hbar \omega_L & -3\mathcal{A} \hbar^2/4 \end{bmatrix} \quad (17.3.12)$$

Les sous-matrices d'ordre un qui figurent dans (17.3.12) donnent les valeurs propres suivantes :

$$E_1 = (\mathcal{A} \hbar^2/4) + \hbar \omega_L \quad ; \quad E_2 = (\mathcal{A} \hbar^2/4) - \hbar \omega_L \quad (17.3.13)$$

La valeur E_1 est associée à l'état $|F = 1, m_F = 1\rangle$ et E_2 à $|F = 1, m_F = -1\rangle$. Ces deux niveaux ont déjà été obtenus en champs faible et fort, et sont représentés, sur la figure 17.4, par deux droites en trait plein de pentes 1 et -1 , d'origine $\mathcal{A} \hbar^2/4$.

L'équation aux valeurs propres de la sous-matrice d'ordre deux qui figure dans (17.3.12) s'écrit :

$$\left(\frac{\mathcal{A} \hbar^2}{4} - E \right) \left(\frac{-3\mathcal{A} \hbar^2}{4} - E \right) - \hbar^2 \omega_L^2 = 0 \quad (17.3.14)$$

Les racines de cette équation nous donnent les valeurs propres :

$$\begin{aligned} E_3 &= (-\mathcal{A} \hbar^2/4) + [(\mathcal{A} \hbar^2/2)^2 + \hbar^2 \omega_L^2]^{1/2} \\ E_4 &= (-\mathcal{A} \hbar^2/4) - [(\mathcal{A} \hbar^2/2)^2 + \hbar^2 \omega_L^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (17.3.15)$$

La valeur E_3 est associée à l'état $|F = 1, m_F = 0\rangle$ et E_4 à $|F = 0, m_F = 0\rangle$. Ces niveaux sont représentés sur la figure 17.4, en trait plein, par les deux branches d'une hyperbole. Les tangentes à ces branches en $\omega_L = 0$ sont horizontales, ce qui correspond, dans l'approximation faite en champ faible, à une perturbation nulle de S_z sur les états hyperfins $|F = 1, m_F = 0\rangle$ et $|F = 0, m_F = 0\rangle$.

Les asymptotes de cette hyperbole, en traits pointillés, sont les droites d'équation :

$$E = -(\mathcal{A} \hbar^2/4) \pm \hbar \omega_L \quad (17.3.16)$$

obtenues dans l'approximation du champ fort et correspondant aux états $|m_s = 1/2, m_l = -1/2\rangle$ et $|m_s = -1/2, m_l = 1/2\rangle$.

17.4 RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

17.4.1 Principe

Diverses techniques utilisent des champs magnétiques oscillants qui engendrent des phénomènes de résonance mis en évidence en spectroscopie de *résonance magnétique nucléaire (RMN)* ainsi qu'en *résonance de spin électronique (RSE)*. Sans entrer dans le détail de ces techniques nous allons en étudier le principe.

a) Équation de Schrödinger

Considérons un atome d'hydrogène dans son état fondamental, plongé dans un champ magnétique constant $\vec{\mathcal{B}}_0$ orienté dans le sens positif de l'axe Oz . Appliquons un deuxième champ magnétique $\vec{\mathcal{B}}_1$, perpendiculaire à l'axe Oz , tel que :

$$\vec{\mathcal{B}}_1 = B_1 \cos \omega t \mathbf{e}_1 + B_1 \sin \omega t \mathbf{e}_2 \quad (17.4.1)$$

où \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 sont les vecteurs de base respectifs des axes Ox et Oy . Le champ $\vec{\mathcal{B}}_1$ est supposé très faible par rapport à $\vec{\mathcal{B}}_0$, soit $|\vec{\mathcal{B}}_1| \ll |\vec{\mathcal{B}}_0|$. C'est un champ de module constant B_1 qui tourne autour de l'axe Oz à la fréquence $\omega/2\pi$. L'opérateur hamiltonien H de l'électron de l'atome s'écrit :

$$H = H' + \frac{e_0 \hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1) \quad (17.4.2)$$

où H' est l'hamiltonien (17.1.2). Écrivons les fonctions d'onde sous la forme : $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\varphi(t, s)$ où $\varphi(t, s)$ est un spineur à deux composantes $\alpha(t)$ et $\beta(t)$. L'équation de Schrödinger $H\psi = i\hbar d\psi/dt$ se réduit pour le spineur à l'équation :

$$i\hbar \frac{d\varphi(t, s)}{dt} = \frac{e_0 \hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1)\varphi(t, s) \quad (17.4.3)$$

b) Calcul des composantes du spineur

Introduisons les notations suivantes :

$$\omega_0 = \frac{e_0 B_0}{2m_e} \quad ; \quad \omega_1 = \frac{e_0 B_1}{2m_e} \quad ; \quad \omega_L = 2\omega_0 \quad (17.4.4)$$

L'équation de Schrödinger (17.4.3) s'écrit, en utilisant les expressions explicites des matrices de Pauli :

$$i \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{bmatrix} \quad (17.4.5)$$

Posons $\alpha(t) = \eta(t) \exp(-i\omega_0 t)$, $\beta(t) = \gamma(t) \exp(i\omega_0 t)$; reportant ces expressions dans (17.4.5) et développant le produit des matrices, on obtient deux équations différentielles couplées :

$$i \frac{d\eta(t)}{dt} = \omega_1 e^{i(\omega_L - \omega)t} \gamma(t) \quad (17.4.6a)$$

$$i \frac{d\gamma(t)}{dt} = \omega_1 e^{-i(\omega_L - \omega)t} \eta(t) \quad (17.4.6b)$$

Éliminons $\gamma(t)$ en dérivant par rapport au temps la première de ces équations et en substituant $d\gamma(t)/dt$ ainsi obtenu dans la seconde; il vient :

$$\frac{d^2 \eta(t)}{dt^2} - i(\omega_L - \omega) \frac{d\eta(t)}{dt} + \omega_1^2 \eta(t) = 0 \quad (17.4.7)$$

En cherchant des solutions sous la forme $\eta(t) = c \exp(i\lambda t)$, l'équation caractéristique nous donne pour racines :

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\omega_L - \omega \pm \sqrt{(\omega_L - \omega)^2 + 4\omega_1^2} \right) \quad (17.4.8)$$

Posons $\lambda_1 = \lambda_+$ et $\lambda_2 = \lambda_-$. La solution générale de l'équation (17.4.7) est de la forme : $\eta(t) = c_1 \exp(i\lambda_1 t) + c_2 \exp(i\lambda_2 t)$. En reportant cette solution dans l'équation (17.4.6a), on obtient l'expression de $\gamma(t)$. Finalement, les solutions $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ sont donc les suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= e^{-i\omega_0 t} (c_1 e^{i\lambda_1 t} + c_2 e^{i\lambda_2 t}) \\ \beta(t) &= -\frac{1}{\omega_1} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} (\lambda_1 c_1 e^{i\lambda_1 t} + \lambda_2 c_2 e^{i\lambda_2 t}) \end{aligned} \quad (17.4.9)$$

Déterminons les constantes c_1 et c_2 en supposant qu'au temps $t = 0$ l'électron soit dans l'état correspondant à $m_s = -1/2$. Dans ce cas, $\alpha(t = 0) = 0$ et $\beta(t = 0) = 1$. On en déduit les constantes en faisant $t = 0$ dans (17.4.9), d'où :

$$c_1 = \frac{\omega_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = -c_2 \quad (17.4.10)$$

c) Résonance magnétique

Calculons la probabilité $P_1(t, \omega)$ pour qu'au temps t l'électron ait un spin dans l'état $m_s = 1/2$; on obtient :

$$P_1(t, \omega) = |\alpha(t)|^2 = \frac{4\omega_1^2}{(\omega_L - \omega)^2 + 4\omega_1^2} \frac{1 - \cos \sqrt{(\omega_L - \omega)^2 + 4\omega_1^2} t}{2} \quad (17.4.11)$$

La probabilité $P_1(t, \omega)$ est le produit d'un premier facteur qui présente un maximum lorsque $\omega = \omega_L$, par un second, toujours positif, qui oscille entre zéro et un. Pour $\omega = \omega_L$, la probabilité devient :

$$P_1(t, \omega_L) = \frac{1}{2} (1 - \cos 2\omega_1 t) \quad (17.4.12)$$

La fonction $P_1(t, \omega_L)$ oscille au cours du temps avec la période π/ω_1 et une amplitude maximale égale à un. La probabilité $P_1(t, \omega_L)$ diminue rapidement lorsque ω s'éloigne de $\omega_L = 2\omega_0$, car $\omega_1 \ll \omega_0$ par suite de la différence d'intensité entre les champs magnétiques \vec{B}_1 et \vec{B}_0 .

On obtient donc un phénomène, dit de *résonance magnétique*, lorsque $\omega = \omega_L$, qui permet d'exciter l'électron d'un état de spin à un autre.

d) Champ magnétique oscillant

En pratique, il est plus facile de réaliser un champ magnétique oscillant, dans une direction fixe, qu'un champ tournant. Or on obtient également un phénomène de résonance pour un champ oscillant car celui-ci peut être décomposé en la somme de deux champs tournant en sens inverse, l'un ayant une pulsation ω , l'autre $-\omega$.

Considérons, par exemple, un champ $\vec{B}_1 = B_1 \cos \omega t \mathbf{e}_1$ oscillant dans la direction Ox . On peut écrire :

$$\vec{B}_1 = (B_1/2) [(\cos \omega t \mathbf{e}_1 + \sin \omega t \mathbf{e}_2) + (\cos(-\omega t) \mathbf{e}_1 + \sin(-\omega t) \mathbf{e}_2)] \quad (17.4.13)$$

Lorsqu'il y a résonance pour $\omega = \omega_L$, la pulsation $\omega = -\omega_L$ est suffisamment éloignée de ω_L pour que la contribution du terme en $-\omega_L$ devienne négligeable.

17.4.2 Applications de la résonance magnétique

a) Transitions entre sous-niveaux Zeeman de structure fine

L'étude du phénomène Zeeman anormal de l'hydrogène nous a montré que, dans un champ magnétique, un niveau de structure fine se subdivise en sous-niveaux magnétiques équidistants qui correspondent à des orientations différentes du moment magnétique de l'électron par rapport au champ.

