

Charge 1

Jean-Baptiste Bertrand

19 janvier 2022

$$H_p \frac{1}{2m} = \left\{ \vec{p} \cdot \underbrace{\left[\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right]}_{\vec{n}} \right\}^2 + qV(\vec{R})$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 = \vec{\pi} \cdot \vec{\pi} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{\pi} \times \vec{\pi})$$

Preuve :

$\sigma_i^2 = 1$
$\sigma_i \sigma_j = -\sigma_j \sigma_i$
$\sigma_1 \sigma_2 = i \sigma_3$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 = \sum_{ij} \sigma_i \pi_i \sigma_j \pi_j = \sum_{ij} + \sum_{i \neq j}$$

... Pas le temps de retranscrire

$$\begin{aligned} \vec{\pi} \times \vec{\pi} &= \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \times \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) \begin{pmatrix} f_x \\ f_y \\ f_z \end{pmatrix} \\ &= \underbrace{\left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \nabla \times \nabla(f)}_0 - \frac{q}{c} \vec{A} \times \frac{\hbar}{i} \nabla(f) - \frac{\hbar}{i} \nabla \times \nabla \frac{q}{c} \vec{A}(f) + \underbrace{\left(\frac{q}{c} \right)^2 \vec{A} \times A(f)}_0 \end{aligned}$$

Expension du produit vectoriel : On se rend compte que sur A ou que sur f

$$= -\frac{\hbar q}{i c} \underbrace{\nabla \times \mathbf{A}}_{\mathbf{B}}(f)$$

$$H_p=\frac{1}{2m}\Big(\vec{p}-\frac{q}{c}\textbf{A}\Big)^2+\frac{i\vec{\sigma}}{2m}\cdot\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{q}{c}\textbf{B}\right)+qV(\textbf{R})$$

Le 2eme terme est genre $S \cdot B$ ou de quoi

$$\boxed{Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}}$$

1 Spineurs et mesures

$$[\psi](\vec{r})=Ne^{-\alpha r^2/2}\begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi+\sin\theta\sin\varphi \\ 1+\cos\theta \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

$$\psi_0(\vec{r})=f_0({\bf r})\sum_{l,m}Y_l^m(\theta,\varphi)a_{lm\sigma}$$

$$\mathcal{N}([\phi])=\int \mathrm{d}^3r\Big(|\psi_+({\bf r})|^2+|\psi_-({\bf r})|^2\Big)=\int \mathrm{d}rr^2\Bigg(\sum_{lm\sigma}f_0(r)^2|a_{lm\sigma}|^2\Bigg)$$

$$P(l,m,\sigma)=\frac{1}{\mathcal{N}[\psi]}\times\int \mathrm{d}rr^2f_0(r)^2|a_{lm\sigma}|^2$$

Formule d'échange

2 particules 2 états $\psi_a \psi_b$

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle$$

$$\psi_s(x_1, x_2) = S\psi_a + \psi_b$$

$$\langle \Delta x^2 \rangle_s = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 (x_1 - x_2)^2 [\psi_a(x_1)^* \psi_b(x_2)^* + s\psi_a(x_2)^* \psi_b(x_1)^*] \times [\psi_a(x_1) \psi_b(x_2) + s\psi_a(x_1) \psi_b(x_2)]$$

$$= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 (x_1 - x_2)^2 [|\psi_a(x_1)|^2 |\psi_b(x_2)|^2 + |\psi_a(x_2)|^2 |\psi_b(x_1)|^2 + s (\psi_b(x_1)^* \psi_a(x_1) \psi_a(x_2)^* \psi_b(x_2) + \psi_a(x_1)^* \psi_b(x_1) \psi_b(x_2)^* \psi_a(x_2))]$$

$$= \langle \Delta x^2 \rangle_d - 2s |\langle x \rangle_{ab}|^2$$

$$\text{Premier terme : } = \int dx_1 dx_2 (x_1 - x_2)^2 |\psi_a(x_1)|^2 |\psi_b(x_2)|^2$$

