



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Photonic communication systems

ELEC-H507

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Professeur :
Simon-Pierre GORZA

Année 2017 - 2018

Appel à contribution

Synthèse Open Source



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Simon-Pierre GORZA à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer

surtout que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer \LaTeX , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi un README contenant de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Merci !

Table des matières

1	Angular Momenta Algebra	1
1.1	One angular momentum	1
1.2	Coupling of two angular momenta	2
1.3	Coupling history of two angular momenta	5
1.3.1	Application : deux électrons - tous les états ne sont pas autorisés	6
1.4	Coupling of three angular momenta	7
1.4.1	Balance between Coulomb repulsion and spin-orbit interaction	9
1.5	Coupling of four angular momenta	14
1.5.1	pd dans un couplage LS	14
1.5.2	pd dans un couplage jj	15
1.5.3	Passage de pp' à p^2	16
1.6	Antisymétrisation et parenté fractionnelle	17
1.6.1	Configuration p^3	17
1.6.2	Application à la configuration p^3 (exercice)	19
1.7	Couplages et recouplages de n moments angulaires	22
1.7.1	Symboles $3(n-1)-j$	22
1.7.2	Algèbre graphique	22
1.8	Arbre de couplages pour un atome	22
1.9	Symétrie de couche, termes et séniorité	23

Chapitre 1

Angular Momenta Algebra

1.1 One angular momentum

Soit \vec{j} , un moment angulaire générique. Pour peut l'écrire sous la forme de deux opérateurs.

$$\begin{cases} \mathbf{j}^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \\ j_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle \end{cases} \quad (1.1)$$

où $m = j, (j-1), \dots, -j$ est la valeur propre de j_z , c'est-à-dire la projection sur un axe privilégié. Si on détermine j_z et \vec{j}^2 , il nous sera impossible de définir en même temps j_y et j_x (principe d'incertitude et non-commutation).

Quel est l'impact de la symétrie ? Si l'on prend des $|jm\rangle$ sur lequel on applique un opérateur de rotation $D(\omega)$, qu'est ce qui se passe ? Il va être transformé, mais on retrouve une somme finie limitée aux états de projections m' en restant sur le même j donné.

$$D(\omega)|jm\rangle = \sum_{m'} |jm'\rangle \underbrace{\langle jm'|D(\omega)|jm\rangle}_{\mathcal{D}_{m'm}^j(\omega)} \quad (1.2)$$

où ω est la triade des angles d'EULER : c'est une séquence de trois rotation qui permet de passer d'un repère à un autre. Une rotation de α autour de z s'écrit

$$R_z(\alpha) = \exp\left(-i\frac{\alpha j_z}{\hbar}\right) \quad (1.3)$$

On comprend alors que $D(\omega)$ n'est qu'une séquence de trois opérateurs de rotation mais pas n'importe laquelle : selon les angles d'EULER. Cet opérateur nous permet d'envisager n'importe quelle rotation de systèmes d'axes et nous informe comment le $|jm\rangle$ s'est transformé.

Intéressons-nous à l'élément matriciel suivant

$$\underbrace{\langle jm'|D(\omega)|jm\rangle}_{\mathcal{D}_{m'm}^j(\omega)} \quad (1.4)$$

C'est l'élément matriciel de l'opérateur rotation entre deux vecteurs d'états $|jm\rangle$ et $|jm'\rangle$, mais on reste dans l'espace $2j+1$. C'est la **représentation matricielle** de dimension $2j+1$ où ω donne la triade des angles d'EULER : nous avons fait apparaître la dimension du groupe de rotation.

$$D(\omega)|jm\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i| D(\omega) |jm\rangle \quad (1.5)$$

Nous pouvons sommer sur $j'm'$

$$\sum_{j'm'} |j'm'\rangle \underbrace{\langle j'm'| D(\omega) |jm\rangle}_{\delta_{jj'}} \quad (1.6)$$

On remarque que cette matrice est identique : on peut raisonner pour une valeur de j . Il s'agit d'une représentation matricielle diagonale car, dans le groupe de rotation, on va mélanger les fonctions au sein d'un même sous-espace mais on ne mélange pas les j différents. Dans cette base la, les opérateurs de rotation ont la propriété géniale de ne pas mélanger les j . C'est **irréductible**, il n'y a pas espoir d'aller au delà de ce symbole de Kronecker.

On note $\mathcal{D}_{m'm}^j(\omega)$ l'ensemble ces matrices. Lorsqu'on écrit un $|jm\rangle$, il va se comporter par rapport à l'opérateur de rotation en accord avec les représentation du groupe $SO3$. Si $j = 0$, c'est la *représentation triviale* qui correspond, dans $SO3$, à l'orbitale s (la boule). C'est Y_0^0 qui est indépendant de θ, ϕ que l'on peut tourner comme on veut. Si $j = 1$, ce sont les trois fonctions derrière une orbitale p (Y_1^1, Y_0^1, Y_{-1}^1) que l'on appelle \mathcal{D}^∞ . \mathcal{D}^∞ c'est F , etc. Derrière une fonction propre de \vec{j}^2 et j_z , il existe une infinité de matrices de rotation.

On peut passer d'une valeur de m à une autre avec les opérateurs éleveurs et abaisseurs

$$j_{\pm} |jm\rangle = \hbar[j(j+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} |j(m \pm 1)\rangle \quad (1.7)$$

1.2 Coupling of two angular momenta

Nous avons ici deux moments angulaires qui peuvent provenir de deux particules différentes ou d'une seule avec deux moments angulaires (spin et orbite). En mécanique quantique, c'est assez simple à écrire : on l'écrit sous la forme d'un *ket*, et lorsque l'on écrit un nombre quantique dans ce *ket* nous retrouvons une équation aux valeurs propres. Il faut chaque fois se dire *quelle est l'équation aux valeurs propres*

$$\begin{cases} \mathbf{j}_1^2 |j_1 m_1\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1 m_1\rangle \\ j_{1z} |j_1 m_1\rangle = \hbar m_1 |j_1 m_1\rangle \end{cases} \quad (1.8)$$

où $m_1 = j_1, (j_1 - 1), \dots, -j_1$. On peut faire de même pour le second moment angulaire

$$\begin{cases} \mathbf{j}_2^2 |j_2 m_2\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_2 m_2\rangle \\ j_{2z} |j_2 m_2\rangle = \hbar m_2 |j_2 m_2\rangle \end{cases} \quad (1.9)$$

où $m_2 = j_2, (j_2 - 1), \dots, -j_2$. Si on veut mettre ensemble ces deux moments angulaires, nous allons faire apparaître les produits suivants

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |j_2 m_2\rangle |j_1 m_1\rangle \quad (1.10)$$

On peut voir ça comme des fonctions propres. On peut définir un ECOC car elles commutent entre-elles (mais pas avec l'hamiltonien)

$$\text{ECOC} = \{\mathbf{j}_1^2, j_{1z}, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}\} \quad (1.11)$$

Il s'agit de la **représentation découplée**.

On va pouvoir passer d'une représentation à une autre en effectuant un changement d'ECOC. A partir de \vec{j}_1 et \vec{j}_2 , construisons un moment angulaire total.

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 \Rightarrow \mathbf{j}^2 = \mathbf{j}_1^2 + \mathbf{j}_2^2 + 2 \mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2 \quad (1.12)$$

L'élévation au carré fait apparaître un terme de couplage entre ces deux moments angulaires. Si nous restons dans une représentation découplée, il n'y a pas besoin d'invoquer ce terme de couplage. Par contre, il pourrait y avoir un terme qui force le couplage dans l'hamiltonien. Est-il possible de construire un *ket* avec trois moment angulaire et m , la projection du j total sur l'axe z ? Oui, c'est comme si nous avons quatre équations aux fonctions propres

$$\begin{cases} \mathbf{j}_1^2 |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1 j_2 j m\rangle \\ \mathbf{j}_2^2 |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_1 j_2 j m\rangle \\ \mathbf{j}^2 |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar^2 j(j + 1) |j_1 j_2 j m\rangle \\ j_z |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar m |j_1 j_2 j m\rangle \end{cases} \quad (1.13)$$

Avec cette fois-ci, comme ECOC

$$\text{ECOC} = \{\mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, \mathbf{j}^2, j_z\} \quad (1.14)$$

Il s'agit de la **représentation couplée**.

La clef pour exprimer ce changement d'ECOC est d'exprimer l'un en fonction de l'autre. Pour cela, on va utiliser la relation de fermeture : on somme sur m_1 pour j_1 fixé et de même pour m_2

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.15)$$

Le passage de l'un à l'autre donne un produit scalaire entre les deux. Ceci donnera la transformation unitaire qui permet le changement d'ECOC. En connaissance ce coefficient, on pourra passer d'une représentation à l'autre : c'est un Clebsch-Gordan

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Il ne sont pas facilement lisible car il y a pleins de façon différente de les lire. Mais la chose à retenir, c'est que ce sont des $3j$: tout ces coefficients sont reliés au symbole $3j$. Pourquoi ce nom? Car il y a trois moments angulaires : j_1, j_2 et la résultante. Tout ne sera pas permis lorsque l'on couple des moments angulaires. Si nous avons $\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$, la projection sur z donne $j_z = j_{1z} + j_{2z}$. Si m est la projection sur z , il est évident que ceci implique que $m = m_1 + m_2$. Ceci est exprimé par la dernière ligne du coefficient de Clebsch-Gordan : la somme doit être nulle. Il existe une seconde condition, venant de la quantification de j : l'addition vectorielle est quantifiée, toutes les possibilités de j ne sont pas permises. D'où est ce que ceci vient? Pas du ciel, mais à partir des opérateurs de montée et de descente.

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle \neq 0 \text{ ssi } \begin{cases} m = m_1 + m_2 \\ j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \end{cases} \quad (1.17)$$

Dans cette base, on peut partitionner le groupe de rotation

$$\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)} = \sum_{\oplus j = |j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} \mathcal{D}^j = \mathcal{D}^{(j_1 + j_2)} \oplus \mathcal{D}^{(j_1 + j_2 - 1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^{(|j_1 - j_2|)} \quad (1.18)$$

Cette transformation bloc-diagonalise toute les matrices du bloc $SO3$ pour n'importe quel angle de rotation (n'importe quel ω). Toutes les \mathcal{D} ne sont pas couplées car elles possèdent des valeurs de j différentes et les j différents ne sont pas couplés. Nous avons réduit une "grosse matrice" en une somme de sous-matrice.