Une transition entre les deux sous-niveaux magnétiques consécutifs du niveau $2^2S_{1/2}$, par exemple, a pour fréquence, selon (17.2.16) :

$$\nu = \frac{2E_{ZS}^{(1)}}{h} = \frac{2\mu_B B}{h} \quad (17.4.14)$$

Les transitions de résonance magnétique sont du domaine des radiofréquences et correspondent à un changement d'orientation du moment magnétique de l'atome. Dans le cas des sous-niveaux magnétiques du niveau $2^2S_{1/2}$ de l'atome d'hydrogène, par exemple, la résonance magnétique renverse le moment magnétique de l'électron.

b) Transitions atomiques hyperfines

Les fréquences correspondant aux intervalles entre les niveaux hyperfins F d'un même état j , par exemple ceux de l'état fondamental d'un atome, sont du domaine des radiofréquences. Les transitions entre deux niveaux hyperfins voisins peuvent donc donner lieu à des phénomènes de résonance magnétique qui font varier la grandeur du moment magnétique de l'atome et plus particulièrement celui du noyau ; ce sont les phénomènes de *résonance magnétique nucléaire*.

Reprenons l'exemple de l'état fondamental $1^2S_{1/2}$ de l'atome d'hydrogène et de son diagramme Zeeman de structure hyperfine. Considérons les transitions possibles entre les différents sous-niveaux, schématisées sur la figure 17.5.

Dans le cas des champs faibles, les transitions se divisent en deux classes.

- Les transitions de basse fréquence correspondant à $\Delta F = 0$, entre deux sous-niveaux magnétiques d'un niveau hyperfin F , avec pour règles de sélection $\Delta m_F = \pm 1$. C'est le cas des transitions notées *a* et *b* sur la figure 17.5.
- Les transitions de haute fréquence pour lesquelles $\Delta F = \pm 1$ et $\Delta m_F = 0, \pm 1$; ce sont les transitions notées *A*, *B* et *C*.

Ces règles de transition sont à compléter par des règles de polarisation. Les transitions de haute fréquence dans des champs faibles sont des fonctions linéaires du champ. L'extrapolation vers un champ nul permet d'obtenir une valeur très précise de l'intervalle hyperfin pour la transition $F = 0 \leftrightarrow F = 1$. La transition notée *B* est indépendante du champ magnétique pour de très faibles valeurs de celui-ci et conserve une valeur constante égale à $\mathcal{A} \hbar^2$.

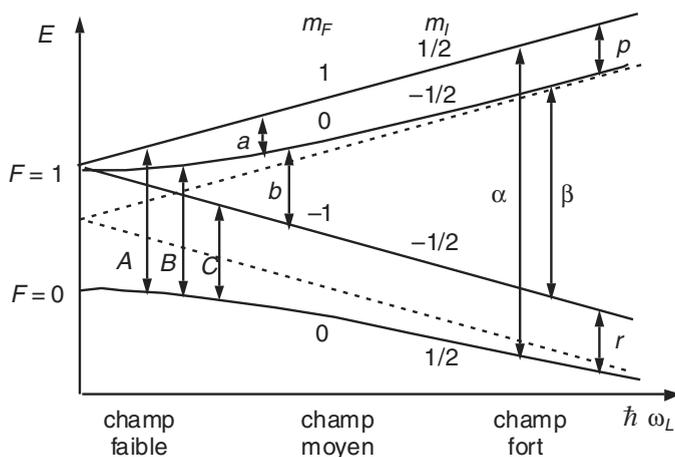


Figure 17.5

Dans le cas des champs forts, on distingue deux types de transitions.

- Celles de haute fréquence correspondant aux règles de sélection $\Delta m_j = \pm 1$, $\Delta m_l = 0$. Ce sont les transitions notées α et β sur la figure 17.5 et qui engendrent un changement d'orientation du spin électronique.
- Celles de moyenne fréquence correspondant aux règles de sélection $\Delta m_j = 0$, $\Delta m_l = \pm 1$. Ces transitions, notées *p* et *r*, correspondent à un renversement du spin nucléaire.

c) Spectrographie des radiofréquences

De nombreuses applications de la résonance magnétique existent également pour l'étude des ions et des molécules. C'est le cas, par exemple, des phénomènes de *résonance paramagnétique électronique (RPE)*, encore appelée résonance de spin électronique.

De manière générale, l'étude des transitions obtenues en soumettant un échantillon à un champ alternatif de haute fréquence, de nature électrique ou magnétique, couvre le vaste domaine de ce qu'on appelle la *spectrographie des radiofréquences*.

EXERCICES

Exercice 17.1. Facteur de Landé

Soit $\{|nljm_j\rangle\}$ le système de vecteurs propres communs à \mathbf{L}^2 , \mathbf{J}^2 , \mathbf{S}^2 , J_z . On se propose de calculer les éléments matriciels diagonaux de l'opérateur S_z dans ce système de vecteurs propres.

1. Si on représente classiquement le spin \mathbf{S} par un vecteur, ce dernier tourne autour du vecteur \mathbf{J} qui est un vecteur conservatif, dans un état non perturbé. Par raison de symétrie, la valeur moyenne \mathbf{S}_M de \mathbf{S} est un vecteur dirigé selon \mathbf{J} . Déterminer l'expression de \mathbf{S}_M en fonction de \mathbf{J} .
2. On pose $\langle nljm_j | S_z | nljm_j \rangle = \hbar m_j (g - 1)$. Calculer la valeur de g .

Solution.

1. Puisque le vecteur \mathbf{S}_M est dirigé suivant \mathbf{J} , on a : $\mathbf{S}_M = \alpha \mathbf{J}$. Multipliant scalairement par \mathbf{J} , il vient : $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_M = \alpha \mathbf{J}^2$, d'où : $\alpha = \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_M / \mathbf{J}^2 = \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} / \mathbf{J}^2$, soit :

$$\mathbf{S}_M = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}}{\mathbf{J}^2} \mathbf{J} \quad (1)$$

2. Pour la composante selon l'axe Oz , il vient : $S_{Mz} = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} / \mathbf{J}^2) J_z$. Remplaçons ces vecteurs par les opérateurs correspondants. À la composante S_{Mz} correspond la valeur moyenne $\langle S_z \rangle$. La valeur propre de l'opérateur J_z sur la base $\{|nljm_j\rangle\}$ est égale à $\hbar m_j$ et celle de \mathbf{J}^2 est : $\hbar^2 j(j+1)$. D'autre part, on a :

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

d'où la valeur propre de $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$: $(\hbar^2/2)[j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)]$. La formule (1) nous donne après projection sur l'axe des z :

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \hbar m_j \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{j(j+1)} \quad (3)$$

On a : $\langle nljm_j | S_z | nljm_j \rangle = \hbar m_j (g - 1) = \langle S_z \rangle$, d'où l'expression du facteur de Landé g :

$$g = 1 + \frac{1}{2} \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{j(j+1)} \quad (4)$$

Exercice 17.2. Déplacements du niveau d'énergie d'un atome d'hydrogène sous l'action des champs électrique et magnétique

1. Un atome d'hydrogène est plongé dans un champ magnétique \mathbf{B} parallèle à l'axe Oz . Déterminer les déplacements d'énergie du niveau $n = 2$ dus au champ \mathbf{B} , en utilisant la méthode des perturbations au premier ordre. On négligera les effets dus au spin de l'électron.
2. L'atome d'hydrogène est à présent soumis à un champ électrique \mathbf{E} parallèle à l'axe Ox . Déterminer la matrice de l'opérateur de perturbation restreinte au sous-espace des états $n = 2$.
3. L'atome est soumis simultanément aux champs \mathbf{B} et \mathbf{E} ci-dessus. Calculer les déplacements d'énergie du niveau $n = 2$.

Solution.

1. Le moment magnétique orbital de l'électron est : $\mathbf{M} = -\gamma \mathbf{L}$. L'opérateur de perturbation dû au champ \mathbf{B} s'écrit :

$$V^{(1)} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = \gamma B L_z = \omega_L L_z \quad (1)$$

Les états $|nlm\rangle$ étant des vecteurs propres de L_z , sa matrice est diagonale et ses éléments matriciels non-nuls donnent les termes correctifs de perturbation au premier ordre. Pour le niveau $n = 2$, on a :

$$E_{2lm}^{(1)} = \langle 2lm | \omega_L L_z | 2lm \rangle \quad (2)$$

Pour $l = 0$, l'état $2s$ donne : $E_{2,0,0}^{(1)} = 0$. Pour $l = 1$, les états $2p$ donnent :

$$m = 0 : E_{2,1,0}^{(1)} = 0 \quad ; \quad m = 1 : E_{2,1,1}^{(1)} = \hbar \omega_L \quad ; \quad m = -1 : E_{2,1,-1}^{(1)} = -\hbar \omega_L$$

2. Le moment dipolaire électrique de l'atome s'écrit : $\mathbf{D} = -e_0 \mathbf{r}$. L'opérateur de perturbation $V^{(2)}$ dû au champ électrique \mathbf{E} est :

$$V^{(2)} = e_0 \mathbf{R} \cdot \mathbf{E} = e_0 X \mathcal{E} \quad (3)$$

Les éléments matriciels de $V^{(2)}$ sur le sous-espace des états $n = 2$ sont :

$$V_{l'm'lm}^{(2)} = \langle 2l'm' | e_0 X \mathcal{E} | 2lm \rangle \quad (4)$$

Les fonctions d'onde $\psi_{2lm}(r, \theta, \varphi)$ étant en coordonnées sphériques, l'opérateur X s'écrit en fonction de ces coordonnées : $x = r \sin \theta \cos \varphi$, d'où :

$$V_{l'm'lm}^{(2)} = e_0 \mathcal{E} \int_0^\infty R_{2l'}(r) r^3 R_{2l}(r) dr \iint Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \sin^2 \theta \cos \varphi Y_{lm}(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (5)$$

Les intégrales angulaires sont nulles pour $l = l' = 0$ et $l = l' = 1$. Seuls ne sont pas nuls les termes avec $l' = 0, l = 1$ et $l' = 1, l = 0$, avec $m = \pm 1$. On obtient les éléments matriciels suivants non nuls :

$$\begin{aligned} \langle 2, 1, 1 | V^{(2)} | 2, 0, 0 \rangle &= \langle 2, 0, 0 | V^{(2)} | 2, 1, 1 \rangle = \hbar \alpha \\ \langle 2, 1, -1 | V^{(2)} | 2, 0, 0 \rangle &= \langle 2, 0, 0 | V^{(2)} | 2, 1, -1 \rangle = -\hbar \alpha \end{aligned} \quad (6)$$

avec $\alpha = -12\pi \varepsilon_0 \hbar \mathcal{E} / \sqrt{2} m_e e_0$.