Donc :

$$\begin{cases} \text{bosons : } & \langle \Delta x^2 \rangle_{\text{bosons}} = \langle \Delta_x^2 \rangle_d - 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 \\ \text{fermions : } & \langle \Delta x^2 \rangle_{\text{fermions}} = \langle \Delta_x^2 \rangle_d + 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 \end{cases}$$

Méthode variationnelle

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$\psi_E(x) = \begin{cases} a^{-\frac{1}{2}} \cos(\pi x / 2a) & |x| < a \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$E(a) = \langle \varphi_E | H | \varphi_E \rangle$$

$$E(a) = \int dx - \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_E(x) \partial^n \varphi_E(x) + \int dx \frac{1}{2} kx^2 \varphi_E(x)^2$$

$$E(a) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2km} \int dx (\partial_x \varphi_E)^2 + V(a)$$

$$E(a) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} + ka^2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{pi^2} \right)$$

$$E(a_0) = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(\frac{\pi^2 - 6}{3} \right)^2$$

Ce qui est plus grand que la véritable valeur, soit $\frac{1}{2} \hbar \omega$

$$H=\frac{p^2}{2m}-\frac{e^2}{r}$$

$$e^2 = \frac{q^2 4 \pi}{\epsilon_0}$$

$$R(r)=a_0^{-3/2}f(p)$$

$$f(\rho) = \frac{1}{\rho^2 + b^2}, \rho = \frac{r}{a_0}$$

$$p\sim \frac{\hbar}{a_0b}\qquad r\sim a_0b$$

$$E(b) = ^? = \alpha_1 \frac{\hbar^2}{ma_0^2b^2} - \alpha_2 \frac{e^2}{a_0b}$$

$$\Psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\mathcal{N}R(r)$$

$$\langle\Psi|\Psi\rangle=\mathcal{N}^2\int_0^\infty R^2(r)r^2\mathrm{d}x$$

$$= \mathcal{N}^2 \int_0^\infty \frac{r^2}{\left(\left(\frac{r}{a_0} \right)^2 + b^2 \right)^2} \mathrm{d}r$$

$$\boxed{r=b\tilde{r}}$$

$$=\mathcal{N}^2\int_0^\infty\underbrace{\frac{b^3\tilde{r}^3\mathrm{d}\tilde{r}}{b^4\left(\left(\frac{\tilde{r}}{a_0}\right)^2+b^2\right)^2}}_{\text{cste}\times\frac{1}{b}}=\mathcal{N}^2\frac{1}{?b}$$

$$E(b)=\bra{\Psi}H\ket{\Psi}=\frac{\hbar^2}{4ma_0^2b^2}-\frac{2e^2}{\pi a_0b}\\ \frac{\partial E}{\partial b}=-2\frac{\hbar^2}{4ma_0^2b^2}+\frac{2e^2}{\pi a_0b^2}=0$$

$$\frac{i}{b_0}=\frac{4e^2ma_0}{\pi\hbar^2}$$

$$E(b_0)=-4me^4=\textrm{Il a tout effac\'e} :)$$

$$1\\$$

Particules identiques

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{nx\pi}{a}\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar k_n^2}{2m}$$