EXEMPLE: couplage de deux électrons p .

Considérons deux électrons et oublions leurs spins : on couple les moments orbitaux

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \longrightarrow L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (1.19)$$

On en tire, avec les règles de quantification de l'addition vectorielle

$$\mathbf{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \longrightarrow L = 2, 1, 0 \quad (1.20)$$

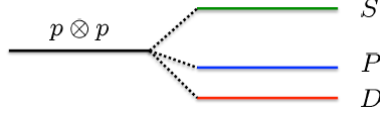


FIGURE 1.1

Nous avons précédemment discuté que

$$\mathcal{D}^{(0)} = S, \quad \mathcal{D}^{(1)} = P \quad (1.21)$$

Or

$$\mathcal{D}^{(l_1)} \otimes \mathcal{D}^{(l_2)} = \mathcal{D}^{(l_1+l_2)} \oplus \mathcal{D}^{(l_1+l_2-1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^{(|l_1-l_2|)} \quad (1.22)$$

Dès lors

$$\mathcal{D}^{(1)} \otimes \mathcal{D}^{(1)} = \mathcal{D}^{(2)} \oplus \mathcal{D}^{(1)} \oplus \mathcal{D}^{(0)} \quad (1.23)$$

Ou encore

$$p \otimes p = D \oplus P \oplus S \quad (1.24)$$

Nous avons trois couple $j_1 m_1$ pour le premier électron et trois pour le second ($p_{0,\pm 1}$). Au total, nous avons neuf couples possible. Nous avons donc une matrice de représentation de dimension 9 car la base contient 9 fonction. Nous avons réduit la représentation 9×9 (pour chaque triade ω) que nous réduisons en une somme de représentation irréductible : nous en avons trois ici.

Lorsque l'on fait $p \otimes p$, si l'on veut que l'hamiltonien soit invariant à la rotation, le niveau D sera dégénéré 5 fois, P trois fois et S une fois et non pas un niveau 9 fois.

Expliquons d'une façon plus visuelle. Nous avons, dans la représentation découplée

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |j_2 m_2\rangle |j_1 m_1\rangle \quad (1.25)$$

$$|p m_1 p m_2\rangle \equiv |p m_1\rangle |p m_2\rangle \quad (1.26)$$

Et ceci pour n'importe quelle triade ω . De plus

$$|p m_1 p m_2\rangle\} = \{|p_{+1} p_{+1}\rangle, |p_{+1} p_0\rangle, \dots, |p_{-1} p_{-1}\rangle\}$$

$$g = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 3^2 = 9 \quad (1.28)$$

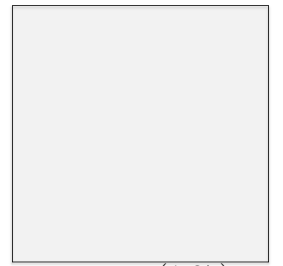


FIGURE 1.2

Nous pouvons changer de représentation et passer à la représentation couplée en définissant $\vec{j} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.29)$$

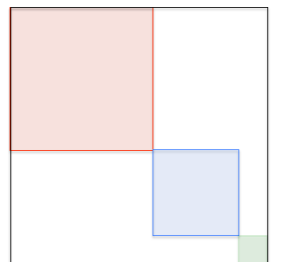


FIGURE 1.3

Nous avons une matrice de dimension 5, une de 3 et une de 1.

$$g = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = \textcolor{red}{5} + \textcolor{blue}{3} + \textcolor{green}{1} = 9 \quad (1.30)$$

Il y a des zéros, car ces matrices sont irréductibles, on ne peut pas trouver une transformation qui fait mieux que cette diagonalisation. Le prix à payer c'est qu'il faut construire ces états

$$\{|ppD_{+2}\rangle, |ppD_{+1}\rangle, \dots |ppD_{-2}\rangle\}, \quad \{|ppP_{+1}\rangle, |ppP_0\rangle, |ppP_{-1}\rangle\}, \quad \{|ppS_0\rangle\} \quad (1.31)$$

Les différents blocs sont irréductibles : ils peuvent avoir des éléments nuls mais ils sont découplés des autres blocs, ça on est certain. Pour l'infinité d'opérateurs de rotation, on ne peut pas faire mieux.

| EXEMPLE: EXERCICE SLIDE 10-11. Voir notes, sur le calcul des CG.

1.3 Coupling history of two angular momenta

C'est l'histoire de deux moments angulaires. Nous allons voir que l'histoire du couplage à de l'importance. Nous avons

$$|\textcolor{red}{j}_1\textcolor{red}{j}_2jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1m_1j_2m_2\rangle \langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle \quad (1.32)$$

Nous avons aussi ceci, qui n'est **pas** la même chose : lorsque l'on couple deux moments angulaires, l'ordre du couplage est capital

$$\begin{aligned} |\textcolor{red}{j}_2\textcolor{red}{j}_1jm\rangle &= \sum_{m_2, m_1} |j_2m_2j_1m_1\rangle \langle j_2m_2j_1m_1|j_2j_1jm\rangle \\ &= \sum_{m_2, m_1} |j_1m_1j_2m_2\rangle \langle j_2m_2j_1m_1|j_2j_1jm\rangle \end{aligned} \quad (1.33)$$

Dans le *ket* de la somme on peut intervertir j_1 et j_2 pour retrouver le même *ket* que dans la première histoire. Cependant, les coefficients de CG sont différents

$$\langle j_1m_1j_2m_2|j_1j_2jm\rangle = (-1)^{j_1-j_2+m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

$$\langle j_2m_2j_1m_1|j_2j_1jm\rangle = (-1)^{j_2-j_1+m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & -m \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

On peut exprimer l'un en fonction de l'autre, moyennant l'introduction d'un facteur de phase

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & -m \end{pmatrix} = (-1)^{j_2+j_1+j} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

Résumons. Tout j a une "histoire".

$$\begin{cases} \mathbf{j}^2 |\alpha jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\alpha jm\rangle \\ j_z |\alpha jm\rangle = \hbar m |\alpha jm\rangle \end{cases} \quad (1.37)$$

Ici elle est triviale, c'est celle de deux moments angulaires. Il y a deux scénarios possibles : α ou β qui diffèrent d'un **facteur de phase**

$$|\overbrace{j_1 j_2}^{\alpha} j m\rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} |\overbrace{j_2 j_1}^{\beta} j m\rangle \quad (1.38)$$

C'est presque la même chose, mais il y a une phase. $L + S$ n'est pas la même chose que $S + L$, c'est qu'une phase mais elle est très importante

$$|LSJM\rangle = (-1)^{L+S-J} |SLJM\rangle \quad (1.39)$$

1.3.1 Application : deux électrons - tous les états ne sont pas autorisés

Prenons deux spins : j_1 le spin du premier et j_2 le spin du second. Il y a indiscernabilité des particules : si on met l'électron 1 dans un tel état et l'autre dans le même, je peux me permettre de faire l'inverse et je ne pourrai pas faire la différence. Pour discuter, il faut tout de même les labelliser. Construisons une fonction symétrique par rapport à l'échange

$$\chi_{SM_S}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{SM_S}(1, 2) + \chi_{SM_S}(2, 1)] \quad (1.40)$$

Avec ces deux spins, on va créer un état de spin total S avec une projection M_S . Avec deux spins on peut faire l'état singlet ou triplet. On va écrire la second terme en fonction du premier, mais ce n'est pas la même fonction : il y a un facteur de phase.

La mise en évidence va faire apparaître l'interférence entre les deux

$$\chi_{SM_S}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{SM_S}(1, 2) + (-1)^{1-S} \chi_{SM_S}(1, 2)] \quad (1.41)$$

L'état peut ainsi s'annuler

$$\begin{cases} \neq 0 & \text{si } S = 1 \text{ (triplet)} \\ = 0 & \text{si } S = 0 \text{ (singulet)} \end{cases} \quad (1.42)$$

Si $S = 1$, l'état de spin est totalement **symétrique** : c'est le **triplet**. Rien qu'en regardant le spin, on a pu se convaincre qu'en construisant une propriété symétrique par rapport à l'échange, cette fonction ne peut être que triplet par effet d'interférence entre les deux composantes.

On peut faire la même chose pour une fonction antisymétrique par rapport à l'échange. L'état de spin qui est **antisymétrique** par rapport à l'échange est le **triplet**.

La fonction d'onde devant être antisymétrique, la partie spatiale aura la symétrie adaptée. Pour un **singlet** ($S = 0$)

$$\Psi_{LM_L 00}(q_1, q_2) = \chi_{00}^-(1, 2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{l'l'LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + (-1)^{l+l'-L} \psi_{l'l'LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (1.43)$$

Pour un **triplet** ($S = 1$)

$$\Psi_{LM_L 1M_S}(q_1, q_2) = \chi_{1M_S}^+(1, 2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{l'l'LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - (-1)^{l+l'-L} \psi_{l'l'LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (1.44)$$

Différence entre $2p3p$ et $2p^2$

Réécrivons ce que nous venons de dire, en combinant les parties spatiales et de spins pour avoir une fonction antisymétrique à l'échange.

$$\Psi_{nl n' l' L M_L S M_S}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ R_{nl}(r_1) R_{n' l'}(r_2) \Psi_{l_1 l'_2 L M_L M_S} + (-1)^{l+l'-L-S} R_{nl}(r_2) R_{n' l'}(r_1) \Psi_{l'_1 l_2 L M_L M_S} \right\} \quad (1.45)$$

Deux cas sont possible

1. Si $nl \neq n'l'$, on ne peut rien mettre en évidence car les parties radiales sont différentes, on ne pourra pas faire ressortir un facteur commun.

$$2p3p \Rightarrow {}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S \quad (1.46)$$

2. Si $nl = n'l'$ (deux électrons dans la même couche), on va pouvoir procéder à une mise en évidence

$$\Psi_{n l^2 L M_L S M_S}(q_1, q_2) = R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) \Psi_{l_1 l_2 L M_L M_S} \frac{1}{2} \left\{ 1 + (-1)^{2l-L-S} \right\} \quad (1.47)$$

Nous allons avoir un phénomène d'interférences : certains états vont s'annuler. Cette fonction est antisymétrique à l'échange et va s'**annuler** si $(L + S)$ est impair, tout bêtement à cause de ce facteur de phase.

$$2p^2 \Rightarrow {}^1D, {}^3P, {}^1S \quad (1.48)$$

Lorsque nous avons fait le couplage $2p3p$, les électrons diffèrent déjà de nombres quantiques. Tout est permis et on peut utiliser les règles d'addition vectorielles. La répulsion de coulomb entre les électrons nous force à coupler l_1, l_2, s_1 et s_2 mais en plus la fonction doit être antisymétrique par rapport à l'échange (fermion).