3. Lorsque les champs \mathbf{B} et \mathbf{E} agissent simultanément, la perturbation est égale à $V^{(3)} = V^{(1)} + V^{(2)}$. On choisit l'ordre suivant de classement des vecteurs d'état : $|2, 1, 1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 0, 0\rangle$, d'où la matrice de $V^{(3)}$:

$$\hbar \begin{bmatrix} \omega_L & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_L & -\alpha \\ \alpha & 0 & -\alpha & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Les valeurs propres de cette matrice donnent les déplacements des niveaux d'énergie. L'équation caractéristique est :

$$\lambda^2(\omega_L^2 + 2\alpha^2 - \lambda^2) = 0 \quad (8)$$

d'où les déplacements des niveaux :

$$E_0^{(1)} = 0 \quad (9)$$

et

$$E_{\pm}^{(1)} = \pm \hbar \sqrt{\omega_L^2 + 2\alpha^2} \quad (10)$$

Sans tenir compte du spin, le niveau E_2 reste doublement dégénéré.

Exercice 17.3. Transitions électroniques et nucléaires de l'atome d'hydrogène sous l'action d'un champ magnétique

1. Un atome d'hydrogène est plongé dans un champ magnétique \mathbf{B} parallèle à Oz . Écrire l'hamiltonien Zeeman H_Z de structure fine et hyperfine de l'atome en ne prenant en compte que les interactions dues aux spins électronique et nucléaire. L'interaction hyperfine est de la forme : $W_{hZ} = (\mathcal{A}/\hbar^2)\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$. On pose $\omega_e = 2\mu_B B/\hbar$; $\omega_n = -g_I\mu_N B/\hbar$
2. Écrire H_Z en fonction des matrices de Pauli σ_e et σ_n agissant respectivement dans l'espace des états de spin de l'électron et dans celui du noyau. On pose : $\mathcal{A} = 2\hbar\alpha$.
3. On note $|\varepsilon_e, \varepsilon_n\rangle = |\varepsilon_e\rangle \otimes |\varepsilon_n\rangle$, avec $\varepsilon_e = \pm 1$ et $\varepsilon_n = \pm 1$, les vecteurs propres communs à S_z et I_z . Ces vecteurs forment une base de l'espace des états de spin de l'atome. Calculer l'action de la matrice $\sigma_e \cdot \sigma_n$ sur les vecteurs $|\varepsilon_e, \varepsilon_n\rangle$.
4. Calculer l'expression de la matrice de l'hamiltonien H_Z sur la base $\{|\varepsilon_e, \varepsilon_n\rangle\}$. Déterminer les valeurs et les vecteurs propres de cette matrice. On pose : $\omega = (\omega_e - \omega_n)/2$.
5. Le champ \mathbf{B} est tel que $|\omega_e| \gg |\alpha|$. Déterminer les valeurs approchées des valeurs propres, au premier ordre en α/ω .
6. Un champ électromagnétique ne peut induire des transitions qu'entre deux états qui ne diffèrent que par la valeur d'un seul spin. Classifier ensemble les transitions électroniques et nucléaires possibles, dans l'approximation $|\omega_e| \gg |\alpha|$.
7. Déterminer les fréquences correspondant à ces transitions pour un champ magnétique de 1 tesla. On a : $\mathcal{A}/2\pi\hbar = 1\,420$ MHz.

Solution.

1. L'énergie d'interaction du champ magnétique \mathbf{B} avec les moments magnétiques de spin, \mathbf{M}_S (spin électronique) et \mathbf{M}_I (spin nucléaire), de l'atome d'hydrogène, est :

$$W_Z = -(\mathbf{M}_S + \mathbf{M}_I) \cdot \mathbf{B} \quad (1)$$

L'hamiltonien complet de spin s'écrit, compte tenu de l'hamiltonien hyperfin :

$$H_Z = \omega_e S_z + \omega_n I_z + \frac{\mathcal{A}}{\hbar^2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (2)$$

2. Les matrices de Pauli sont liées au spin par $\mathbf{S} = (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}_e$, $\mathbf{I} = (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}_n$, d'où :

$$H_Z = \frac{\hbar}{2}(\omega_e \sigma_{ez} + \omega_n \sigma_{nz} + \alpha \boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_n) \quad (3)$$

3. L'action des opérateurs représentés par les matrices de Pauli sur les vecteurs $|+\rangle$ et $|-\rangle$ est donnée par les relations (7) de l'exercice 10.2, soit :

$$\sigma_x |\pm\rangle = |\mp\rangle \quad ; \quad \sigma_y |\pm\rangle = \pm i |\mp\rangle \quad ; \quad \sigma_z |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle \quad (4)$$

On a : $\boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_n = \sigma_{ex} \sigma_{nx} + \sigma_{ey} \sigma_{ny} + \sigma_{ez} \sigma_{nz}$. Chaque matrice $\boldsymbol{\sigma}_e$ et $\boldsymbol{\sigma}_n$ n'opère respectivement que sur les états relatifs aux spins électronique ou nucléaire. Par exemple :

$$\sigma_{ex} \sigma_{nx} |\varepsilon_e\rangle \otimes |\varepsilon_n\rangle = \sigma_{ex} |\varepsilon_e\rangle \otimes \sigma_{nx} |\varepsilon_n\rangle \quad (5)$$

d'où :

$$\sigma_{ex} \sigma_{nx} |++\rangle = |-\rangle \otimes |-\rangle = |--\rangle \quad (6)$$

De même, les relations (4) nous donnent :

$$\sigma_{ey} \sigma_{ny} |++\rangle = -|--\rangle \quad ; \quad \sigma_{ez} \sigma_{nz} |++\rangle = |++\rangle \quad (7)$$

En additionnant (6) et (7), il vient :

$$\boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_n |++\rangle = |++\rangle \quad (8)$$

Des calculs analogues donnent :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_n |+-\rangle &= 2|+-\rangle - |+-\rangle \quad ; \quad \boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_n |-+\rangle = 2|-+\rangle - |-+\rangle \\ \boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_n |--\rangle &= |--\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

4. Classons les vecteurs de base dans l'ordre suivant : $|++\rangle$, $|+-\rangle$, $|-+\rangle$, $|--\rangle$. Les éléments matriciels de H_Z sont donnés par : $\langle \varepsilon_e \varepsilon_n | H_Z | \varepsilon_e \varepsilon_n \rangle$. Par exemple :

$$\langle ++ | \frac{\hbar}{2}(\omega_e \sigma_{ez} + \omega_n \sigma_{nz} + \alpha \boldsymbol{\sigma}_e \cdot \boldsymbol{\sigma}_n) | ++ \rangle = \frac{\hbar}{2}(\omega_e + \omega_n + \alpha) \quad (10)$$

d'où la matrice :

$$H_Z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \omega_e + \omega_n + \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\omega - \alpha & 2\alpha & 0 \\ 0 & 2\alpha & -2\omega - \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(\omega_e + \omega_n) + \alpha \end{bmatrix} \quad (11)$$

Aux valeurs propres $E^{(1)}_{\pm} = (\hbar/2)[\pm(\omega_e + \omega_n) + \alpha]$ correspondent les vecteurs propres respectifs $|++\rangle$ et $|--\rangle$. On a, d'autre part, les valeurs propres :

$$E^{(2)}_{\pm} = \hbar \left(-\frac{\alpha}{2} \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2} \right) \quad (12)$$

Soit $\tan \theta = \alpha/(\omega + \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})$. On a les vecteurs propres suivants :

$$\begin{aligned} \cos \theta |+-\rangle + \sin \theta |-+\rangle &\text{ associé à } E^{(2)}_+ \\ -\sin \theta |+-\rangle + \cos \theta |-+\rangle &\text{ associé à } E^{(2)}_- \end{aligned} \quad (13)$$

5. Lorsque $|\omega_e| \gg |\alpha|$, on a $\tan \theta \simeq 0$, $\sin \theta \simeq 0$ et $\cos \theta \simeq 1$. Les vecteurs et les valeurs propres associées deviennent alors :

$$|+-\rangle, E^{(2)}_+ \simeq \hbar(\omega - \alpha/2) \quad ; \quad |-+\rangle, E^{(2)}_- \simeq -\hbar(\omega + \alpha/2) \quad (14)$$

6. Les transitions nucléaires possibles sont $|\varepsilon_e+\rangle \leftrightarrow |\varepsilon_e-\rangle$:

$$\begin{aligned} |++\rangle \leftrightarrow |+-\rangle \quad ; \quad \Delta E_1 = E^{(1)}_+ - E^{(2)}_+ = \hbar(\omega_n + \alpha) \\ |-+\rangle \leftrightarrow |--\rangle \quad ; \quad \Delta E_2 = \hbar(\omega_n - \alpha) \end{aligned} \quad (15)$$

Les transitions électroniques possibles sont $|+\varepsilon_n\rangle \leftrightarrow |-\varepsilon_n\rangle$:

$$\begin{aligned} |++\rangle \leftrightarrow |-+\rangle \quad ; \quad \Delta E_3 = \hbar(\omega_e + \alpha) \\ |+-\rangle \leftrightarrow |--\rangle \quad ; \quad \Delta E_4 = \hbar(\omega_e - \alpha) \end{aligned} \quad (16)$$

7. Les fréquences angulaires sont égales à : $\nu = \Delta E/2\pi\hbar$, d'où, pour les transitions nucléaires :

$$\nu_1 = 752,6 \text{ MHz} \quad ; \quad \nu_2 = 667,4 \text{ MHz} \quad (17)$$

Pour les transitions électroniques, les fréquences sont plus élevées :

$$\nu_3 = 28\,734 \text{ MHz} \quad ; \quad \nu_4 = 27\,314 \text{ MHz} \quad (18)$$

Exercice 17.4. Terme de couplage paramagnétique

1. Calculer l'ordre de grandeur du terme de couplage paramagnétique donné par (17.1.13).
2. Comparer avec l'énergie de transition de l'atome d'hydrogène pour la raie de longueur d'onde : $\lambda = 0,4861 \mu\text{m}$.

Solution.

1. Le terme de couplage paramagnétique a pour expression :

$$H_1 = -\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (1)$$

Pour de petites valeurs de m , la valeur de la composante L_z du moment cinétique est de l'ordre de \hbar . Pour un champ magnétique \mathbf{B} parallèle à l'axe Oz , avec $\|\mathbf{B}\| = B$, on a :

$$H_1 \sim \mu_B B \quad (2)$$

Le magnéton de Bohr étant égal à : $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$, on a pour $B = 1 \text{ T}$:

$$\langle H_1 \rangle \simeq 10^{-23} \text{ J} \quad (3)$$

2. L'énergie de transition de l'atome d'hydrogène correspondant à la raie $\lambda = 0,4861 \mu\text{m}$ est :

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \simeq 4 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (4)$$

On a donc $\langle H_1 \rangle \ll \Delta E$; les effets d'un champ magnétique extérieur restent faibles devant ceux du champ interne de l'atome, les champs magnétiques les plus intenses utilisés en laboratoire étant de l'ordre de 10 teslas.