$$k_n = \frac{n\pi}{a}$$

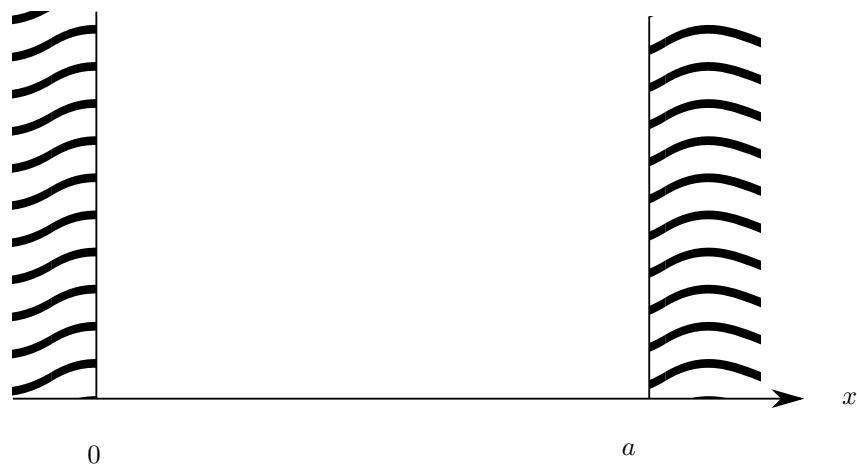


FIGURE 1 – Puit de potentiel

$$|\Psi_b\rangle = |\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_1\rangle$$

$$|\Psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle - |\varphi_2\rangle \otimes |\varphi_1\rangle]$$

Hamiltonien total

$$H = H_1 + H_2$$

$$E_b = \langle \Psi_b | H | \Psi_b \rangle = \langle \varphi_1 | H_1 | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = 2E_1$$

$$E_f = \frac{1}{2} (\langle \varphi_1 | \langle \varphi_2 | - \langle \varphi_2 | \langle \varphi_1 |) (H_1 + H_2) (\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle) = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + E_2 + E_1)$$

Il a encore effacé le tableau :

Ajout d'une perturbation $W = <alpha < delta(x_1 - x_2)$

$$\Psi_f(x_1, x_2) = -\Psi_f(x_2, x_1) \implies \Psi_f(x_1, x_1) = 0$$

$$E_b^{(1)} = \langle \Psi_b | W | \Psi_b \rangle = \int dx_1 dx_2 \Psi_b(x_1, x_2)^* \alpha \delta(x_1 - x_2) \Psi_b(x_1, x_2)$$

$$= \alpha \int dx_1 |\psi_b(x_1, x_1)|^2 = \frac{3\alpha}{2a}$$

1 Perturbation dépendante du temps

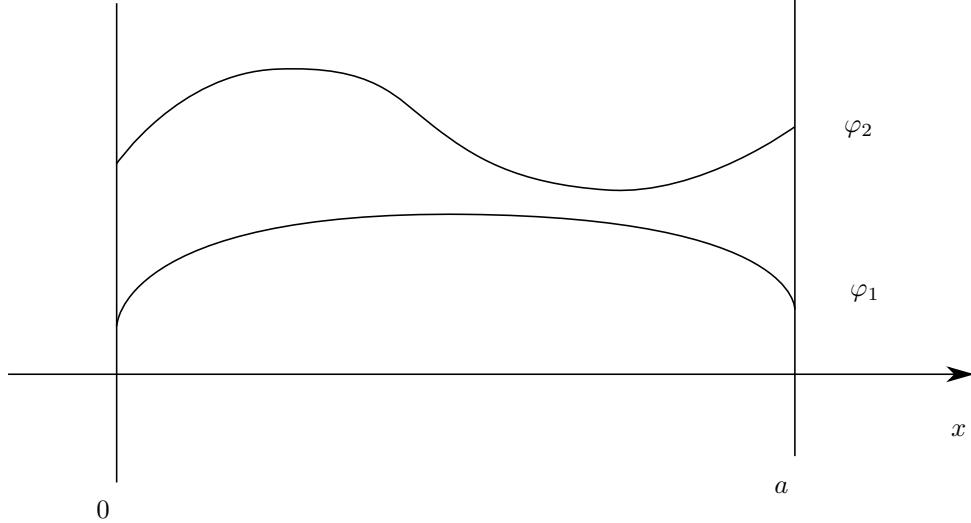


FIGURE 1 – Puit de potentiel 2 2

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n x}{a} \quad (n \geq 1)$$

$$W(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ qE_0 x e^{-t/\tau} & t \geq 0 \end{cases}$$