Si les électrons sont équivalents, l'interférence va se manifester et certains états (comme le triplet S) ont disparus. C'est normal car le sudoku n'est plus *un électron dans six boîtes et un autre dans six boîtes* (ce qui donne 36) mais *deux particules dans six boîtes* (ce qui donne 15). Le fait que l'on ai forcé l'antisymétrie par rapport à l'échange à forcé certains termes à s'annuler.

1.4 Coupling of three angular momenta

Pour coupler trois moments angulaires, il va falloir décomposer¹. On réalise rapidement qu'il y a beaucoup d'histoires possible. On pourrait coupler j_1 à j_2 pour former J' et qu'on couple à j_3 (histoire α) ou encore coupler j_2 et j_3 pour former J'' que l'on couple à j_1 . L'état final n'est forcément pas le même, car il a une histoire (l'ordre de couplage).

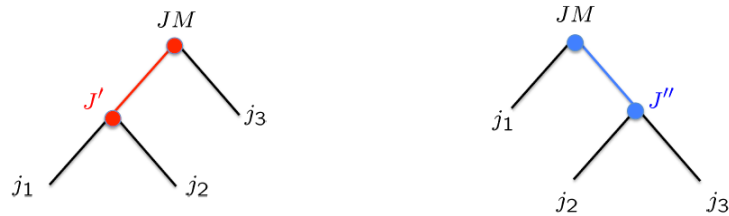


FIGURE 1.4

1. Notes slide 19

On s'intéresse à l'histoire α

$$| \overbrace{[(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3]}^{\alpha} JM \rangle \quad (1.49)$$

A chaque vertex (boule), les inégalités triangulaires doivent être vérifiées. On va essayer de relier cette première histoire à l'histoire β

$$| \overbrace{[j_1, (j_2 j_3) \textcolor{blue}{J}'']}^{\beta} JM \rangle \quad (1.50)$$

Comment les relier ? Avec la relation de fermeture, nous pouvons toujours écrire que

$$|[(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3] JM \rangle = \sum_{\beta} |\beta \rangle \langle \beta | [(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3] JM \rangle \quad (1.51)$$

Nous voulons β , c'est l'histoire que l'on recherche. Dans la précédente expression, J, M sont les mêmes, tout comme j_1 et j_2 qui sont fixés. On n'a pas d'autre choix que de sommer sur J''

$$|[(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3] JM \rangle = \sum_{J''} |j_1, (j_2 j_3) \textcolor{blue}{J}'' \rangle \langle j_1, (j_2 j_3) \textcolor{blue}{J}'' | [(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3] JM \rangle \quad (1.52)$$

Comment pouvons-nous calculer le terme souligné ? Avec un CG !

$$|(j_1 j_2) J' M' \rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) J' M' \rangle \quad (1.53)$$

Ainsi, pour coupler le 3ème, on va re-sommer

$$|[(j_1 j_2), j_3] JM \rangle = \sum_{M' m_3} |(j_1 j_2) J' M' j_3 m_3 \rangle \langle (j_1 j_2) J' M' j_3 m_3 | [(j_1 j_2), j_3] JM \rangle \quad (1.54)$$

On peut faire la même chose et exprimer l'histoire β en fonction de α

$$\begin{aligned} |j_1, (j_2 j_3) \textcolor{blue}{J}'' \rangle &= \sum_{\alpha} |\alpha JM \rangle \langle \alpha JM | j_1, (j_2 j_3) \textcolor{blue}{J}'' \rangle \\ &= \sum_{\textcolor{red}{J}'} |[(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3] JM \rangle \langle [(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3] JM | j_1, (j_2 j_3) \textcolor{blue}{J}'' \rangle \end{aligned} \quad (1.55)$$

Le coefficient de recouplage est donné par

$$\langle [(j_1 j_2) \textcolor{red}{J}', j_3] JM | j_1, (j_2 j_3) \textcolor{blue}{J}'' \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + J} [J', J'']^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} \textcolor{red}{J}' & j_3 & J \\ \textcolor{blue}{J}'' & j_1 & j_2 \end{array} \right\} \quad (1.56)$$

Lorsque l'on regarde à droite, M n'intervient pas. La transformation unitaire est la même pour toute valeur de M (démontré en annexe). Le coefficient de couplage ne dépend que d'un $6j$: le total, les trois que l'on couple et les deux intermédiaires. Ce terme est un scalaire et WIGNER s'est intéressé à avoir une notation compacte. Il a alors introduit le $6j$, car six moments angulaires.

Le $6j$ contient les quatre règles triangulaires qui viennent des quatre vertex

$$\left\{ \begin{array}{ccc} \bullet & \bullet & \bullet \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{ccc} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \bullet \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{ccc} \cdot & \bullet & \cdot \\ \bullet & \cdot & \bullet \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \bullet \\ \bullet & \bullet & \cdot \end{array} \right\} \quad (1.57)$$

Ils possèdent un tas de propriétés intéressantes, reprises au *slide 22*.

Ré-insistons sur l'expression suivante

$$\langle [(j_1 j_2)^{J'}, j_3] JM | [j_1, (j_2 j_3)^{J''}] JM \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + J} [J', J'']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J' & j_3 & J \\ J'' & j_1 & j_2 \end{matrix} \right\} \quad (1.58)$$

où $[J', J''] = \sqrt{(2J' + 1)(2J'' + 1)}$. Ces coefficients de recouplage sont bien **indépendants de M** : c'est très intéressant car ce coefficient sera le même pour chaque valeur de M

$$\langle [(j_1 j_2)^{J'}, j_3] JM | [j_1, (j_2 j_3)^{J''}] JM \rangle = \langle [(j_1 j_2)^{J'}, j_3] J | [j_1, (j_2 j_3)^{J''}] J \rangle \quad (1.59)$$

$$-J \leq M \leq +J$$

Example : levels of np(n+1)s in atoms of Groupe IVA

En guise d'application, regardons comment on pourrait définir une transformation unitaire qui permettra de discuter la distribution des niveaux entre deux systèmes différents. Nous prenons les tables du NIST et on regarde pour le carbone et le plomb.

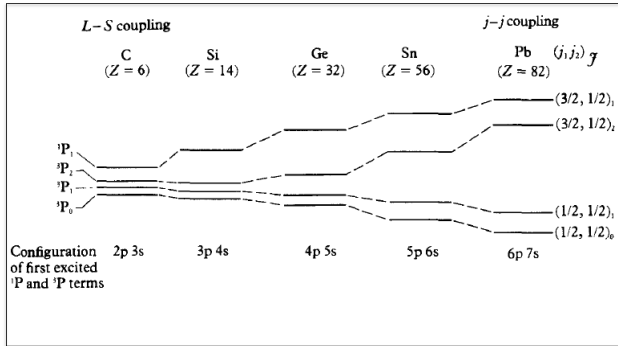


FIGURE 1.5

Pour le carbone, on part de zéro (tout en haut du tableau, *slide 24*) jusqu'à l'ionisation. Tout un coup, un terme $2p3s$ arrive avec des niveaux très rapprochés. On a du carbone $1s^2 2s^2 2p3s$. Si on fait d'abord interagir, on trouve $\vec{L} = \vec{l} + \vec{0}$ donnant un état 1P et un état 3P . Ensuite, on fait intervenir le spin-orbite en effectuant $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$ qui va faire apparaître les niveaux entourés en rouge. Ici, on peut voir le S-O comme une perturbation²

Pour le plomb, la situation que l'on observe expérimentalement est différente. Ici, c'est le S-O qui a d'abord été appliqué ($\vec{j}_i = \vec{s}_i + \vec{l}_i$) puis l'interaction entre les deux ($j = j_1 + j_2$) : l'interaction est vue comme une perturbation³.

La figure ci-dessus, à gauche, montre ce qui se passe entre le carbone et le plomb, on a une "lecture des niveaux". A gauche, il semble que le couplage $L - S$ est la perturbation alors qu'à droite, c'est plus l'interaction qui peut être vue comme une perturbation⁴

1.4.1 Balance between Coulomb repulsion and spin-orbit interaction

Nous avons l'hamiltonien suivant

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.60)$$

où $h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$. Il y a deux façon de le partitionner. On peut voir l'interaction coulombienne comme une perturbation et partir du spin-orbite (cas 2) ou faire l'inverse : partir de l'interaction coulombienne et considérer que le perturbation est le spin orbite (cas 1). Les deux cas sont les suivants :

2. Notes *slide 24*.
3. Voir note *slide 28*
4. Voir notes *slide 24*, cours 3. Voir aussi les notes sur le pdf, *slide 29*.

- $H = H^0 + V$

$$H^0 = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad V = \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.61)$$

$$\Psi^{(0)} = | \overbrace{[l_2, (s_1 s_2)]}^{\beta} S] JM \rangle \quad (1.62)$$

- $H = \tilde{H}^0 + \tilde{V}$

$$\tilde{H}^0 = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad \tilde{V} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.63)$$

$$\tilde{\Psi}^{(0)} = | \overbrace{[s_1, (l_2 s_2)]}^{\alpha} j_2] JM \rangle \quad (1.64)$$

Dans le plomb, les électrons tournent plus vite et sont ainsi plus relativiste : l'interaction la plus importante est le spin-orbite, nous sommes dans le second cas. Par contre, pour le carbone, le spin-orbite est petit et coulomb domine (cas 1).

Lorsque l'on fait une observation, on a accès au "vrai" hamiltonien, que l'on essaye d'approcher. Lorsque l'on utilise β , on diagonalise H_0 sans l'interaction S-O. Ce choix de base peut être excellent, il va représenter le spectre de H_0 dans cette base là. Si on ne mets pas de S-O, on obtient le singlet P et le triplet P . Ceci suppose que β est parfait. S'il n'y a pas de S-O dans β , on n'est pas forcée de construire J : le rajout du S-O ne modifiera que peu les niveaux.