Annexe A

Unités et constantes physiques

A.1 NOTATION

Afin de ne pas alourdir les formules de la mécanique quantique, tout en restant dans le Système International d'unités¹, on utilise la notation suivante :

$$e^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e_0^2$$

où $-e_0$ est la charge de l'électron ; e_0 est la *charge élémentaire*.

Les formules sont ainsi écrites en unités SI. Les calculs numériques doivent donc s'effectuer en utilisant la valeur de e^2 en unités SI, soit : $e^2 = 2,307078 \times 10^{-28}$ J m.

A.2 UNITÉS EN DEHORS DU SYSTÈME INTERNATIONAL

Certaines unités sont couramment employées en physique quantique, et le Comité International des Poids et Mesures a reconnu qu'elles pouvaient être utilisées conjointement avec les unités SI.

Nom	Symbole	Valeur en unités SI
angström (ordre de grandeur des dimensions d'un atome)	Å	10^{-10} m
fermi (ordre de grandeur des dimensions d'un noyau atomique)	F	10^{-15} m = 1 fm
électronvolt	eV	$1,602\,177 \times 10^{-19}$ J
unité de masse atomique	u	$1,660\,540 \times 10^{-27}$ kg

1. J. HLADIK *Unités de mesure, étalons et symboles des grandeurs physiques*. Masson (1992).

Un électron volt est une énergie qui correspond :

- par la relation $E = h\nu$, à une fréquence : $\nu = 2,417\,970 \times 10^{14}$ Hz ;
- par la relation $E = k_B T$, à une température : $T = 1,16045 \times 10^4$ K ;
- par la relation $\lambda = c/\nu$, à une longueur d'onde : $\lambda = 1,239\,852 \times 10^{-6}$ m ;
- par la relation $\bar{\nu} = 1/\lambda$, à un nombre d'ondes : $\bar{\nu} = 8,065\,48 \times 10^3$ cm⁻¹.

A.3 CONSTANTES PHYSIQUES FONDAMENTALES

Nom de la constante	Symbole	Valeur en unités SI
Vitesse de la lumière dans le vide	c	299 792 458 m/s
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ H/m
Permittivité du vide : $\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	ε_0	$8,854\,187 \times 10^{-12}$ F/m
Constante de Planck	h	$6,626\,075 \times 10^{-34}$ J s
Constante réduite de Planck : $\hbar = h/2\pi$	\hbar	$1,054\,572 \times 10^{-34}$ J s
Charge élémentaire	e_0	$1,602\,177 \times 10^{-19}$ C
Constante de Boltzmann	k_B	$1,380\,658 \times 10^{-23}$ J/K
Constante d'Avogadro	N_A	$6,022\,136 \times 10^{23}$ mol ⁻¹
Constante de Rydberg : $R_\infty = m_e c a_0^2 / 2h$	R_∞	$1,097\,373 \times 10^7$ m ⁻¹
Masse de l'électron	m_e	$9,109\,389 \times 10^{-31}$ kg
Masse du proton	m_p	$1,672\,623 \times 10^{-27}$ kg
Masse du neutron	m_n	$1,674\,928 \times 10^{-27}$ kg
Masse du muon	m_μ	$1,883\,532 \times 10^{-28}$ kg
Masse du deutéron	m_d	$3,343\,586 \times 10^{-27}$ kg
Rapport de la masse du proton à celle de l'électron	m_p/m_e	1 836,152
Rapport de la masse du neutron à celle de l'électron	m_n/m_e	1 838,683
Moment magnétique de l'électron	μ_e	$9,284\,770 \times 10^{-24}$ J/T
Moment magnétique du proton	μ_p	$1,410\,607 \times 10^{-26}$ J/T
Moment magnétique du neutron	μ_n	$0,966\,237 \times 10^{-26}$ J/T
Moment magnétique du muon	μ_μ	$4,490\,451 \times 10^{-26}$ J/T
Moment magnétique du deutéron	μ_d	$0,433\,073 \times 10^{-26}$ J/T
Anomalie du moment magnétique de l'électron : $a_e = (\mu_e/\mu_B) - 1$	a_e	$1,159\,652 \times 10^{-3}$
Anomalie du moment magnétique du muon : $a_\mu = [\mu_\mu/(e_0 \hbar / 2m_\mu)] - 1$	a_μ	$1,165\,923 \times 10^{-3}$
Constante de structure fine : $\alpha = \mu_0 c e_0^2 / 2h = e^2 / \hbar c$	α	$7,297\,353 \times 10^{-3}$ = 1/137,036
Longueur d'onde de Compton de l'électron : $\lambda_C = h/m_e c$; $\lambda_C = \hbar/m_e c$	λ_C	$2,426\,310 \times 10^{-12}$ m $3,861\,591 \times 10^{-13}$ m
Rayon de Bohr : $a_0 = \lambda_C / \alpha = \hbar^2 / m_e e^2$	a_0	$0,529\,177 \times 10^{-10}$ m
Magnéton de Bohr : $\mu_B = e_0 \hbar / 2m_e$	μ_B	$9,274\,015 \times 10^{-24}$ J/T

A.4 CONSTANTES UTILISÉES

$e^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}e_0^2$	e^2	$2,307\,078 \times 10^{-28} \text{ J m}$
Énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $I_\infty = me^4/2\hbar^2$	I_∞	13,605 826 eV

Annexe B

Compléments mathématiques

B.1 POLYNÔMES D'HERMITE

B.1.1 Définition

Le polynôme $H_n(x)$ défini par :

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (\text{B.1.1})$$

est appelé *polynôme d'Hermite de degré n*.

Cette définition permet de calculer facilement les premiers polynômes d'Hermite :

$$H_0(x) = 1 \quad ; \quad H_1(x) = 2x \quad ; \quad H_2(x) = 4x^2 - 2 \quad ; \quad H_3(x) = 8x^3 - 12x \quad ;$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12 \quad ; \quad \text{etc} \quad (\text{B.1.2})$$

Le polynôme $H_n(x)$ développé suivant les puissances décroissantes de x s'écrit :

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \times 2}(2x)^{n-4} - \dots \quad (\text{B.1.3})$$

B.1.2 Fonction génératrice

Considérons la fonction $f(x + \lambda)$:

$$f(x + \lambda) = e^{-(x+\lambda)^2} \quad (\text{B.1.4})$$

où λ est un paramètre. Développons cette fonction en série de Taylor par rapport au paramètre λ :

$$f(x + \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \left(\frac{\partial^n f}{\partial \lambda^n} \right)_{\lambda=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} (-1)^n e^{-x^2} H_n(x) \quad (\text{B.1.5})$$

Multiplions cette dernière égalité par e^{x^2} et changeons λ en $-\lambda$. Il vient :

$$e^{x^2} f(x - \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} H_n(x) \quad (\text{B.1.6})$$

Compte tenu de $f(x - \lambda) = e^{-(x-\lambda)^2}$, la relation (B.1.6) s'écrit :

$$e^{-\lambda^2 + 2\lambda x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} H_n(x) \quad (\text{B.1.7})$$

Cette dernière expression du développement en série de la fonction $e^{-\lambda^2 + 2\lambda x}$ montre que les polynômes d'Hermite sont ses dérivées d'ordre n par rapport à λ , pour $\lambda = 0$:

$$H_n(x) = \left(\frac{\partial^n}{\partial \lambda^n} e^{-\lambda^2 + 2\lambda x} \right)_{\lambda=0} \quad (\text{B.1.8})$$

La fonction $e^{-\lambda^2 + 2\lambda x}$ est appelée pour cette raison la *fonction génératrice* des polynômes d'Hermite.

B.1.3 Relations de récurrence

L'expression de définition (B.1.1) des polynômes d'Hermite permet d'établir une relation de récurrence entre $H_n(x)$ et $H_{n-1}(x)$. Dérivant l'expression de $H_{n-1}(x)$, on aboutit à la relation :

$$H_n(x) = \left(2x - \frac{d}{dx} \right) H_{n-1}(x) \quad (\text{B.1.9})$$

Une deuxième relation de récurrence peut être obtenue en dérivant par rapport à x le développement (B.1.7), d'où :

$$2\lambda e^{-\lambda^2 + 2\lambda x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x) \quad (\text{B.1.10})$$

Remplaçons dans cette dernière expression $e^{-\lambda^2 + 2\lambda x}$ par son développement en série (B.1.7) ; il vient :

$$2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n+1}}{n!} H_n(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x) \quad (\text{B.1.11})$$

Identifions les termes de même puissance en λ dans chaque membre de (B.1.11) ; on obtient la relation de récurrence :

$$\frac{d}{dx} H_n(x) = 2n H_{n-1}(x) \quad (\text{B.1.12})$$

En dérivant à présent l'expression (B.1.7) par rapport à λ , puis en effectuant un raisonnement analogue au précédent, on aboutit à la relation :

$$H_n(x) = 2xH_{n-1}(x) - 2(n-1)H_{n-2}(x) \quad (\text{B.1.13})$$

B.1.4 Équation différentielle

Pour obtenir l'équation différentielle dont les polynômes d'Hermite sont des solutions, dérivons la relation (B.1.12) et utilisons (B.1.9) ; on obtient :

$$\frac{d^2}{dx^2}H_n(x) = 2n\frac{d}{dx}H_{n-1}(x) = 2n(-H_n(x) + 2xH_{n-1}(x)) \quad (\text{B.1.14})$$

Remplaçons dans le dernier membre de (B.1.14) le polynôme $H_{n-1}(x)$ par son expression donnée par (B.1.12) ; on obtient l'équation différentielle :

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} + 2n\right)H_n(x) = 0 \quad (\text{B.1.15})$$

B.2 POLYNÔMES DE LAGUERRE

B.2.1 Définition

Le polynôme $L_n(x)$ défini par :

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \quad (\text{B.2.1})$$

est appelé polynôme de Laguerre de degré n .

Le calcul des premiers polynômes de Laguerre s'effectue aisément à partir de sa définition ; on obtient :

$$\begin{aligned} L_0(x) &= 1 \quad ; \quad L_1(x) = -x + 1 \quad ; \quad L_2(x) = x^2 - 4x + 2 \quad ; \\ L_3(x) &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \quad ; \quad L_4(x) = x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24 \end{aligned} \quad (\text{B.2.2})$$

Le développement en série de $L_n(x)$ selon les puissances décroissantes de x s'écrit :

$$L_n(x) = (-1)^n \left(x^n - \frac{n^2}{1!} x^{n-1} + \frac{n^2(n-1)^2}{2!} x^{n-2} - \dots \right) \quad (\text{B.2.3})$$

B.2.2 Fonction génératrice

Le développement en série de Taylor de la fonction $\left(e^{-\lambda x/(1-\lambda)}\right)/(1-\lambda)$ par rapport à λ s'écrit :

$$\frac{e^{-\lambda x/(1-\lambda)}}{1-\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} L_n(x) \quad (\text{B.2.4})$$

Les polynômes de Laguerre sont donc les dérivées par rapport à λ , pour $\lambda = 0$, de la fonction $\left(e^{-\lambda x/(1-\lambda)}\right)/(1-\lambda)$, soit :

$$L_n(x) = \frac{\partial^n}{\partial \lambda^n} \left(\frac{e^{-\lambda x/(1-\lambda)}}{1-\lambda} \right) \Bigg|_{\lambda=0} \quad (\text{B.2.5})$$

La fonction $\left(e^{-\lambda x/(1-\lambda)}\right)/(1-\lambda)$ est appelée la fonction génératrice des polynômes de Laguerre.