$$\mathcal{P}_{1 \rightarrow 2}(t \rightarrow \infty) = ?$$

$$\mathcal{P}_{1 \rightarrow 2}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \varphi_2 | W(s) | \varphi_1 \rangle e^{i(E_2 - E_1)s/\hbar} ds \right|^2$$

$$= 1 \frac{1}{2} \left| \int_0^t e^{-\left(\frac{1}{\tau} - i\omega_{12}\right)s} ds \right|^2 \| \langle \varphi_2 | qE_0 X | \varphi_i \rangle \|^2$$

$$\frac{(qE_0)^2}{\hbar^2} \frac{1}{\omega_{12}^2 + \frac{1}{\tau^2}} \left| \int_0^a x \frac{2}{a} \sin \left(\frac{2\pi x}{a} \sin \left(\frac{\pi x}{a} \right) dx \right) \right|^2$$

$$\cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b$$

$$\cos(a - b) = \cos(a + b) = 2 \sin a \sin b$$

$$\int_u x\cos(ax)\mathrm{d}x=[\cos(ax)]-\int\cos(ax)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{256}{81\pi^4}\left(\frac{qE_0a}{\hbar}\right)^2\frac{1}{\omega_{12}^2+\frac{1}{\tau^2}}$$

On suppose une perturbation stationnaire $W = qE_0X$

$$\left| \varphi_1^{(1)} \right\rangle = |\varphi_1\rangle - \sum_{p \neq 1} \frac{\langle \varphi_p | W | \varphi_i \rangle}{E_i - E_f} |\varphi_p\rangle$$

$$\mathcal{P}_{1 \rightarrow 2} = \left\| \langle \varphi_2 | \varphi_1^1 \rangle \right\|^2 = \left| \frac{\langle \varphi_2 | W | \varphi_1 \rangle}{E_1 - E_2} \right|^2 = \frac{(qE_0)^2}{\hbar^2}$$

2 :Atome d'Hydrogène

Atome d'H dans l'état $1S$

$$W(t) = -\alpha q E \hat{z} \sum_{n=0}^N \delta(t - n\tau) e^{t/z_0}$$

$$\lambda = \langle n, l, m | \hat{h} \cdot \hat{z} | 1, 0, 0 \rangle = \int d^3r R_{m,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) r \cos \theta \varphi_{1S}(r)$$

$$\lambda = \int r^3 dr R_{n,l}(r) R_{1,0}(r) \underbrace{\int d\Omega Y_1^0(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi)}_{\delta_{m0} \delta_{l1}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Conclusions : Transision possibles : $1S \rightarrow np_z$

1er Transition

$$1S \rightarrow 2p_z$$

On va se placer dans la limite des temps longs

$$P_{1s \rightarrow 2p_z(t \rightarrow \infty)} = \frac{1}{\hbar^2} (q\alpha E)^2 \left| \int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty \delta(t' - n\tau) e^{t'(i\omega_{1S}, 2p_z^{-1/\tau_0} dt')} \right|^2$$

Méthode des variations

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} - (\lambda - |x|)\psi = 0$$

$$\psi_E(x) = \begin{cases} c(a - |x|) & |x| < a \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\int |\psi|^2 d^d n = 1$$

$$\psi \sim L^{-1/2}$$

$$c \sim L^{-1/2} \implies \lambda \propto \alpha^{-3/2}$$

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + |x|$$

$$E(\alpha) = C_1 \alpha^{-2} + C_2 \alpha$$

$$\frac{d|x|}{dx} = \Theta(x) - \Theta(-x)$$

$$\frac{d^2|x|}{dx^2} = \delta(x) + \delta(-x) = 2\delta(x)$$

Il ne reste qu'à trouver les coefficients C_1, C_2

On fait l'intégrale

$$\frac{1}{|\psi\rangle\langle\psi|} t_{-a} - aa^a - \psi(s)[2][x + |x|\psi^2] = E(\alpha)$$