Que l'on choisisse l'histoire α ou β , les valeurs propres sont les mêmes car la base est complète. Pourquoi on se tracasse alors ? Quel est l'intérêt du choix de la base ? Pour calculer les valeurs propres, il n'y aura pas de problème. On avait des légères pollutions : dans une base les proportions de pollutions seront plus faible, mais dans l'autre elles seront énormes (par exemple, si on prend Coulomb comme perturbation dans le plomb, elle sera énorme). Ce n'est donc pas un problème pour l'énergie, mais pour les vecteurs propres. Si on diagonalise dans la mauvaise base, on ne pourra pas dire si on est triplet ou singlet P .

Quelle est donc la "bonne" base ? On parle de nombre quantique parfait quand les vecteurs propres de H (après diagonalisation) sont les fonctions propres de la base. Si ce n'est pas parfait, on aura un mélange des éléments de la base. Ici, c'est J^2 qui commute avec les deux histoires : c'est un bon nombre quantique car, quelque soit l'histoire, c'est le **même** J^5 .

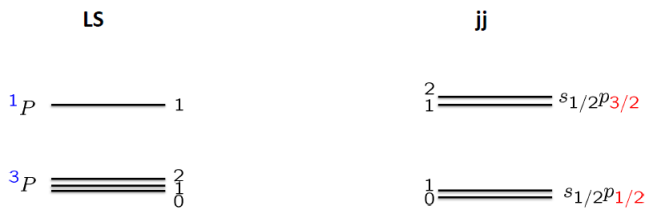


FIGURE 1.6

Comment peut-on corréler l'histoire de gauche à celle de droite ? Quel est le nombre quantique qui est parfait ? J , ou éventuellement M qui est derrière. Mais M en l'absence de B ne lève pas la dégénérescence, on n'en tient pas compte. Nous allons jouer à *Dieu*. On va faire $c \rightarrow \infty$ afin de ne plus avoir d'interac-

tion spin-orbite (qui est un effet relativiste). S'il n'y a pas de spin-orbite, "à gauche" on peut écraser les trois niveaux et on n'en aura plus que deux. On écrase aussi à droite⁶. Pourquoi J est bien ? Car il commute avec H qui contient tout

$$\hat{H} |\alpha JM\rangle = E_{JM} |\alpha JM\rangle \quad (1.65)$$

5. Pour le *slide 29*, voir notes pdf et manuscrites, pas mal de choses "extra".

6. La, je l'ai pas. On n'aurait plus que un niveau alors ?

où l'énergie est indépendante de M : E_J . Chaque fois que l'on a une valeur de J , elle est certaine : quel que soit la configuration que *Dieu* choisi avec ses potentiomètre, elle commutera. On peut imaginer avoir un degré de liberté qui varie de façon continue : on règle comme on veut l'interaction coulombienne. La seule chose qui doit rester vrai, c'est que si on a $J = 2$ à gauche, on doit avoir la même chose à droite. On peut corrélérer les différentes valeurs de J , mais une chose est impossible. On peut montrer qu'en mécanique quantique, **deux états de même symétrie ne se croisent jamais**.

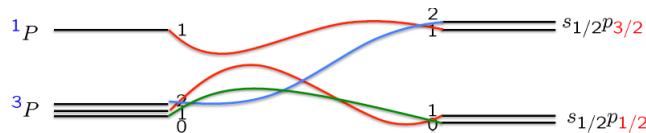


FIGURE 1.7

Essayons de comprendre. Nous avons quatre valeurs de J à corrélérer (2,0,1,1). Regardons pour chacun des cas

1. $J = 2$. On n'a qu'un seul état $J = 2, M = 2$, on ne forme qu'un bloc (les états de différents J n'interagissent pas. Il n'y a donc qu'un bloc et H donnera l'énergie multiplié par une fonction. Comme il n'y a qu'un seul bloc, on ne peut avoir que le sp^3P_2 .⁷ A droite, il n'y a qu'un seul $J = 2$, mais la base c'est $s_{1/2}p_{3/2}$.

$$|sp^3P_2\rangle = |s_{1/2}p_{3/2} J = 2\rangle \quad (1.66)$$

2. $J = 0$. On peut prendre la base de gauche ou de droite, c'est rigoureusement le même *ket*. Il n'y a pas de mélange possible. Que ce soit C ou Pb , on n'a que lui

$$|sp^3P_0\rangle = |s_{1/2}p_{1/2} J = 0\rangle \quad (1.67)$$

3. $J = 1$. Ici, il n'y a plus que un choix. A gauche, on aura un mélange de 3P et 1P (ou $a \gg b$ pour cet état-là, le spin-orbite du carbone étant très petit⁸).

$$\Psi_1 = a|sp^3P_1\rangle + b|sp^1P_1\rangle = \alpha|s_{1/2}p_{1/2} J = 1\rangle + \beta|s_{1/2}p_{3/2} J = 1\rangle \quad (1.68)$$

A droite, ce sera sûrement un mélange des deux $J = 1$ mais avec $\alpha \gg \beta$. Le nom du vecteur est important, si on en nomme un $s_{1/2}p_{1/2}$ et pas 3P c'est que ça a de l'importance : $J = 1$ n'est pas suffisant.

4. $J = 1$. Il s'agit aussi d'un mélange

$$\Psi_2 = b|sp^3P_1\rangle - a|sp^1P_1\rangle = \beta|s_{1/2}p_{1/2} J = 1\rangle - \alpha|s_{1/2}p_{3/2} J = 1\rangle \quad (1.69)$$

Pourquoi utiliser (α, β) ?

Comment pouvons nous trouver (a, b) ou (α, β) ? Il faut chercher la transformation unitaire qui diagonalise. Pour cela, on va chercher les valeurs propres en annulant le déterminant séculaire. Le détail est donné aux *slide 42-43*⁹.

$$E_{1,2} = E_{\pm} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm H_{12} \sqrt{\left(\frac{H_{22} - H_{11}}{2H_{12}}\right)^2 + 1} \quad (1.70)$$

7. On effet, on doit avec $J = L + S$ et comme $L = 1$, il faut que $S = 1$ (triplet).

8. Pourquoi ?

9. Lire notes cours 3, *slide 42*

Étudions les deux cas limites. Nous avons au départ

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (1.71)$$

Lorsque l'on va diagonaliser, H_{22} nous donnera l'énergie E_2 et H_{11} l'énergie E_1 (l'un va monter et l'autre descendre, voir notes *slide 44*). Les termes non-diagonaux traduisent l'interaction. Il y a donc deux cas limites

1. $\Delta \equiv \frac{H_{12}}{H_{11}-H_{22}} \ll 1$. Une des énergies va un peu monter, et l'autre un peu descendre. On trouve respectivement

$$E^+ \approx H_{11} + \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}}, \quad \begin{pmatrix} 1 - \Delta^2/2 \\ \Delta \end{pmatrix} \quad (1.72)$$

$$E^- \approx H_{22} - \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}}, \quad \begin{pmatrix} \Delta \\ -1 + \Delta^2/2 \end{pmatrix} \quad (1.73)$$

L'un vaut presque 1 et l'autre presque -1, mais ils sont un peu contaminés l'un par l'autre. Ces deux états se sont poussés (l'un est un peu monté, l'autre un peu descendu) mais on peut toujours associer H_{11} à E_1 , ...

2. $|\Delta| \equiv \left| \frac{H_{12}}{H_{11}-H_{22}} \right| \gg 1$. Ce second scénario est nettement plus dramatique car si $H_{11} \approx H_{22}$, Δ peut devenir grand. Si on diagonalise une matrice qui remplit cette condition ? On va voir apparaître la moyenne des deux et une énergie va monter, l'autre descendre. Quel que soit H_{12} , c'est la catastrophe.

$$E^\pm \simeq \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm H_{12}, \quad \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ \pm 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (1.74)$$

Résumons

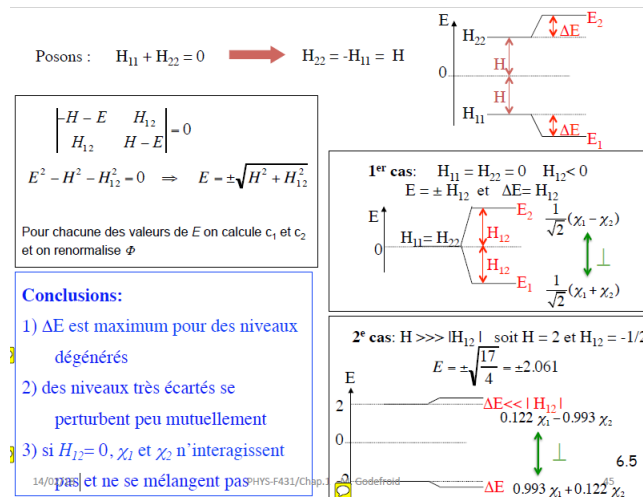


FIGURE 1.8

H , il n'y aura pas d'interaction ni de mélange. En effet, il n'y a pas d'interaction entre $J = 1$ et $J = 2$: ils sont seuls car les blocs n'interagissent pas.

Posons

$$H_{11} + H_{22} = 0 \Rightarrow H_{22} = -H_{11} = H \quad (1.75)$$

et considérons ΔE , la variation par rapport au cas non-dégénéré. Sur la droite, on retrouve les deux cas. Si $H_{11} = H_{22} = 0$, les deux niveaux sont dégénérés et ΔE sera maximal : la contamination est de 50/20. Par contre, si les deux niveaux sont initialement très écartés, la perturbation sera faible. Il y a toujours un peu de contamination mais le vecteur propre est presque pur (loin du 50/50 du cas dégénéré). De même, s'il n'y a pas de terme non-diagonal dans

Maintenant que l'on sait ça, reprenons. Pour $J = 0$, les deux bases étaient parfaites car la perturbation V ou \tilde{V} est diagonale, il n'y a donc pas de couplage. Ces états sont purs dans les deux bases et donc forcément égaux. Pour $J = 2$, même conclusion.

Par contre, pour $J = 1$, la base peut être bonne, mauvaise, mais jamais parfaite. Ici, V ou \tilde{V} couple les fonctions de base (mais le croisements des états de même symétrie est évité par la diagonalisation).

Groupe IVA $np(n+1)s$

En allant de la limite LS vers la limite jj , l'état $J = 1$ le plus bas (3P) est de plus en plus mélange à l'état singulet 1P_1 . A la limite jj , cet état a acquis 33% de caractère singulet, mais reste 3P à 66%. Ce même état correspond à un état pur $(1/2, 1/2)_1$. Le fait qu'il ne change pas de caractère dominant montre qu'il n'y a pas eu de croisement évité.