B.2.3 Relations de récurrence

La définition (B.2.1) permet, en dérivant le polynôme $L_{n+1}(x)$, d'obtenir la relation de récurrence :

$$\frac{d}{dx} L_{n+1}(x) = (n+1) \left(\frac{d}{dx} - 1 \right) L_n \quad (\text{B.2.6})$$

Par une méthode analogue à celle aboutissant à la relation (B.1.13) pour les polynômes d'Hermite, on obtient une seconde relation de récurrence entre les polynômes de Laguerre :

$$L_{n+1}(x) = (2n+1-x)L_n - n^2 L_{n-1} \quad (\text{B.2.7})$$

B.2.4 Équation différentielle

Partant des relations de récurrence ci-dessus, par dérivation et combinaisons entre elles des relations obtenues, on aboutit à l'équation différentielle des polynômes de Laguerre :

$$\left(x \frac{d^2}{dx^2} + (1-x) \frac{d}{dx} + n \right) L_n(x) = 0 \quad (\text{B.2.8})$$

B.2.5 Polynômes de Laguerre généralisés

Les polynômes de Laguerre généralisés $L_n^k(x)$ sont définis par :

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_n(x) \quad (\text{B.2.9})$$

Compte tenu de la définition (B.2.1) des polynômes de Laguerre, démontrons par récurrence qu'on a :

$$L_n^k(x) = \frac{n!}{(n-k)!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-k}) \quad (\text{B.2.10})$$

Pour $k = 0$, on a : $L_n(x) = L_n^0(x)$; pour $k = 1$, $dL_n(x)/dx = L_n^k(x)$. Supposons la relation (B.2.10) vraie pour k ; on a :

$$\begin{aligned} \frac{d^{k+1}}{dx^{k+1}} L_n(x) &= \frac{d}{dx} \left(\frac{n!}{(n-k)!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-k}) \right) \\ &= \frac{n!}{(n-k-1)!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n-k-1}) \end{aligned} \quad (\text{B.2.11})$$

Le dernier membre de (B.2.11) est bien la formule générale de $L_n^{k+1}(x)$ pour $k+1$, ce qui démontre la récurrence.

B.2.6 Équation différentielle

Le polynôme $L_n^0(x)$ vérifie l'équation différentielle (B.2.8). Dérivant cette équation, on obtient l'équation différentielle pour $dL_n(x)/dx = L_n^1(x)$, soit :

$$\left(x \frac{d^2}{dx^2} + (1 + 1 - x) \frac{d}{dx} + (n - 1) \right) L_n^1(x) = 0 \quad (\text{B.2.12})$$

L'équation (B.2.12) est de la même forme que (B.2.8) mais le coefficient $(1 - x)$ est augmenté d'une unité alors que le coefficient n est diminué d'une unité. Il en est de même de chaque nouvelle dérivation, et l'équation différentielle des polynômes de Laguerre généralisés s'écrit :

$$\left(x \frac{d^2}{dx^2} + (k + 1 - x) \frac{d}{dx} + (n - k) \right) L_n^k(x) = 0 \quad (\text{B.2.13})$$

B.3 FONCTIONS DE LEGENDRE ASSOCIÉES

B.3.1 Polynômes de Legendre

La variable utilisée dans le cours est θ . Nous utilisons ici la variable $x = \cos \theta$ qui s'avère particulièrement convenable lors d'une intégration. En effet, l'élément de volume en θ , soit $\sin \theta d\theta$, pris dans l'intervalle $[0, \pi]$, se simplifie en dx sur l'intervalle $[-1, 1]$.

Le polynôme $P_l(\cos \theta)$, pour $l = 0, 1, 2, \dots$, défini par :

$$P_l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (1 - x^2)^l \quad (\text{B.3.1})$$

est appelé *polynôme de Legendre de degré l* .

Le calcul des premiers polynômes de Legendre s'effectue aisément à partir de la définition (B.3.1); on obtient :

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \quad ; \quad P_1(x) = x \quad ; \quad P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \quad ; \\ P_3(x) &= \frac{1}{2} (5x^3 - 3x) \end{aligned} \quad (\text{B.3.2})$$

Le développement en série de Taylor de la fonction $(1 - 2\lambda x + \lambda^2)^{-1/2}$, par rapport à λ , s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2\lambda x + \lambda^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l P_l(x) \quad (\text{B.3.3})$$

la série étant convergente pour $|\lambda| < 1$.

La fonction $(1 - 2\lambda x + \lambda^2)^{-1/2}$ est appelée la fonction génératrice des polynômes de Legendre.

Les polynômes de Legendre vérifient l'équation différentielle suivante, exprimée en fonction de la variable θ :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_l}{d\theta} \right) + l(l+1)P_l = 0 \quad (\text{B.3.4})$$

B.3.2 Définition des fonctions de Legendre associées

La fonction $P_l^m(x)$, avec $|m| = 0, 1, 2, \dots, l$, définie par :

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (1 - x^2)^l \quad (\text{B.3.5})$$

est appelée *fonction de Legendre associée de degré l et d'ordre m* .

Donnons quelques exemples de ces fonctions exprimées en fonction de θ :

$$\begin{aligned} P_1^1(\theta) &= \sin \theta \quad ; \quad P_2^1(\theta) = \frac{3}{2} \sin 2\theta \quad ; \quad P_2^2(\theta) = \frac{3}{2} (1 - \cos 2\theta) \\ P_3^1(\theta) &= \frac{3}{8} (\sin \theta + 5 \sin 3\theta) \quad ; \quad P_l^l(\theta) = 1 \times 3 \times 5 \dots \times (2l - 1) \sin^l \theta \end{aligned} \quad (\text{B.3.6})$$

Sous forme développée, les fonctions de Legendre associées ont pour expression :

$$\begin{aligned} P_l^m(\theta) &= \frac{(2l)!}{2^l l! (l-m)!} \sin^l \theta \times \left(\cos^{l-m} \theta - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} \cos^{l-m-2} \theta \right. \\ &\quad \left. + \frac{(l-m)(l-m-1)(l-m-2)(l-m-3)}{2 \times 4(2l-1)(2l-3)} \cos^{l-m-4} \theta - \dots \right) \end{aligned} \quad (\text{B.3.7})$$

Les fonctions de Legendre associées de degré l et d'ordre m sont des solutions de l'équation différentielle suivante, exprimée en fonction de la variable θ :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_l^m}{d\theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P_l^m = 0 \quad (\text{B.3.8})$$

B.3.3 Propriétés des fonctions de Legendre associées

On a les relations de récurrence :

$$(2l+1)xP_l^m(x) - (l-m+1)P_{l+1}^m(x) - (l+m)P_{l-1}^m(x) = 0 \quad ; \quad 0 \leq m \leq l-1 \quad (\text{B.3.9})$$

$$(x^2-1) \frac{d}{dx} P_l^m(x) - (l-m+1)P_{l+1}^m(x) + (l+1)xP_l^m(x) = 0 \quad ; \quad 0 \leq m \leq l \quad (\text{B.3.10})$$

$$P_{l+1}^m(x) - P_{l-1}^m(x) - (2l+1)\sqrt{1-x^2}P_l^{m-1}(x) = 0 \quad ; \quad 0 \leq m \leq l-1 \quad (\text{B.3.11})$$

Le coefficient de normalisation des fonctions de Legendre associées est calculé sur l'intervalle $[-1, 1]$. On a :

$$\int_{-1}^1 |P_l^m(x)|^2 dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (\text{B.3.11})$$

Les fonctions $P_l^m(x)$ sont orthogonales entre elles pour des valeurs l et l' distinctes et un même m , soit :

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'} \quad (\text{B.3.12})$$

La formule intégrale de Heine permet d'écrire $P_l^m(x)$ sous la forme :

$$P_l^m(x) = (-1)^{m/2} \frac{(l+m)!}{\pi l!} \int_0^\pi \left(x + \sqrt{x^2-1} \cos u \right)^l \cos mu \, du \quad (\text{B.3.13})$$

B.4 HARMONIQUES SPHÉRIQUES

B.4.1 Définition

Notons θ et φ les angles en coordonnées sphériques, et $P_l^m(\cos \theta)$ les fonctions de Legendre associées. La fonction $Y_l^m(\theta, \varphi)$ définie par :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right)^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{B.4.1})$$

est appelée *harmonique sphérique normalisée de degré l et d'ordre m* .

Les premières harmonique sphériques ont pour expression :

$$\begin{aligned}
 Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} ; \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta ; \quad Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 Y_3^0 &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \\
 Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} ; \quad Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
 Y_3^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi} \\
 Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} ; \quad Y_3^{\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi} \\
 Y_3^{\pm 3} &= \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}
 \end{aligned} \tag{B.4.2}$$

En particulier, on a les expressions suivantes :

$$m = 0 ; \quad Y_l^0 = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \tag{B.4.3}$$

$$m = l ; \quad Y_l^l = (-1)^l \left(\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(2l)!}{2^{2l}(l!)^2} \right)^{1/2} \sin^l \theta e^{il\varphi} \tag{B.4.4}$$

Les fonctions harmoniques sont des fonctions propres communes des opérateurs L_z et \mathbf{L}^2 définis par :

$$L_z = \frac{\partial}{\partial \varphi} ; \quad \mathbf{L}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \tag{B.4.5}$$

L'opérateur \mathbf{L}^2 constitue le terme angulaire de l'opérateur de Laplace Δ écrit en coordonnées sphériques.

Les fonctions harmoniques vérifient les équations aux valeurs propres :

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = im Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{B.4.6}$$

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{B.4.7}$$

avec $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Selon (6.3.2) et (6.3.6), on a : $L_z = -i\hbar L_z$ et $\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \mathbf{L}^2$, où L_z et \mathbf{L}^2 sont les opérateurs associés au moment cinétique orbital. Les fonctions harmoniques sont donc les fonctions propres de ces opérateurs, aux coefficients de proportionnalité près.