On peut ensuite minimiser le résultat par rapport à α

Particules identiques

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\left| \varphi_n^{(1)} \epsilon^{(1)} \right\rangle \left| \varphi_m^{(2)} \epsilon^{(2)} \right\rangle$$

État fondamental :

$$\left| \varphi_0^{(1)}, \epsilon^{(1)}, \varphi_0^{(2)} \bar{\epsilon}^{(2)} \right\rangle$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \varphi_0^{(1)}, \epsilon^{(1)}, \varphi_0^{(2)}, \bar{\epsilon}^{(2)} \right\rangle - \left| \varphi_0^{(1)} \bar{\epsilon}^{(1)}, \varphi_0^{(2)} \epsilon^{(2)} \right\rangle \right]$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = 2\hbar\omega \frac{1}{2}$$

Diffusion de potentiel :

Approximation de born et potentiel central !

$$V(\mathbf{r}) = v(r)$$

$$Q : f_k(\theta, \varphi) = ?$$

$$f_k(\theta, \varphi) = \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$$

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2$$

On a donc,

$$\begin{aligned} f_k(\theta, \varphi) &= \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \sin \tilde{\theta} d\tilde{\theta} d\tilde{\varphi} r^2 dr V(r) e^{-iqr \cos \tilde{\theta}} \\ &= \frac{\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty \int_{-1}^1 r^2 V(r) e^{-iqr} du dr = \frac{\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r^2 V(r) \left[\frac{e^{-iqr} - e^{iqr}}{-2iqr} \right] 2 \\ &= \frac{2\mu}{\hbar^2 q} \int_0^\infty dr r V(r) \sin(qr) = \\ &= \frac{2\mu}{\hbar^2 \sin(\theta/2)} \int_0^\infty dr r V(r) (kr \sin(\theta/2)) \end{aligned}$$

Intégrale commune

$$I_1 = \int_0^\infty dr r e^{-\alpha r^2 + \beta r}$$

On peut obtenir le résultat de cette intégrale à partir d'une intégrale connue :

$$I_0 = \int_0^\infty dr e^{-\alpha r^2 + \beta r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}$$

$$I_1 = \frac{dI_0}{d\beta} = \frac{\beta}{4\alpha} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\beta^2/4\alpha}$$

$$f_k(\theta) = \frac{\mu}{\hbar^2 k \sin(\theta/2) 2i} \int_0^\infty dr r V_0 e^{-r^2/a^2} [e^{iqr} - e^{-iqr}]$$

...

Épisode 0

Jean-Baptiste Bertrand

11 janvier 2022

1 Spin de l'electron : 2 confirmations

Problème de S-f de qqch

La théorie de Bohr n'est pas relativiste. C'est un problème si on considère que les électrons vont à $\sim 10^6$ m/s. Si on inclut la relativité, les niveaux d'énergies sont décalés correctement, cependant, la dégénérescence n'est pas levée comme observé expérimentalement.

Pour arriver à le faire, on doit considérer l'effet Zeeman.

L'effet Zeeman est la levé des dégénérescences par l'application d'un champ magnétique.

$$-l \leq m \leq l$$

$2l + 1$ Projections possibles

Il y a toujours un nombre impair de projections.

On suppose que la sép des niv de H est similaire à celle de l'effet Zeeman.

On a donc pensé à l'ajout du nombre quantique du *spin* pour expliquer cette levé de dégénérescence.

$$|n, l, m\rangle \rightarrow |n, l, m, m_s\rangle$$

Équation de dirac

$$i\hbar\psi = H\psi \quad \psi = \psi(\vec{r}, t)$$

Épisode 2

Jean-Baptiste Bertrand

18 janvier 2022

Spineurs, bases et représentations

$$\text{ECOC} : X, Y, Z, S_z, (S^2) : \mathcal{E}_{\vec{r}} \otimes \mathcal{E}_s = \mathcal{E} \mid \vec{r}, s \rangle \quad (1)$$

$$\text{ECOC} : P_x, P_y, P_z, S_z; |\vec{p}, s\rangle \quad (2)$$

$$\text{ECOC} : H_0, \mathbf{L}^2, L_z, S_z; |n, l, m, s\rangle \quad (3)$$

Relation de fermeture dans \mathcal{E} :

$$\begin{aligned} 1 &= 1_{\vec{r}} \otimes 1_S = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \otimes \sum_{\epsilon} |\epsilon\rangle \langle \epsilon| \\ &\implies 1 = \sum_{\epsilon} \int d^3r |\vec{r}\epsilon\rangle \langle \vec{r}, \epsilon| \end{aligned}$$