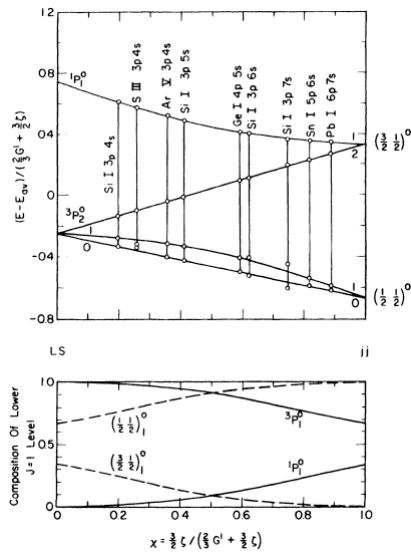


FIGURE 1.9

EXEMPLE: Les slides 51-52 sont un exercice sur les matrices de recouplage. Voir notes cours 3.

Groupe VIIIA $np^5(n+1)s$

Comme pour $np(1+1)s$, en allant de la limite LS vers la limite jj , l'état $J = 1$ le plus bas (3P) est de plus en plus contaminé par le singulet 1P_1 . A la limite jj , cet état a acquis **66%** de caractère singulet est n'est plus 3P que pour 33%. Cet état correspond à un état pur $(3/2, 1/2)_1$ (inversion de la structure fine par rapport à $np(n+1)s$). Le fait qu'il **change de caractère dominant** est la signature du croisement évité, comme le montre le mélange symétrique 50-50%.

Dans le graphique du dessus, le singlet P est au dessus à gauche et, en dessous à gauche, on retrouve le singlet P

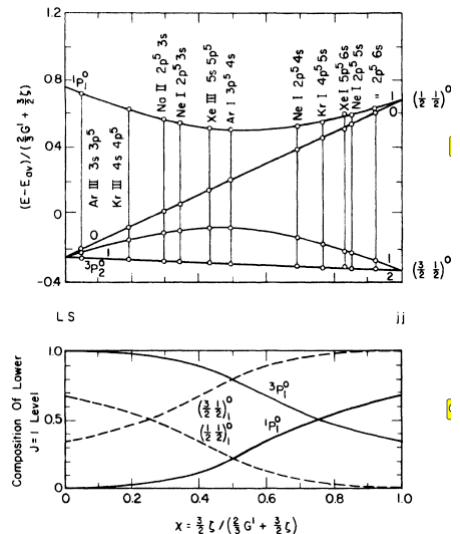


FIGURE 1.10

avec sa structure fine. A droite, on remarque que la structure spin-orbite est grande pour le triplet P qui "ne l'est donc plus". Si l'on regarde la composition (en dessous), quelque chose qui était dominant 3P devient dominé 1P . Il y a un croisement dans la composition, ce qui montre que triplet et singlet ne sont pas des bons nombres quantiques. Le 50-50%, c'est le cas dégénéré. Or, pour $J = 1$ si on regarde le graphique du dessus, ce n'est pas dégénéré : on a évité le croisement.

Pour résumé

- Des états de **symétrie différentes** n'interagissent jamais et peuvent donc se croiser.
- Des états de **même symétrie** interagissent et ne peuvent pas se croiser après diagonalisation. Les deux états changent de label de part et d'autre du croisement évité. Du point de vue de l'évolution de la composition des vecteurs propres, tout se passe donc comme si les états se croisaient.

1.5 Coupling of four angular momenta

On s'intéresse maintenant au couplage de **quatre** moments angulaires

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{J} \quad (1.76)$$

On peut ici écrire quatre histoires différentes

LS

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 &= \mathbf{L} \\ \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 &= \mathbf{S} \\ \mathbf{L} + \mathbf{S} &= \mathbf{J} \end{aligned}$$

LK

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 &= \mathbf{L} \\ \mathbf{L} + \mathbf{s}_1 &= \mathbf{K} \\ \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 &= \mathbf{J} \end{aligned}$$

jK

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 &= \mathbf{j}_1 \\ \mathbf{j}_1 + \mathbf{l}_2 &= \mathbf{K} \\ \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 &= \mathbf{J} \end{aligned}$$

jj

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 &= \mathbf{j}_1 \\ \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 &= \mathbf{j}_2 \\ \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 &= \mathbf{J} \end{aligned}$$

On remarque que le nom de l'histoire correspond aux nombres quantiques intermédiaires. Par exemple dans l'histoire jj , on couple le premier S-O (j_1), puis le second (j_2) et enfin on tient compte de l'interaction entre les deux (J). Évidemment, J est le même dans toutes les histoires car il s'agit d'un bon nombre quantique. On va pouvoir choisir la base.

1.5.1 pd dans un couplage LS

Nous avons ici un électron p , et un électron d de valence. Si on pense que L et S sont de bons nombres quantiques, on trouvera

$$P + D = \vec{1} + \vec{2} = 3, 2, 1 \quad (P, F, D) \quad (1.77)$$

Il s'agit de l'effet coulombien direct : on ne peut pas différencier les triplets des singlets tant qu'on ne discute pas l'échange. Une fois l'échange pris en compte, il faudra rajouter le spin-orbite (voir schéma ci-contre). Ceci est conforme à l'histoire LS

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 &= \mathbf{L} \\ \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 &= \mathbf{S} \\ \mathbf{L} + \mathbf{S} &= \mathbf{J} \end{aligned} \quad (1.78)$$

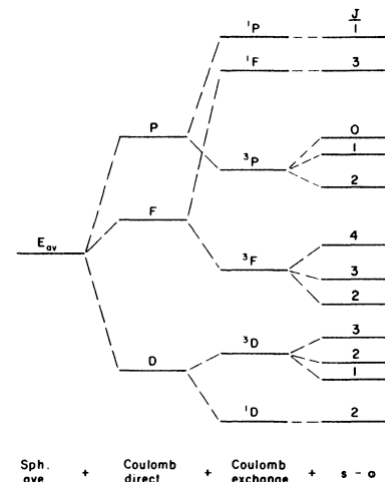


FIGURE 1.11

Sur le spectre, nous avons bien créé tous les J possibles. On peut vérifier avec la dégénérescence

$$pd = \frac{6!}{1!(6-1)!} \frac{10!}{1!(10-1)!} = 6 * 10 = 60 \quad (1.79)$$

Ceci correspond bien à

$$\sum_{LS} g(LS) = \sum_{LS} (2L+1)(2S+1) = 60 = \sum_J g(J) = \sum_J (2J+1) \quad (1.80)$$

1.5.2 pd dans un couplage jj

Cette fois-ci, on va coupler les j . Par exemple $\vec{l}_2 + \vec{s}_2 = \vec{2} + 1/2 = \vec{j}_2 \rightarrow j_2 = 3/2, 5/2$. On couplera ensuite avec j_1 , pour donner J

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 &= \mathbf{j}_1 \\ \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 &= \mathbf{j}_2 \\ \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 &= \mathbf{J} \end{aligned} \quad (1.81)$$

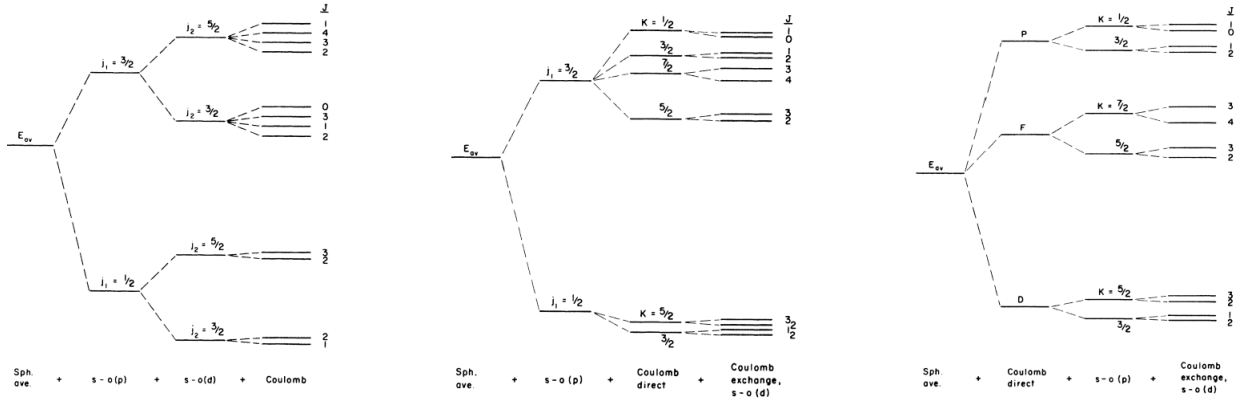


FIGURE 1.12 – Couplage jj (gauche), JK (centre) et LK (droite)

On peut comme précédemment passer d'une base à une autre. Pour quatre moments angulaires, les matrices de changement de bases les plus compliquées sont proportionnelles aux symboles $9j$. Pourquoi ce nom ? Car on a 9 moments angulaires : par exemple ; 4 au départ, 2 intermédiaires pour LS , deux pour jj et le résultat J . Pour le passage $LS \leftrightarrow jj$, nous avons

$$T_{LS,jj} = [L, S, j_1, j_2]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ s_1 & s_2 & S \\ j_1 & j_2 & J \end{Bmatrix} \quad (1.82)$$

où les $9j$ doivent satisfaire six règles triangulaires

$$\delta(l_1 l_2 L), \delta(s_1 s_2 S), \delta(LS J), \delta(l_1 s_1 j_1), \delta(l_2 s_2 j_2), \delta(j_1 j_2 J) \quad (1.83)$$

Parfois, les matrices de changement de base peuvent être plus simple car il existe certaines règles sélectives. Par exemple, si $K = K'$, on n'aura plus que quatre règles triangulaires à respecter

$$T_{LK',j_1 K} = \delta_{K,K'} (-1)^{l_2+s_1+L+j_1} [L, j_1]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L \\ s_1 & K & j_1 \end{Bmatrix} \quad (1.84)$$

Pour l'élaboration des matrices de recouplages (*slide 61-64*), voir notes du cours 4. Certaines matrices sont plus difficile à obtenir que d'autres (par exemple, $LS - jj$), mais on peut s'en sortir en faisant des produits de matrices. Ces matrices sont intéressantes car elles peuvent être lues dans les deux sens.