B.4.2 Relations entre les harmoniques sphériques

- La relation de parité suivante intervient lors d'une réflexion $(\theta, \varphi) \rightarrow (\pi - \theta, \varphi + \pi)$:

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{B.4.8})$$

- La conjugaison complexe donne la relation :

$$Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (\text{B.4.9})$$

- On a les relations de récurrence suivantes :

$$\cos \theta Y_l^m = \left(\frac{(l+1+m)(l+1-m)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{1/2} Y_{l+1}^m + \left(\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)} \right)^{1/2} Y_{l-1}^m \quad (\text{B.4.10})$$

$$L_{\pm} Y_l^m = i[l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} Y_l^{m \pm 1} = i[(l \mp m)(l+1 \pm m)]^{1/2} Y_l^{m \pm 1} \quad (\text{B.4.11})$$

où l'opérateur L_{\pm} est défini par :

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y = ie^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{B.4.12})$$

B.4.3 Système orthonormé

On a la relation d'orthonormalisation :

$$\int Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \delta_{ll'} \quad (\text{B.4.13})$$

Toute fonction $F(\theta, \varphi)$ de carré sommable peut être développée d'une façon et d'une seule sur les harmoniques sphériques, soit :

$$F(\theta, \varphi) = \sum_l \sum_m c_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{B.4.14})$$

avec :

$$c_{lm} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) F(\theta, \varphi) d\theta \quad (\text{B.4.15})$$

Les harmoniques sphériques forment un système orthonormal complet de fonctions de carré sommable sur la sphère de rayon unité. Elles peuvent servir de base orthonormée dans l'espace des fonctions de θ et φ de carré sommable.

B.5 FONCTIONS HYPERGÉOMÉTRIQUES

B.5.1 Équation différentielle hypergéométrique

La fonction hypergéométrique est définie par la série :

$$F_1(a, b, c, z) = 1 + \frac{ab}{c} \frac{z}{1!} + \dots + \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)b(b+1)\dots(b+n-1)}{c(c+1)\dots(c+n-1)} \frac{z^n}{n!} + \dots \quad (\text{B.5.1})$$

où z est une variable complexe. Les paramètres a et b sont quelconques, et c est différent de zéro et des entiers négatifs. Cette série converge uniformément et absolument pour $|z| < 1$.

La série $F_1(a, b, c, z)$ est une solution particulière de l'équation différentielle hypergéométrique :

$$z(z-1) \frac{d^2F}{dz^2} + ((1+a+b)z - c) \frac{dF}{dz} + abF = 0 \quad (\text{B.5.2})$$

Une seconde solution de l'équation différentielle (B.5.2), linéairement indépendante de $F_1(a, b, c, z)$, est :

$$F_2(a, b, c, z) = z^{1-c} F_1(a-c+1, b-c+1, 2-c, z) \quad (\text{B.5.3})$$

Si l'on effectue le changement de fonction $F(z) = (1-z)^{c-a-b} K(z)$ dans l'équation différentielle (B.5.2), on obtient une équation du même type mais de paramètres $c-a$, $c-b$, c au lieu de a , b , c respectivement. La fonction $F_1(c-a, c-b, c, z)$ est donc solution de cette nouvelle équation, et on a l'égalité :

$$F_1(a, b, c, z) = (1-z)^{c-a-b} F_1(c-a, c-b, c, z) \quad (\text{B.5.4})$$

B.5.2 Équation différentielle hypergéométrique dégénérée

La fonction hypergéométrique dégénérée est définie par la série :

$$G_1(a, c, z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \dots + \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)}{c(c+1)\dots(c+n-1)} \frac{z^n}{n!} + \dots \quad (\text{B.5.5})$$

Le paramètre a est arbitraire, et c ne doit pas prendre la valeur zéro ou une valeur entière négative. La série converge quel que soit z fini.

La fonction $G_1(a, c, z)$ vérifie l'équation différentielle hypergéométrique dégénérée :

$$z \frac{d^2G}{dz^2} + (c-z) \frac{dG}{dz} - aG = 0 \quad (\text{B.5.6})$$

La substitution $G(z) = z^{1-c} M(z)$ conserve la forme de l'équation (B.5.6) ; on obtient :

$$z \frac{d^2M}{dz^2} + (2-c-z) \frac{dM}{dz} - (a-c+1)M = 0 \quad (\text{B.5.7})$$

Ceci montre que l'équation (B.5.6) admet également la solution :

$$G_2(a, c, z) = z^{1-c} G_1(a - c + 1, 2 - c, z) \quad (\text{B.5.8})$$

qui est linéairement indépendante de la solution $G_1(a, c, z)$ donnée par (B.5.5). La solution générale de l'équation différentielle hypergéométrique dégénérée est donc de la forme :

$$G(a, c, z) = c_1 G_1(a, c, z) + c_2 z^{1-c} G_1(a - c + 1, 2 - c, z) \quad (\text{B.5.9})$$

Lorsque $a = -n$ et $c = m$, avec n et m entiers positifs, on démontre qu'on a la formule :

$$G_1(-n, m, z) = \frac{(-1)^{m-1}}{m(m+1) \dots (m+n-1)} e^z \frac{d^{m+n-1}}{dz^{m+n-1}} (e^{-z} z^n) \quad (\text{B.5.10})$$

Les polynômes $G_1(-n, m, z)$, pour $0 \leq m \leq n$, coïncident, à un facteur constant près, avec les polynômes de Laguerre généralisés L_{n+m-1}^{m-1} donnés par (B.2.10).

Bibliographie

- AYANT Y. et BELORIZKY E. — *Cours de mécanique quantique*. Dunod (2000).
- ARFKEN G. — *Mathematical methods for physicists*, Academic Press, Orlando (1985).
- BARCHEWITZ P. — *Spectroscopie atomique et moléculaire*. Masson (1970).
- BASDEVANT J. L. — *Mécanique quantique*. Ellipses (1986).
- BASDEVANT J. L. — *Problèmes de mécanique quantique*. Ellipses (1996).
- BETHE H. A. et SALPETER E. E. — *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*, A. Plenum / Rosetta Edition (1977).
- BOHM A. — *Quantum Mechanics : Foundations and Applications*. Springer-Verlag (1993).
- BROGLIE L. DE — *Recherches sur la théorie des quanta*. Réédition du texte de la thèse de 1924. Masson (1963).
- CAGNAC B. et PEBAY-PEYROULA J. C. — *Physique atomique*. Dunod (1975).
- COHEN-TANNOUJDI C., DIU B. et LALOË F. — *Mécanique quantique*. Hermann (1973).
- CORNWELL J. F. — *Group Theory in Physics*. Academic Press (1984).
- DIRAC P. M. A. — *The Principles of Quantum Mechanics*. Clarendon Press (1958).
- DURAND E. — *Mécanique quantique*. Tome 1 e 2 Masson (1970 et 1976).
- FEYNMAN R. P. — *Mécanique quantique*. Dunod (2000).
- GREINER W. — *Quantum Mechanics. An Introduction*. Springer-Verlag (1989).

- HLADIK J. — *La transformation de Laplace à plusieurs variables*. Masson (1969).
- HLADIK J. — *Les spineurs en physique*. Masson (1996).
- HLADIK J. — *Théorie des groupes en physique et chimie quantiques*. Masson (1995).
- HLADIK J. et CHRYSOS M. — *Introduction à la mécanique quantique*. Dunod (2000).
- HLADIK J. et CHRYSOS M. — *Introduction à la relativité restreinte*. Dunod (2001).
- HLADIK J. et HLADIK P. E. — *Le calcul tensoriel en physique*. Dunod (1999).
- TANABE Y. et ONODERA Y. — *Group Theory and its Applications in Physics*. Springer-Verlag (1996).
- LANDAU L. et LIFCHITZ E. — *Mécanique quantique*. Éditions MIR, Moscou (1966).
- LANDAU L. et LIFCHITZ E. — *Théorie quantique relativiste*. Éditions MIR, Moscou (1972).
- LEITE LOPES J. et ESCOUBÈS B. — *Sources et évolution de la physique quantique. Textes fondateurs*. Masson (1995).
- LÉVY-LEBLOND J. M. et BALIBAR F. — *Quantique. Rudiments*. Masson (1997).
- MERZBACHER E. — *Quantum mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1961).
- MESSIAH A. — *Mécanique quantique*. Dunod (1995).
- NEUMANN J. VON — *Les fondements mathématiques de la mécanique quantique*. (Alcan. 1946) Éditions Gabay J (1988).
- NGÔ H. et NGÔ C. — *Physique quantique. Introduction*. Dunod (1995).
- POVH B., RITH K., SCHOLZ C., et ZETSCHKE F. — *Particles and nuclei : an introduction to the physical concepts*, Springer-Verlag, Heidelberg (2006).
- SCHIFF L. I. — *Quantum Mechanics*. Mc Graw-Hill (1955).
- STERNBERG S. — *Group Theory and Physics*. Cambridge University Press (1994).
- TER HAAR D. — *Problèmes de mécanique quantique*. Masson (1969).
- VALENTIN L. — *Noyaux et particules. Modèles et symétries*. Hermann (1989).

Index

A

Aharonov 249
algèbre
 de Clifford 240
 de Lie 184
aluminium 306
ammoniac 23
angström 424
antisymétriseur 278
appariement des nucléons 385
argon 100, 294
atome 291
 de Bohr 26, 164, 179
 d'hélium 282, 286, 315
 d'hydrogène 5, 163, 168, 177, 181, 220,
 247, 267, 269, 387, 390, 411, 420
auto-ionisation 286
azote 296

B

Balmer 164
Bardeen 16
barrière de potentiel 20
base
 canonique 78, 134, 209
 continue 53, 54
 discrète 52
 orthonormée 43, 138
 propre d'un opérateur hermitien 39
 standard de l'espace des états 138
Binnig 20
bispineur 256
Bohm 249
Bohr 26, 163, 174
Born 7
bosons 79, 279, 380
bra 57
(de) Broglie 3
Bureau International des Poids et Mesures
 394
Bureau National de Métrologie 19, 392

C

caractère
 d'une représentation 108, 146
 d'un produit direct 111
carbone 298, 302
césium 393
Chadwick 339
champ
 central 168, 291
 de spineurs 226
changement de base 40
charge élémentaire 424
choix de jauge 238
chrome 368
coefficient
 de Clebsch-Gordan 147, 158
 de normalisation 9, 15
 de transmission 22
 de Wigner 147
 gyromagnétique de spin 231
commutateur 28, 46, 149
commutativité 105
composantes
 du moment cinétique 150
 d'un spineur 415
 d'un vecteur 43
 Zeeman 367
composition des moments cinétiques 144
condensat de Bose-Einstein 340
condition de normalisation 8, 10
configuration électronique 294, 308
constante
 de force 98
 de mouvement 72, 128, 172, 183
 de phase 9, 15
 de Rydberg 164
 de structure
 fine 26
 hyperfine 390, 395
convergence en norme 42
Cooper 16, 341