Preuve très similaire pour les autres bases.

$$|\psi\rangle = 1 |\psi\rangle = \sum_{\epsilon} \int d^3r |\vec{r}, \epsilon\rangle \underbrace{\langle \vec{r}, \epsilon | \psi \rangle}_{\Psi_{\epsilon}(\vec{r})}$$

Représentation matricielle :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int d^3r \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} |\vec{r}\rangle \\ \langle \vec{r} | \psi \rangle &= \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = [\psi] \text{ (Spineur!)} \\ \langle \psi | &= \int d^3r (\psi_+^*(\vec{r}) \quad \psi_-^*(\vec{r})) \langle \vec{r}| \\ |\psi\rangle &= 1 |\psi\rangle = \sum_{\epsilon} \sum_{n, l, m} |n, l, m, \epsilon\rangle \overbrace{\langle n, l, m, \epsilon | \psi \rangle}^{C_{n, l, m, \epsilon}} \end{aligned} \quad (4)$$

si

$$|\vec{r}\rangle \langle n, l, m| = R_n, l(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\langle \vec{r} | \psi \rangle = \sum_{n, l, m} \sum_{\epsilon} \underbrace{\langle \vec{r} | n, l, m \rangle}_{R_n, l(r) Y_l^m(\theta, \phi)} |\epsilon\rangle C_{n, l, m, \epsilon} = \sum_{n, l, m} \begin{pmatrix} c_{n, l, m, +} R_n, l(r) Y_l^m(\theta, \phi) \\ c_{n, l, m, -} R_n, l(r) Y_l^m(\theta, \phi) \end{pmatrix}$$

Norme

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3r [\psi^*][\psi]$$

Produit interieur

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int d^3r [\psi^*][\phi]$$

Élément de matrice

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H} A \mathcal{H} | \Phi \rangle &= \sum_{\epsilon, \epsilon'} \int d^3r d^3r' \underbrace{\langle \psi | \vec{r}', \epsilon' \rangle}_{\psi_\epsilon^*(\vec{r}')} \underbrace{\langle \vec{r}', \epsilon' | A | \vec{r}, \epsilon \rangle}_{A_{\epsilon' \epsilon}(\vec{r}', \vec{r})} \underbrace{\langle \vec{r}', \epsilon' | \psi \rangle}_{\psi_\epsilon(\vec{r})} = \int d^3r d^3r' [\psi^*] [A] [\phi] \\ L_z \rightarrow_{|\vec{r} \rangle} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \rightarrow_{\mathcal{E}_\vec{r} \otimes \mathcal{E}_\epsilon} &= \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \phi} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Mesure

La quatrième postula reste valable :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &: \text{vecteur d'état} \\ \mathcal{P}(\underbrace{a_n}_{\text{val discrete d'un obs}}) &= |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2 \\ d\mathcal{P}(\underbrace{\alpha}_{\text{val continue d'un obs}}) &= |\langle \omega_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha \\ \mathcal{P}(a_n) &= \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \varphi_n^i | \psi \rangle|^2 \end{aligned}$$