- Horizontalement ; passage de LSJ à $jj'J$, soit $|LSJ\rangle = \sum_{jj'} |jj'J\rangle \langle jj'J|LSJ\rangle$. On trouve

$$|{}^1P_1\rangle = \frac{1}{3}\sqrt{5} \left| \begin{pmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}_1 \right\rangle + \frac{1}{3} \left| \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}_1 \right\rangle - \frac{1}{3} \left| \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}_1 \right\rangle + \frac{1}{3}\sqrt{2} \left| \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}_1 \right\rangle \quad (1.85)$$

- Verticalement ; pour la **transformation inverse**, soit $|jj'J\rangle = \sum_{LS} |LSJ\rangle \langle LSJ|jj'J\rangle$. On trouve

$$\left| \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}_1 \right\rangle = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{5}{6}} |{}^3D_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |{}^3P_1\rangle + \frac{1}{3} |{}^1P_1\rangle - \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} |{}^3S_1\rangle \quad (1.86)$$

On peut montrer que nous avons bien la transformation inverse pour une lecture verticale. Nous avons d'une part

$$|LSJ\rangle = \sum_{jj'} |jj'J\rangle \langle jj'J|LSJ\rangle = \sum_{jj'} |jj'J\rangle T_{LS,jj'} \quad (1.87)$$

avec $T_{LS,jj'} = \langle jj'J|LSJ\rangle$, et d'autre part

$$|jj'J\rangle = \sum_{LS} |LSJ\rangle \langle LSJ|jj'J\rangle = \sum_{LS} |LSJ\rangle U_{jj',LS} \quad (1.88)$$

avec $U_{jj',LS} = \langle LSJ|jj'J\rangle$. La transformation étant **unitaire**, on a

$$U = T^{-1} = T^\dagger \rightarrow U_{jj',LS} = \langle LSJ|jj'J\rangle = (T_{LS,jj'})^* = (\langle jj'J|LSJ\rangle)^* \quad (1.89)$$

De plus, les matrices de transformations sont **réelles** (orthogonales)

$$U_{jj',LS} = \langle LSJ|jj'J\rangle = T_{LS,jj'} = \langle jj'J|LSJ\rangle \quad (1.90)$$

On montre ainsi le résultat attendu

$$|jj'J\rangle = \sum_{LS} |LSJ\rangle \langle jj'J|LSJ\rangle \quad \text{et} \quad |LSJ\rangle = \sum_{jj'} |jj'J\rangle \langle LSJ|jj'J\rangle \quad (1.91)$$

Comme annoncé, une **séquence** de recouplages peut être représenté par un produit matriciel. On peut alors écrire quelque chose de compliqué comme un produit de matrices "simples"

$$\mathbf{T}_{\text{LS-}jj'} = \mathbf{T}_{\text{LS-LK}} \mathbf{T}_{\text{LK-}jK} \mathbf{T}_{jK\text{-}jj'} \quad (1.92)$$

1.5.3 Passage de pp' à p^2

Lorsqu'on étudie le cas des électrons équivalents, il ne faut pas oublier que PAULI rentre en action. Pour le couplage de deux électrons, il était nécessaire que $(L + S)$ soit pair pour que la fonction ne s'annule pas. Comment transposer cette condition quand on travaille avec j ? Regardons l'opérateur de permutation

$$P_{12} |j_1 j_2' JM\rangle = |j_2 j_1' JM\rangle \quad (1.93)$$

P_{12} n'est pas fonction propre, car il ne s'agit pas du même *ket*. Par contre, on a bien $[P_{12}, H] = 0$ car les particules sont indiscernables. Appliquons P_{12} sur l'état suivant

$$P_{12} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha |j_1 j_2' JM\rangle + \beta |j_2 j_1' JM\rangle \right\} = \pm \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \dots \right\} \quad (1.94)$$

Comme nous avons des fermions, il nous faut une fonction antisymétrique par rapport à l'échange. On prend alors le signe négatif pour créer une fonction antisymétrique par rapport à l'échange. Si les électrons sont équivalents :

$$\begin{aligned} P_{12} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha |j_1 j_2' JM\rangle + \beta |j_2 j_1' JM\rangle \right\} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|j_1 j_2 JM\rangle - (-1)^{j+j-J} |j_1 j_2 JM\rangle \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |j_1 j_2 JM\rangle \left[1 - (-1)^{j+j-J} \right] \end{aligned} \quad (1.95)$$

Pour éviter l'annulation, il faut que J soit pair. Lorsque les électrons sont équivalents, nous avons une réduction du nombre d'états possibles

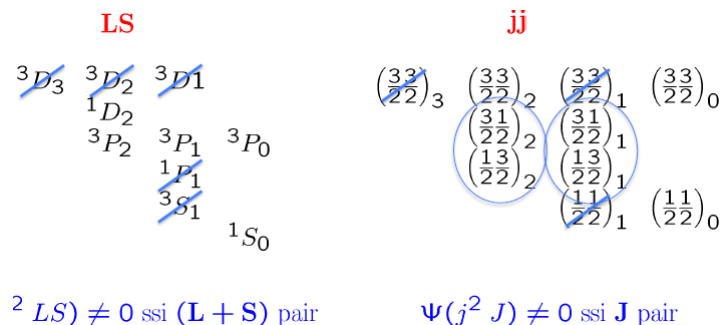


FIGURE 1.13

De plus, les états qui sont dans les cercles vont fusionner car ils sont indiscernables. Ainsi, pour deux électrons équivalents (p^2), les deux états $(3/2, 1/2)$ et $(1/2, 3/2)$ sont dits **coalescent**. Les matrices de recouplage (voir *slide 71-72*) sont ainsi fortement réduites grâce à l'annulation de certaines fonctions.

1.6 Antisymétrisation et parenté fractionnelle

1.6.1 Configuration p^3

Nous connaissons la configuration p^2 dans le couplage LS : il était nécessaire que $(L + S)$ soit un nombre pair pour que la fonction d'onde de l'état ne s'annule pas¹⁰. L'idée ici est de créer p^3 à partir de p^2 , c'est à dire

$$p^2 \xrightarrow{+p} p^3 ?? \quad (1.96)$$

La question que l'on se pose est *dans quel cas cette fonction va survivre*

$$\Psi(l^3 L' S') \neq 0 \text{ ssi } ?? \quad (1.97)$$

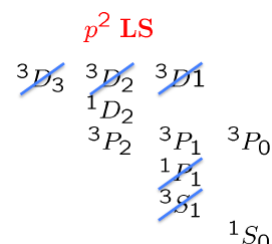


FIGURE 1.14

Nous avons six moments angulaires

$$\mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_3 = \mathbf{1}, \quad \mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_3 = \mathbf{1/2} \quad (1.98)$$

Nous pouvons avoir trois configurations possibles, en fonction du nombre d'électrons équivalents (ce qui change radicalement le nombre de lignes dans le sudoku)

1. Configuration $pp'p''$

$$g(pp'p'') = \left(\frac{6!}{1!(6-1)!} \right)^3 = 6^3 = 216 \quad (1.99)$$

¹⁰. Voir notes slide 73 pour un exemple sur le traitement des électrons d^2 et dd' .

2. Configuration p^2p'

$$g(p^2p') = \left(\frac{6!}{2!(6-2)!} \right) \left(\frac{6!}{1!(6-1)!} \right) = 15 \times 6 = 90 \quad (1.100)$$

3. Configuration p^3

$$g(p^3) = \frac{6!}{3!(6-3)!} = 20 \quad (1.101)$$

On s'intéresse ici à la troisième configuration (mettre trois particules dans six boîtes). Pour connaître les états possibles ($^4S, ^2D$ et 2P), il est nécessaire de faire un sudoku, les électrons étant équivalents (voir *slide 75*).

Reprenons le coefficient de recouplage que nous avons introduit à la SECTION 4 (*slide 20*) pour le couplage de **trois** moments angulaires (qui fait intervenir un coefficient $6j$) :

$$\langle [(j_1 j_2) J', j_3] JM | [j_1, (j_2 j_3) J''] JM \rangle = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} [J', J'']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J' \\ j_3 & J & J'' \end{matrix} \right\} \quad (1.102)$$

Nous avons deux histoires : celle de l'électron 1 et 2 que nous identifions avec une barre et une seconde tandis celle de l'électron 2 et 3 sont identifiée avec des *prim*. Ici, LS désigne trois électrons mais \overline{LS} ne concerne que les deux premiers. Regardons pour ces deux premiers électrons

$$|l^2 \overline{LS}\rangle = |l(1)l(2)\overline{LS}\rangle \frac{1}{2} \left\{ 1 + (-1)^{2l-\overline{L}-\overline{S}} \right\} = |l(1)l(2)\overline{LS}\rangle \text{ si } (\overline{L} + \overline{S}) \text{ est pair} \quad (1.103)$$

Nous couplons ici deux moments angulaires : le premier dans $l(1)$ et le second également, $l(2)$. Cette fonction d'onde doit être antisymétrique à l'échange et résister à PAULI : un terme de phase va apparaître. Seuls les états ou $(\overline{L} + \overline{S})$ impairs vont subsister.

Couplons maintenant ces deux électrons avec le troisième pour former LS

$$\begin{aligned} | (l^2 \overline{LS}, l(3)) LS \rangle &= (-1)^{3l+L+3s+S} [\overline{L}, \overline{S}]^{1/2} \\ &\times \sum_{L'S'} [L', S']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} l & l & \overline{L} \\ l & L & L' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} s & s & \overline{S} \\ s & S & S' \end{matrix} \right\} | (l(1), l(2)l(3)L'S') LS \rangle \end{aligned} \quad (1.104)$$

Lisons le premier $6j$. Nous couplons ici ll à l . Les l^2 donnent naissance à un \overline{L} . Ensuite, on vient ajouter un troisième moment angulaire l (bas à gauche) que l'on couple avec \overline{L} . Les autres règles triangulaires nous donnent quatre vertex et chacune nous rappelle ce qui s'est passé. Regardons le *ket* à droite. On voit $l(1)$ séparé et $l(2)$ de la deuxième paire est couplé avec $l(3)$ pour donné $L'S'$, puis nous avons le LS final. On fait de même pour le spin. Qu'est ce qui s'est passé pour avoir cette égalité ? Cela fait penser à un couplage de trois moments angulaires.