- coordonnées
 paraboliques 177
 sphériques 130, 139, 150, 168
 correction
 du deuxième ordre 188
 du premier ordre 186, 189
 radiative 265
 relativiste de l'énergie cinétique 258
 relativiste des niveaux d'énergie 264, 338
 correction due à la masse finie du noyau 337
 corrélation électronique 319
 couche
 complète 294
 de remplissage 293
 électronique 294
 couplage
 diamagnétique 405
 $j - j$ 296
 $L - S$ 296
 paramagnétique 404, 423
 spin-orbite 255, 258, 384
 courant de probabilité 22, 74, 175
 cuivre 295
- D**
- Darwin 259
 Davisson 2
 décomposition
 de Clebsch-Gordan 110, 146, 153, 156,
 181, 234, 264, 311
 dégénérescence 97, 179
 accidentelle 172
 d'un niveau 95, 171, 182, 297, 305
 d'un terme spectral 309
 d'une configuration 295
 essentielle 171
 totale 312
 densité
 de probabilité 10, 359
 de présence 8, 25, 74, 87
 radiale 174
 des niveaux d'énergie 358
 déplacement de Lamb 265
 déplacement isotopique 337, 348
 dérivée d'un opérateur 33
 désintégration multiplet 299
 déterminant de Slater 281
 deutérium 396
 deutéron 379
- diffraction des électrons 2
 dimension d'une représentation 107
 Dirac 56, 254
 distance interatomique 143
 distribution propre 44
 doublet 300
- E**
- écart quadratique moyen 11, 74
 effet
 Aharonov-Bohm 249
 d'écran 292, 328
 de volume 306
 Josephson 16
 alternatif 18
 continu 16
 Paschen-Bach 407, 409
 Stark 266, 272
 tunnel 16, 25
 Zeeman 220
 anormal 221, 407
 de structure fine 405
 de structure hyperfine 411
 égalité de Parseval 44
 électron
 équivalent 300, 301
 non équivalent 300
 électronvolt 424
 élément
 identité 104
 inverse 104
 matriciel 37
 neutre 104
 émission
 induite 366, 376
 spontanée 366
 stimulée 366, 376
 énergie
 cinétique de rotation 142
 d'appariement des nucléons 385
 de dissociation 90
 de Fermi 282
 de liaison des nucléons 380, 396
 de perturbation 194
 potentielle
 d'interaction 90
 de perturbation 307
 énergie de corrélation 326
 énergie locale 333

équation

- aux valeurs propres 46
- d'Hyleraas 318
- d'onde de Dirac 255
- de Klein-Gordon 254
- de Lagrange 245
- de Newton 73
- de Pauli 237, 239, 241, 257, 402
- de perturbation 352
- de Schrödinger 4, 5, 67
 - dépendant du temps 351
 - des états stationnaires 13, 24, 80
- radiale 166, 168
- séculaire 190

Erwin Schrödinger 163

espace

- de configuration 5
- de Hilbert 42, 43, 56
- de représentation du groupe G 107
- des états
 - de l'électron 228
 - de spin 228, 232
 - physiques 284
- des impulsions 10
- des spineurs 226
- des spins 284
- dual 57
- hermitien 29
- préhilbertien 29, 43
- produit tensoriel 33, 96
- vectériel
 - des fonctions d'onde 51
 - des spineurs d'ordre un 209
 - hermitien 209
 - normé 29, 43

Esterman 378

état

- fondamental 13, 282, 304
 - de l'hélium 285, 327
 - de l'oscillateur harmonique 86
 - des noyaux 385
 - d'un élément 294
- lié 13, 80
- propre de l'oscillateur harmonique 86
- quantique 55, 66
- quasi-classique 99
- singulet 284
- stationnaire 12
 - d'un atome 298, 304
- triplet 284

état excité de l'hélium 335

F

- facteur de Landé 380, 407, 419
- Fermi 360
- fermi 424
- fermions 279, 281, 380
- filtres interférentiels 93
- fluide de probabilité 74
- fonction
 - angulaire 172
 - antisymétrique 275
 - complètement symétrique 275
 - de carré intégrable 42, 51
 - de Legendre associée de degré l et d'ordre m 432
 - d'onde 7, 10, 15, 172
 - complètement antisymétrique 275
 - dans l'espace des impulsions 60
 - de l'atome d'hydrogène 172
 - des états stationnaires 13
 - symétrique 275
- d'opérateur 32, 36, 41
- génératrice 427
 - des polynômes d'Hermite 428
 - des polynômes de Laguerre 180, 430
 - des polynômes de Legendre 432
- hypergéométrique 436
- hypergéométrique dégénérée 169, 436
- propre 15
- propre commune 140
- radiale 167, 169, 170
- sphérique 140

fontaine atomique 392

force

- centrale 166
- de Van der Waals 100

formule de Rabi 376

fréquence

- de résonance 376
- de transition 393
- des vibrations moléculaires 91

Frisch 378

G

gaz

- parfait 13
- rare 294

générateur

- infinitésimal 114, 118, 129
 - du groupe des rotation planes 115
 - du groupe $SO(2)$ 116

Gerlach 221

- Germer 2
 global 92
 Goudsmit 221
 GPS 395
 grandeur physique 66
 groupe 103
 - abélien 105, 113
 - C_3 122
 - de Lie 113
 - de remplissage 293, 294
 - de symétrie
 - d'un électron avec spin 310
 - de l'atome d'hydrogène 183
 - des rotations
 - dans un plan 113
 - spatiales 117
 - des transformations de Lorentz 183
 - des translations tridimensionnelles 125
 - homomorphe 106, 206
 - isomorphe 106
 - $O(4)$ 183
 - produit 105
 - $SO(2)$ 113, 122, 123
 - $SO(3)$ 117, 126, 134, 156, 181, 206
 - $SO(3) \otimes SO(3)$ 183, 184
 - $SO(4)$ 183
 - $SU(2)$ 203
 - unitaire
 - $U(2)$ 203
 - unimodulaire 204
- H**
- hamiltonien 5
 - d'un ion hydrogénoïde 283
 - de Dirac 257
 - de l'équation de Pauli 403
 - dipolaire électrique 361
 - hyperfin magnétique 386, 387, 389
 - non perturbé 185
 - relativiste 254
 - Zeeman 406
- harmonique
 - sphérique 140, 166, 172, 218, 433
- Hartree-Fock 323
- Heisenberg 11
- hélium 285, 294, 298
- hiérarchie des niveaux 298
- homomorphisme 206
- horloge
 - atomique 369, 392
- I**
- inégalité de Heisenberg 11, 75, 77, 80
 infrarouge 91, 164, 356
 - lointain 152
- intégrale de Heine 433
- interaction
 - coulombienne 298
 - d'échange 287, 289
 - dipôle-dipôle 102
 - entre deux moments magnétiques 399
 - forte 380
 - hyperfine 404
 - molécule-rayonnement 91
 - spin-orbite 270, 296, 299, 304, 383
- interaction de configurations 331
- interaction spin-orbite 338
- invariance de jauge 238
- inversion de population 366
- ion
 - héliumoïde 313
 - hydrogénoïde 307
- J**
- j*-spineurs 211
 jauge 237
 - de Coulomb 403
- Josephson 16
- K**
- Kato 320
- ket 56
 - complètement
 - antisymétrique 277
 - symétrique 277
- krypton 100
- L**
- lagrangien d'une particule 244
- laplacien en coordonnées sphériques 165
- laser 366
 - à cristal d'alumine 368
 - à trois niveaux 368
 - néon-hélium 369
- levée
 - de la dégénérescence 305
- liaison
 - chimique 92
- longueur d'onde de de Broglie 3
- Lyman 164

M

magnéton

- de Bohr 176, 223
- nucléaire 378

maser

- à ammoniac 365, 371
- à hydrogène 369, 392

masse réduite 142

matrice

- adjointe 39
- carrée 38, 49
- de Dirac 268
- de la dérivée d'un opérateur 41
- de Pauli 136, 207, 219, 225, 422
- de rotation dans l'espace des spineurs 215
- diagonale 136, 137
- du groupe SU(2) 207
- d'un opérateur 37, 85, 135, 138
- exponentielle 126
- hermitienne 39, 121, 241
- infinie 46
- infinitésimale 116, 118, 137
 - de rotation 119, 215
 - de SU(2) 211
- représentative 38

mécanique classique 73

Mendeleïev 295

mesure

- de l'énergie 68
- des grandeurs physiques 67

méthode

- de séparation des variables 14, 89
- des perturbations 185, 260, 327, 335
- des variations 190, 200, 328, 335

microscopie à effet tunnel 20

modèle en couches du noyau 381

molécule

- d'ammoniac 365, 371
- d'hydrogène 378
- diatomique 90, 94, 141, 356

moment

- cinétique 177
 - d'un atome 296
 - de spin total 297
 - nucléaire 380
 - orbital 129, 139
 - total 145, 234, 297, 300
- d'inertie 142, 153
- dipolaire électrique 143, 362, 399
- magnétique