Dans notre cas, qui est une combinaisons de discret et continu, on a :

$$d\mathcal{P}(\vec{r}, \pm) = |\langle \vec{r}, \pm | \psi \rangle|^2 d^3r$$

$$\mathcal{P}_\pm = \int d\mathcal{P} = \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2$$

$$\text{Si } [\psi] = \begin{pmatrix} \psi_+(r, \theta, \varphi) \\ \psi_-(r, \theta, \varphi) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{P}_{\vec{L}^2} = \left| \int \sum_{l', m'} Y_l^{m*} a_{l', m', +}(r) Y_{l'}^{m'} d\Omega \right|^2 + \left| \int \sum_{l', m'} Y_l^{m*} a_{l', m', -}(r) Y_{l'}^{m'} d\Omega \right|^2$$

Épisode 3

Jean-Baptiste Bertrand

19 janvier 2022

Projection sur n,l,m

$$|\psi\rangle = \mathbb{1} |\psi\rangle$$

$$= \sum_{n,l,m,\epsilon} |n,l,m,\epsilon\rangle \underbrace{\langle n,l,m,\epsilon| \psi\rangle}_{c_{n,l,m,\epsilon}}$$

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \sum_{n,l,m,\epsilon} \underbrace{\langle \vec{r}|n,l,m,\epsilon\rangle}_{R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)} |\epsilon\rangle c_{n,l,m,\epsilon}$$

$$= [\psi] = \sum_{n,l,m} \begin{pmatrix} c_{n,l,m,+} R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta,\varphi) \\ c_{n,l,m,-} R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta,\varphi) \end{pmatrix}$$

$$[\psi] = \sum_{l,m} \begin{pmatrix} a_{n,l,+}(r) Y_l^m(\theta,\varphi) \\ a_{n,l,-}(r) Y_l^m(\theta,\varphi) \end{pmatrix}$$

$$\mathrm{d}\mathcal{P}_\epsilon(l,m)=?$$

$$\boxed{\mathbf{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m}$$

$$\boxed{L_z Y_l^m = m \hbar Y_l^m}$$

$$\mathrm{d}\mathcal{P}_\epsilon(l,m) = \left| \int Y_l^{m*} \sum_{l',m'} a_{l',m',\epsilon}(r) Y_{l'}^{m*} \mathrm{d}\Omega \right|^2 r^2 \mathrm{d}r$$

$$\boxed{\int Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \mathrm{d}\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}}$$

$$\mathcal{P}_\epsilon(l, m) = \int r^2 dr |a_{l,m,\epsilon}(r)|^2$$

$$\mathcal{P}(l, m) = \sum_\epsilon \mathcal{P}_\epsilon(l, m)$$

$$\mathcal{P}(l) \epsilon_{|m| \leq l} \mathcal{P}(l, m) = \sum_{|m| \leq l} \int r^2 \left(|a_{l,m,+}(r)|^2 + |a_{l,m,-}(r)|^2 \right) dr$$

Composition du moment cinétique

Généralisation et mise en contexte

\vec{P}_i n'est pas conservé s'il y a de l'interaction. Ce n'est donc pas un bon nombre quantique.

Si le système satisfait :

$$\sum_i \mathbf{P}_i = \mathbf{P}_T$$

Alors

$$\frac{d\mathbf{P}_T}{dt} = 0$$

. Ce qui signifie que \mathbf{P}_T est un bon nombre quantique

$$W_{so} \approx \lambda \left(L_z S_z + \underbrace{L_x S_x + L_y S_y}_{\frac{1}{2} L_+ S_- + \frac{1}{2} L_- S_+} \right)$$

$L_z(m)$ et $S_z(\epsilon)$ ne sont plus des bons nombres quantiques. Le moment cinétique peut être passé de l'un à l'autre. Cependant le moment cinétique total, comme toujours, est conservé. On utilise donc le spin total comme nouveau nombre quantique

$$\boxed{\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{ECOC : } & \mathbf{L}^2, L_z, S_s & \rightarrow & \mathbf{L}^2, \mathbf{J}^2, J_z \\ & \{|l, m, \epsilon\rangle\} & \rightarrow & \{|l, J, m\rangle\} \end{array}$$

Un exemple simple où cette base pourrait être utilisée est la composition de deux spins.