Pour contruire ce dernier état, nous avons du sommer sur tous les $L'S'$. Cette sommation contient donc des termes $(L' + S')$ **impairs** et ne peut être antisymétrique à l'échange par rapport à (2) et (3) ! A priori, elle n'est donc **pas** antisymétrique ! Reprenons le terme de couplage

$$\begin{aligned} | (l^2 \overline{LS}, l(3)) LS \rangle &= (-1)^{3l+L+3s+S} [\overline{L}, \overline{S}]^{1/2} \\ &\times \sum_{L'S'} [L', S']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} l & l & \overline{L} \\ l & L & L' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} s & s & \overline{S} \\ s & S & S' \end{matrix} \right\} | (l(1), l(2)l(3)L'S') LS \rangle \end{aligned} \quad (1.105)$$

Nous allons être embêté car certains termes sont impossibles. Par contre, on peut toujours envisager une combinaison linéaire de ces objets bleus, en sommant sur \overline{LS} , où les termes qui polluent l'histoire disparaissent

$$|l^3 \alpha LS\rangle = \sum_{\overline{LS}} |(l^2 \overline{LS}, l(3)) LS\rangle (l^2 \overline{LS} | l^3 \alpha LS) , \quad (\overline{L} + \overline{S}) \text{ pair} \quad (1.106)$$

L'idée est de "venir avec l'indice 3 sans antisymétriser" et de considérer la bonne combi afin d'avoir une fonction antisymétrique à l'échange (1-2, 2-1 et 2-3). Ceci est l'état que nous recherchons, à savoir l'état permis pour trois électrons équivalents dans l . Nous l'avons ici exprimé comme une somme des termes vus précédemment mais avec des coefficients (rouge) tels qu'ils éliminent les contributions $(L' + S')$ impair. Sous ces conditions, nous avons la fonction d'onde décrivant trois fermions qui n'est pas décrite par des états polluants.

Dans la dernière **combinaison linéaire**, les coefficients ($| \rangle$) sont tels que **toutes** les fonctions

$$| (l(1), l(2)l(3)L'S') LS \rangle \quad (1.107)$$

avec $(L' + S')$ impair **disparaissent**. Ainsi, la fonction d'onde $|l^3 \alpha LS\rangle$ sera **antisymétrique** pour (1, 2) et (2, 3). Elle le sera donc aussi pour (1, 3) et heureusement car nous l'avons construite pour ça. On peut enfin comprendre le titre de la section : les *parents* viennent de la génération précédente. Dans un système à n particules, on se réfère à $(n - 1)$ et on ajoute la n^e particule. La génération précédente est ici le \overline{LS} (bleu) que l'on va pondérer par les coefficients rouges qui ont la propriété remarquable d'éliminer ce que l'on ne veut pas. On va ainsi construire $p(3)$ à partir de $p(2)$ ¹¹, $d(5)$ à partir de $d(4)$, etc. C'est comme ceci que l'on construit des fonctions antisymétriques par rapport à l'échange.

En résumé

- Le terme LS qui en découle sera un terme permis pour l^3
- Les termes \overline{LS} sont les termes **parents**
- Les coefficients ($| \rangle$) sont appelés **coefficient de parenté fractionnelle** (cfp)

1.6.2 Application à la configuration p^3 (exercice)

Premier exercice

Nous allons ici prendre p^2 comme parent pour p^3 . Regardons ce que peut donner les deux états

$$p^2 \Rightarrow {}^1S, {}^1D, {}^3P, \quad p^3 \Rightarrow {}^4S, {}^2D, {}^2P, \quad (1.108)$$

Nous voulons coupler 1-2 puis recombinaison le résultat avec 3. Particularisons à notre exercice

$$\begin{aligned} |(p^2 \overline{LS}, p) LS\rangle &= (-1)^{s+L+S} [\overline{L}, \overline{S}]^{1/2} \\ &\times \sum_{L', S'} [L', S']^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & \overline{L} \\ 1 & L & L' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \overline{S} \\ \frac{1}{2} & S & S' \end{array} \right\} |(p, p p L' S') LS\rangle \end{aligned} \quad (1.109)$$

Supposons que l'on veut **créer** un état $S = 3/2$, soit un état quadruplet à trois électrons (on verra plus tard qu'il faut $L = 0$ (on peut déjà le voir ci-dessus, dans les états de p^3)). Pour avoir $S = 3/2$, il faut trois spins *up*. Nous allons rajouter un *up* à *up-up*. Or, un état *up-up* n'est

11. On construit un état à trois particules en prenant un état permis de la génération précédente (papa, maman) et on va lui mettre le bout manquant pour créer l'état à 3 particules.

possible que pour un état triplet. Regardons les états "proposés" par le parent p^2 . Il possède un (et un seul) état triplet, 3P . C'est nécessairement le parent

$$p^2 \overline{LS} = p^2 {}^3P \quad (1.110)$$

Il faut donc que $\bar{S} = S' = 1$. Nous devons également avoir $L = 1 = P$ (c'est aussi le seul disponible par le parent). Comme c'est le seul parent "permis", il va être pondéré d'un coefficient 1 : ce sera son seul cfp non nul ! L'expression (1.106) devient

$$\left| p^3 \alpha LS \right\rangle = \sum_{\overline{LS}} \left| l^2 \overline{LS}, l(3) \alpha LS \right\rangle (l^2 \overline{LS} | l^3 \alpha LS) \quad (1.111)$$

Dans notre cas, on s'intéresse à $L = 0$

$$\left| p^3 {}^4S \right\rangle = 1. \left| p^2 {}^3P, p(S) {}^4S \right\rangle + 0. \left| p^2 {}^1S, p(3) {}^4S \right\rangle + 0. \left| p^2 {}^1D, p(3) {}^4S \right\rangle \quad (1.112)$$

On peut retrouver ceci de façon "plus analytique" :

$$\begin{aligned} |(p^2 {}^3P, p) {}^4L^o\rangle &= (-1)^L \cdot 3 \sum_{L'} (3[L'])^{1/2} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & L & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{Bmatrix} |(p, pp {}^3L') {}^4L^o\rangle \\ &= (-1)^{L+1} \sum_{L'} (3[L'])^{1/2} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & L & L' \end{Bmatrix} |(p, pp {}^3L') {}^4L^o\rangle \end{aligned} \quad (1.113)$$

Si $L = 0$, le seul L' permis est $L' = 1$

$$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & L' \end{Bmatrix} \propto \delta_{L',1} \quad (1.114)$$

Ainsi, la somme sur L' se réduit à un seul terme

$$|(p^2 {}^3P, p) {}^4S^o\rangle = -3 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{Bmatrix} |(p, pp {}^3P) {}^4S^o\rangle = |(p, pp {}^3P) {}^4S^o\rangle \quad (1.115)$$

Le terme en bleu était déjà antisymétrique. Maintenant, nous avons l'antisymétrie par rapport à 2-3 : cette fonction est donc antisymétrique par rapport à tout. La seule façon de faire est que ce coefficient vaut 1 : comme il n'y a pas autre chose que le 3P , c'est le seul coefficient qui vaut 1.

Dès lors, cet état est acceptable car $(L' + S')$ est pair. Ce terme existe et le cfp correspondant vaut

$$\begin{aligned} (p^2 \overline{LS} | p^3 {}^4S) &= 1 \text{ pour } \overline{LS} = {}^3P \\ (p^2 \overline{LS} | p^3 {}^4S) &= 0 \text{ pour } \overline{LS} = {}^1D \\ (p^2 \overline{LS} | p^3 {}^4S) &= 0 \text{ pour } \overline{LS} = {}^1S \end{aligned} \quad (1.116)$$

C'est bien ce que nous avons annoncé précédemment ! On pondère de 1 le terme antisymétrique par rapport à l'échange, il n'y a rien à faire. C'est ici la **seule** façon de construire un tel état : on part du 3P et on n'aura pas de souci pour construire le suivant.

Second exercice

Essayons de construire le quadruplet D . Si l'on fait le sudoku, on se rend compte que cet état n'existe pas, mais essayons tout de même. Exprimons le couplage

$$\begin{aligned} |(p^2 {}^3P, p) {}^4D^o\rangle &= -3 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{Bmatrix} |(p, pp {}^3P) {}^4D^o\rangle - \sqrt{15} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \end{Bmatrix} |(p, pp {}^3D) {}^4D^o\rangle \\ &= -\frac{1}{2} |(p, pp {}^3P) {}^4D^o\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |(p, pp {}^3D) {}^4D^o\rangle \end{aligned} \quad (1.117)$$

En exprimant le couplage, on voit l'apparition d'une pollution : un terme interdit pour pp^3D . Celui-ci n'est pas antisymétrique pour l'échange 2-3 car $(L + S)$ est impair. Ceci démontre qu'il est impossible de construire un terme 4D découlant de p^3 antisymétrique pour 1-2 et 2-3. Comme ce quadruplet est impossible, les trois cpf sont forcément nuls

$$\begin{aligned} (p^2 \overline{LS} | \} p^3 ^4D) &= 0 \text{ pour } \overline{LS} = ^3P \\ (p^2 \overline{LS} | \} p^3 ^4D) &= 0 \text{ pour } \overline{LS} = ^1D \\ (p^2 \overline{LS} | \} p^3 ^4D) &= 0 \text{ pour } \overline{LS} = ^1S \end{aligned} \quad (1.118)$$

Élimination des contributions symétriques

Illustrons l'utilisation des cfp pour éliminer les contributions non antisymétriques. Considérons le terme 2D construit à partir du parent 3P

$$\begin{aligned} | (p^2 ^3P, p) ^2D^o \rangle &= -\frac{\sqrt{3}}{4} | (p, pp^1P) ^2D^o \rangle - \frac{1}{4} | (p, pp^1D) ^2D^o \rangle \\ &+ \frac{3}{4} | (p, pp^3P) ^2D^o \rangle + \frac{\sqrt{3}}{4} | (p, pp^3D) ^2D^o \rangle \end{aligned} \quad (1.119)$$

Cette fonction est inacceptable pour trois fermions car elle n'est pas antisymétrique par rapport à (23). Il existe un autre parent (1D) à partir duquel le terme 2D peut être formé

$$\begin{aligned} | (p^2 ^1D, p) ^2D^o \rangle &= -\frac{\sqrt{3}}{4} | (p, pp^1P) ^2D^o \rangle + \frac{3}{4} | (p, pp^1D) ^2D^o \rangle \\ &- \frac{1}{4} | (p, pp^3P) ^2D^o \rangle + \frac{\sqrt{3}}{4} | (p, pp^3D) ^2D^o \rangle \end{aligned} \quad (1.120)$$