d'un noyau 379

de l'électron 223

du neutron 379

du proton 378, 400

d'un atome 223

orbital 175

multipolaire électrique 398

orbital total 297

quadrupolaire électrique 399

monochromateur 93

multiplets 303

multiplicité d'un terme spectral 299

mur d'un potentiel 14

N

néon 100, 294

neutron 279, 379

niveau

d'énergie 164, 296

de l'oscillateur harmonique 84

dégénéré 15

des états vibratoires 90

rotationnel 142

fondamental 171, 294, 306

hyperfin d'un atome 386

nombre

de masse 377

magique 381, 384

quantique 15

azimutal 167, 172, 292

de l'oscillateur harmonique 84

magnétique 167, 172

parabolique 178, 267

principal 171, 292, 383

radial 168

radial impair 383

norme

d'un vecteur 29

notation de Dirac d'un opérateur 58

noyau

atomique 377

doublement magique 384

du deutérium 396

magique 384

O

observable 58, 66

compatible 64

incompatible 65

onde associée 2

- opérateur 27
 adjoint 30, 48
 antihermitien 31, 48
 associé au moment cinétique orbital 434
 autoadjoint 31
 composante de l'impulsion 62
 d'annihilation 84, 194
 de création 84
 de Laplace 434
 de moment cinétique 130, 131, 148, 225
 orbital 139
 total 130, 144, 234
 de permutation 276, 277
 de perturbation 356, 420
 de rotation 106
 au voisinage de l'unité 119
 infinitésimale 119, 129
 de spin 225
 de translation
 infinitésimale 125
 d'interaction
 spin-orbite 259
 hamiltonien 5, 67, 88
 hermitien 31, 47, 63, 121
 inversible 31
 qui commute 40
 identité 28
 impulsion 75
 infinitésimal 48, 114
 inverse 28
 d'un produit tensoriel 33
 L^2 160
 laplacien 48
 linéaire 27
 symétrisé 68
 unité 28
 unitaire 32, 48, 277
 vectoriel 62
- orbitale
 atomique 173
 symétrique 283
- orbitale d'Hartree-Fock pour l'hélium 327
- orbitale de Slater 326
- orthohélium 284, 315
- orthohydrogène 378
- orthonormalisation 141
- oscillateur
 anharmonique 198
 harmonique 79, 193
 à trois dimensions 382, 397
 à une dimension 90
 couplé 100
 tridimensionnel isotrope 95
 perturbé 193
- oxyde de carbone 91, 94, 98, 152
- P**
- paires de Cooper 16
- paquet d'ondes 2, 11
- parahélium 284, 315
- parahydrogène 378
- particules
 alpha 338
 en interaction 88
 indépendantes 8
 indiscernables 274
- Paschen 164
- Pauli 224, 302
- permutation 103
- perturbation 185, 292
 constante 360
 d'un état stationnaire 370
 d'un oscillateur harmonique 198
 dépendant du temps 351
 du deuxième ordre 195
 du premier ordre 193, 195
 sinusoidale 355, 359
- photocoagulateurs 369
- photomultiplicateurs 93
- photons 279
- plomb 384
- plutonium 401
- polariseur atomique 229
- polynôme
 de Laguerre 430
 de degré n 429
 généralisé 170, 180, 437
 de Legendre 158
 associé 140
 de degré l 431
 d'Hermite 87
 de degré n 427
- pompage optique 368
- potentiel
 central 292, 296
 de Saxon-Woods, 382
 harmonique 88
 nucléaire moyen 382
- potentiel d'ionisation 316
- précession de Larmor 222

- principe
 de superposition 56
 d'exclusion de Pauli 281, 301
 d'indiscernabilité 274
- prismes 93
- probabilité 69, 70
 de présence 8
 de l'électron 174
 de transition 352, 357
 à l'approximation d'ordre un 355
 par unité de temps 358
- problème à trois corps 319
- produit
 direct 105
 de représentations 109
 scalaire 28, 31, 53, 57
 défini positif 29
 tensoriel 229
 d'opérateurs 33, 109
 de représentation 109
 de vecteurs propres 96
- projecteur 278
 sur un sous-espace 59
 sur un vecteur 58
- prolongement 33
- propriété d'homomorphie 106, 107, 112
- proton 279, 378
- puits de potentiel 23, 90
- Q**
- quadruplet 300
- R**
- rapport
 gyromagnétique 177, 224
- rayon
 de Bohr 170, 179, 307
 des noyaux atomiques 401
- réalisation équivalente 10
- réalisation- $|n\rangle$ 85
- réalisation- $|\mathbf{p}\rangle$ 60
- réalisation- \mathbf{p} 53
- réalisation- $|\mathbf{r}\rangle$ 61
- réalisation- \mathbf{r} 54
- réalisation- $|\varphi_\alpha\rangle$ 21
- réalisation- φ_α 54
- réalisation- φ_n 52
- réalisation- $|\varphi_n\rangle$ 60
- réalisation- $|x\rangle$ 97
- réalisation- x 54
- règle
 d'or de Fermi 360
 de correspondance 4
 de Hund 298, 302
 de polarisation 418
 de sélection 91, 265, 362, 410
 avec couplage spin-orbite 364
- relation
 de commutation 119
 de fermeture 59
 de Planck 3
 de structure 120, 132
 du groupe SO(3) 121
- relaxation 367
- représentation
 binaire 206
 $D^{(1/2)}$ du groupe SO(3) 136
 d'un groupe 106, 107, 112
 de SO(2) 124
 de SU(2) 209, 214
 du groupe des rotations planes 107
 du groupe SO(2) 114
 en mécanique quantique 111
 équivalente 109, 216
 irréductible 108, 134, 311
 de SO(3) 134
 de SU(2) 213
 du groupe SO(3) \otimes SO(3) 182
 du groupe SO(3) 182
 linéaire d'un groupe 107
 matricielle 107, 110
 de C_3 122
 de SO(2) 114
 de SO(3) 117
 irréductible de SO(3) 135
 réductible 108, 123
 spinorielle 211
- représentation- $|\mathbf{p}\rangle$ 61
- répulsion coulombienne 292
- résonance 356
 de Feshbach 286
 de spin électronique 415
 magnétique nucléaire 368, 415, 417
 paramagnétique électronique 419
- Ritz 164, 191
- Rohrer 20
- rotateur rigide 141
- rotation
 autour d'un axe quelconque 119
 autour de l'axe Oz 137
 dans l'espace des spineurs 208

- dans un plan 113
- finie 115, 120, 137
- infinitésimale 114, 137
- spatiale 117
- Rutherford 339
- S**
- Schawlow 366
- Schrieffer 16
- SCOC 65, 167
- seconde 392
- séparation hyperfine 387, 391
- série
 - de Balmer de l'hydrogène 406
 - spectrale 164
- silicium 306
- singulet 300
- Slater 281
- sodium 367
- somme directe
 - d'espaces vectoriels 110
 - de représentation 108
 - de sous-espaces 108, 124
- sous-espace stable 36
- sous-groupe 105
- sous-niveaux Zeeman 221, 412
- spectre
 - continu 55, 358
 - d'absorption 94, 98
 - de raie 163
 - de rotation pure 143, 152
 - de valeurs propres 83
 - discret 55, 80, 171, 292
 - d'un opérateur 34
 - expérimental 163
 - infrarouge 91
 - quasi-continu 358
 - Zeeman 408
- spectrographie de radiofréquences 419
- spectrophotomètre
 - à absorption 92
 - à double faisceau 93
- spin 224
 - de l'électron 224
 - des systèmes de particules 232
 - du neutron 379
 - du proton 378
 - total 236, 298
- spineur
 - de Pauli 246
- d'ordre
 - supérieur 213
 - un 208
- irréductible 211
- propre 243
- symétrique 213
- Stark 266
- statistique de Fermi-Dirac 279
- Stern 378
- Stern et Gerlach 221, 229
- structure
 - fine 257, 296, 299, 304
 - hyperfine 377, 386
- suite de Cauchy 42
- superfluidité 339
- supraconduction 16, 340
- supracourant Josephson 17
- susceptibilité diamagnétique 348
- symétrie
 - dynamique 181
- symétrisation 279
- symétriseur 278
- système
 - complet
 - d'observables qui commutent 65
 - de grandeurs compatibles 65
 - de positionnement GPS 395
 - orthonormé total 43, 45
 - orthonormal complet 435
- Système International d'unités 424
- T**
- tenseur 213
 - antisymétrique ε_{ijk} 148
- terme
 - de contact 389, 390
 - de couplage spin-orbite 269
 - de Darwin 259, 269
 - de structure fine 258, 269
 - spectral 299
 - du niveau fondamental 309
- théorème
 - d'addition des harmoniques sphériques 345
 - d'Ehrenfest 73
 - de Ritz 191
 - du viriel 334, 349
- théorie des groupes 103, 310
- Tomomura 251
- Townes 365, 366

trace d'une matrice 39
train d'ondes 2
transformation
 de Lorentz-Poincaré 256
 unitaire unimodulaire 204
transformée
 de Fourier 52
 de Laplace d'une fonction 181
 inverse de Fourier 53
transition
 atomique hyperfine 417
 dipolaire électrique 360, 362
 électronique 423
 entre niveaux 153
 entre sous-niveaux Zeeman 417
 hyperfine 387, 391
 interdite 265, 364
 nucléaire 423
 Paschen-Bach 410
 permise 266
 Zeeman 409
triplet 300

U

Uhlenbeck 221
uniformité de la fonction d'onde 9
unité atomique 316
unité de masse atomique 424

V

valeur
 moyenne 10, 11, 99, 231
 d'une observable 70
 de l'énergie 69
 des puissances de r 177
propre 34, 46
 d'un opérateur hermitien 34
 dégénérée 34, 36
 de l'hamiltonien 81

 dégénérée 70, 189
 d'une observable 67
 généralisée 45
 non dégénérée 69, 186, 188
vapeur de sodium 367
variable de spin 233
vecteur
 antisymétrique 311
 bra 57
 d'état 55, 66, 81
 de spin 228
 physique 280
de Runge-Lenz 172, 183
ket 56
moment
 cinétique 131
 dipolaire 361
orthogonal 29, 134
propre 34, 46, 82
 d'un opérateur hermitien 35
 orthogonal 36
 symétrique 311
vibrations 90
vitesse
 de groupe 3
 de la lumière 369
von Neumann 103

W

Wigner 103
Wilson 339

X

xénon 92

Z

Zeeman 220, 405
zinc 306
zirconium 308, 310

Jean Hladik
Michel Chrysos
Pierre-Emmanuel Hladik
Lorenzo Ugo Ancarani



3^e édition

MÉCANIQUE QUANTIQUE

Atomes et noyaux Applications technologiques

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en Masters de physique, de physique appliquée, de nanosciences et de nanotechnologies. Il est également destiné aux élèves ingénieurs des écoles supérieures de physique et de chimie, ainsi qu'aux candidats aux CAPES et à l'agrégation de physique et chimie.

Dans cette nouvelle édition revue, complétée et actualisée, les auteurs développent, entre autres, les modèles atomiques en approfondissant notamment le problème quantique à trois corps et plus particulièrement celui de l'atome d'hélium, ainsi que la théorie du noyau et son influence sur la structure hyperfine des niveaux électroniques.

Partant des fondements de la mécanique quantique, ce cours donne l'essentiel du formalisme nécessaire à son développement : opérateurs, fonctions d'onde, groupes et représentations, spineurs... Ensuite, les phénomènes quantiques fondamentaux : spin, structures fine et hyperfine des niveaux quantiques, structure nucléaire, indiscernabilité, transitions... sont détaillés et analysés grâce au formalisme quantique.

L'utilisation de la théorie des groupes et de celle des spineurs en mécanique quantique est l'un des intérêts pédagogiques de ce cours. Par ailleurs, de nombreuses applications technologiques sont étudiées afin de montrer l'importance et le rôle de la mécanique quantique dans les développements scientifiques et industriels.

Les auteurs ont réduit les difficultés mathématiques en donnant, dans des chapitres distincts, tous les compléments mathématiques nécessaires afin de rendre l'ouvrage autonome. De très nombreux exercices corrigés complètent le cours.

JEAN HLADIK
est professeur émérite de
l'université d'Angers.

MICHEL CHRYSOS
est professeur de physique à
l'université d'Angers.

PIERRE-EMMANUEL HLADIK
est maître de conférences à
l'INSA de Toulouse.

LORENZO UGO ANCARANI
est maître de conférences à
l'université de Metz.