Cette seconde fonction est tout aussi inacceptable. **Par contre**, on peut toujours combiner ces deux fonctions

$$\alpha | (p^2 ^3P, p) ^2D^o \rangle + \beta | (p^2 ^1D, p) ^2D^o \rangle \quad (1.121)$$

Et choisir judicieusement (α, β) pour éliminer les contributions indésirables, qui ne sont pas antisymétriques pour (23). Ainsi, la combinaison

$$| p^3 ^2D \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} | (p^2 ^3P, p) ^2D^o \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} | (p^2 ^1D, p) ^2D^o \rangle \quad (1.122)$$

est la clé pour restaurer l'antisymétrie complète de la fonction p^3 . Ce faisant, nous avons déterminé les trois cpf :

$$\begin{aligned} (p^2 \overline{LS} | \} p^3 ^2D) &= +1/\sqrt{2} \text{ pour } \overline{LS} = ^3P \\ (p^2 \overline{LS} | \} p^3 ^2D) &= -1/\sqrt{2} \text{ pour } \overline{LS} = ^1D \\ (p^2 \overline{LS} | \} p^3 ^2D) &= 0 \text{ pour } \overline{LS} = ^1S \end{aligned} \quad (1.123)$$

On peut montrer de façon similaire que

$$| p^3 ^2P^o \rangle = +\frac{2}{\sqrt{18}} | (p^2 ^1S, p) ^2P^o \rangle - \frac{3}{\sqrt{18}} | (p^2 ^3P, p) ^2P^o \rangle - \sqrt{\frac{5}{18}} | (p^2 ^1D, p) ^2P^o \rangle \quad (1.124)$$

Un tableau reprenant les cpf est repris au *slide 85*. Voir notes manuscrites à partir du *slide 83* pour le calcul de coefficients (exercice fait en cours) (**à refaire, pas évident !**).

1.7 Couplages et recouplages de n moments angulaires

1.7.1 Symboles $3(n-1)-j$

Ce que nous avons fait peut être étendu pour définir les symbole $3(n-1)-j$.

2 moments angulaires	→ symboles $3-j$
3 moments angulaires	→ symboles $6-j$
4 moments angulaires	→ symboles $9-j$
5 moments angulaires	→ symboles $12-j$
...	...
n moments angulaires	→ symboles $3(n-1)-j$

1.7.2 Algèbre graphique

Trois moments angulaires

On peut dessiner le recouvrement entre l'arbre de couplage d'un schéma et l'arbre de couplage d'un autre schéma.

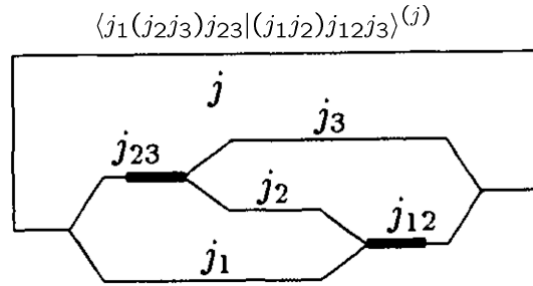


FIGURE 1.15 – Nous avons une histoire de couplage "vers la gauche" et une autre "vers la droite".

On peut procéder de la sorte pour quatre moments angulaire (voir *slide 88*).

1.8 Arbre de couplages pour un atome

Considérons la **configuration électronique** d'un atome : w_1 électrons dans n_1l_1 , etc :

$$(n_1l_1)^{w_1}(n_2l_2)^{w_2}(n_3l_3)^{w_3} \dots (n_xl_x)^{w_x} \dots (n_ml_m)^{w_m} \quad (1.125)$$

avec $\sum_{i=1}^m w_i = N$. Nous allons coupler petit à petit les différentes couches pour créer le **terme électronique**

$$\alpha LS(M_L M_S) \quad (1.126)$$

où α c'est toute l'histoire de LS (soit la configuration électronique). Nous allons ainsi créer pleins de niveaux qui ont chacun un $LS(M_L M_S)$ et une dégénérescence $G_{LS} = (2L+1)(2S+1)$.

Nous allons ainsi créer l'**arbre de couplages** d'une CSF¹². Qu'est ce que $(n_1 l_1)^{w_1}$? Pour caractériser w_1 , on n'aura pas assez avec n_1 et w_1 : il faut introduire d'autres nombres quantiques. On construit ainsi l'état à N corps en construisant pas à pas les fonctions des différentes sous-couches. Pour cet arbre-ci, on aura une série de triade de nombres quantiques (noté en rouge)

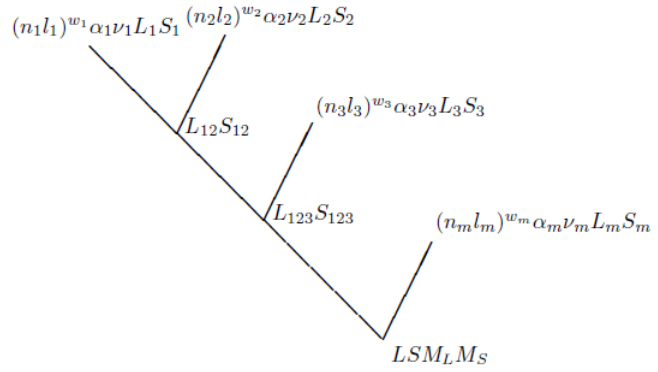


FIGURE 1.16

m "triades" de couche $(n_x l_x)^{w_x} \alpha_x \nu_x L_x S_x$
(1.127)

Nous avons bien

$$(2m - 1) \text{ "triades" de nombres quantiques : } \quad (1.128)$$

Avec m triades de couches et pleins de nombres quantiques intermédiaires : $L_{12}, S_{12}, L_{123}, S_{123}$, etc

$$(m - 1) \text{ nombres quantiques intermédiaires } \quad (1.129)$$

J'ai noté "voir notes", mais je les trouves plus :D

1.9 Symétrie de couche, termes et séniorité

J'ai un peu la flemme, cette dernière section sera principalement une retranscription de mes notes. Je fais référence à des notes que j'ai aussi perdues :D !

L'idée de ce tableau est de reprendre tout ce qu'on peut faire en satisfaisant PAULI. Pour un électron s , j'ai deux boîtes s et \bar{s} et nous aurons l'un ou l'autre. C'est forcément un doublet S . Pour deux électrons s , on peut avoir s et \bar{s} en même temps et ainsi former le singlet 1S . Lorsqu'une couche est remplie c'est comme si elle était vide car tous les nombres quantiques magnétiques se compensent.

Avoir 1 ou 5 électron(s) p , c'est la même chose. Il peut être doublet et seulement P car il n'y a qu'un p . Pour p^2/p^4 , seul $(L + S)$ résistent : on peut avoir un singlet S ou un singlet D . Pour p^3 , il faut faire un sudoku.

Pour les états d , même combat mais ici on voit que certains états portent le même nom : L et S **ne sont plus suffisant**. La colonne $g(nl^N)$ compte le nombre d'états qui ont la même symétrie L et S , mais ceci n'est visiblement pas suffisant dans le couche D .

La dégénérescence augmente rapidement avec l et est d'autant plus grande que N se rapproche de l'occupation de mi-couche¹³

$$g(nl^N) = \binom{2(2l+1)}{N} = \frac{[(2(2l+1))!]}{N![(2(2l+1) - N)!]} \quad (1.130)$$

12. Configuration State Function.

13. Aussi "voir notes", mais toujours perdues pfpfpf

De quel 2D parlons nous dans d^3 ou d^5 ? On va devoir les différencier. Regardons d'abord pour un nombre d'électron impair

$$\begin{array}{c|l} d^{\textcolor{red}{1}} & \textcolor{red}{1}^2D \\ d^{\textcolor{blue}{3}} & \textcolor{red}{1}^2D \quad \textcolor{blue}{3}^2D \quad \textcolor{blue}{3}^2F \quad \textcolor{blue}{3}^2G \\ d^{\textcolor{black}{5}} & \textcolor{red}{1}^2D \quad \textcolor{blue}{3}^2D \quad \textcolor{black}{5}^2D \quad \textcolor{blue}{3}^2F \quad \textcolor{black}{5}^2F \quad \textcolor{blue}{3}^2G \quad \textcolor{black}{5}^2G \end{array}$$

Voir notes sur slides, plus facile par écrit pour voir qui vient de qui. En gros, on donne une seigneurité la première voir qu'il apparaît (en bleu dans d^3 , noir dans d^5 (ou on attribue une seigneurité de 5 la première fois qu'il apparait et une de 3 pour dire qu'il vient de d^3 . Ce faisant on regarde les parents, mais également les grands-parents

$$d^q \textcolor{red}{v}LS + d^2 \textcolor{black}{1}_0S \rightarrow d^{q+1} \textcolor{red}{v}LS \quad (1.131)$$

Pour la couche F , on a énormément d'états. Même à l'aide des grands parents, on n'a pas assez avec la seigneurité (trop de nouveaux avec le même nom)

$$\begin{array}{c|l} f^0 & \textcolor{black}{0}^1S \\ f^{\textcolor{red}{2}} & \textcolor{black}{0}^1S \quad \textcolor{black}{2}^3P \quad \textcolor{black}{2}^1D \quad \textcolor{red}{2}^3F \quad \textcolor{black}{2}^1G \quad \textcolor{black}{2}^3H \quad \textcolor{black}{2}^1I \\ f^{\textcolor{blue}{4}} & \textcolor{black}{0}^1S \quad \textcolor{black}{2}^3P \quad \textcolor{black}{2}^1D \quad \textcolor{red}{2}^3F \quad \textcolor{black}{2}^1G \quad \textcolor{black}{2}^3H \quad \textcolor{black}{2}^1I \quad \textcolor{blue}{4}^3F \quad \textcolor{blue}{4}^3F \quad \textcolor{blue}{4}^3F \quad \dots \end{array}$$

$$\text{La séniorité n'est pas suffisante} \rightarrow (n_x l_x)^{w_x} \textcolor{red}{\alpha}_x \textcolor{red}{\nu}_x L_x S_x$$

Le problème sera réglé en faisant l'usage des groupes de LIE et en faisant intervenir le quasi-spin.

$$\text{Chaîne de groupes } \text{SO}(7) \supset \text{G}_2 \supset \text{SO}(3)$$