Épisode 4

Jean-Baptiste Bertrand

28 janvier 2022

Composition du moment cinétique

Exemple simple : composition de spins $\frac{1}{2}$

E.C.O.C : $\mathbf{S}_1^2 \mathbf{S}_2^2 S_{1z} S_{2z}$

$$\left| \frac{1}{2}, \epsilon_1 \right\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \epsilon_2 \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \epsilon_1, \epsilon_2 \right\rangle \rightarrow |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \quad \text{Car les spins sont toujours } 1/2 \text{ dans notre cas}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_1^2 |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \\ \mathbf{S}_{1z} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle &= \frac{\epsilon}{2} \hbar |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \end{aligned}$$

nouvel E.C.O.C : $\mathbf{S}_1^2, \mathbf{S}_2^2, \mathbf{S}^2, S_z$

On peut vérifier qu'il commutent tous entre eux mais on le feras pas.

On peut également vérifier la complémentation. On va le vérifier plus tard.

Cela induit nécessairement une nouvelle base

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, S, M \right\rangle \rightarrow |S, M\rangle$$

$$\begin{aligned} |S, M\rangle &= \mathbb{1} |S, M\rangle \\ |SM\rangle &= \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \langle \epsilon_1, \epsilon_2| |S, M\rangle \end{aligned}$$

Les coefficient de cette expression sont appelées Clebsch-Gordan

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2 |S, M\rangle &= S(S+1)\hbar^2 |S, M\rangle \\ S_z |S, M\rangle &= M\hbar |SM\rangle\end{aligned}$$

$$S \geq M \geq -S$$

$$\text{Contrainte } S_z |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = (S_{1z} + S_{2z}) |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = \underbrace{\left(\frac{\epsilon_1}{2} + \frac{\epsilon_2}{2}\right)}_{M\hbar} \hbar |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$$

$$\implies M_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$m \setminus S$	1 (triplet)	0 (singulett)
1	$ 1, 1\rangle = +, +\rangle$	
0	$ 1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[+-\rangle + -+\rangle]$	$ 0, 0\rangle = +, -\rangle - -+\rangle$
-1	$ 1, -1\rangle = --\rangle$	

Pour savoir comment les nouveau opérateur agissent sur les vecteur, on exprime les nouveaux vecteur et opérateurs en fonctions des anciens

$$\mathbf{S}^2 |1, 1\rangle = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 |+, +\rangle = (\mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2) |+, +\rangle = \left(\mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2(\underbrace{S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}}_{S_{1+}S_{2+} + S_{1-}S_{2-}} + S_{1z}S_{2z}) \right) |+, +\rangle$$

On fait le produit scalaire et on retrouver S_{\pm}

$$|0, 0\rangle = \alpha |+, -\rangle + \beta |-+\rangle$$

On a les contraintes $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ et $\frac{\alpha}{\sqrt{2}} + \frac{\beta}{\sqrt{2}} = 0$ par orthogonalité.

Généralisation à des spins plus grands : spins J_1 et J_2 fixées

L'idée reste la même. On part d'un acien ECOC

$$\text{ECOC : } \mathbf{J}_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z}$$

Base $|J_1, m_1\rangle \otimes |J_2, m_2\rangle \rightarrow |J_1, J_2; m_1, m_2\rangle$

$$\mathbf{J}_1^2 |J_1 J_2 m_1 m_2\rangle = J_1(J_1 + 1)\hbar^2 |J_1 J_2 m_1 m_2\rangle$$

$$\mathbf{J}_{1z} |J_1 J_2 m_1 m_2\rangle = m_1 \hbar |J_1 J_2 m_1 m_2\rangle$$

nouvel ECOC $\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}^2, J_z$

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

On fait le même changement de base avec les coefficients de Clebsch-Gordan. Au lieu d'une somme sur epsilon on doit maintenant sommer sur tout les m_1 et m_2

On trouve, de manière similaire a précédemment

$$M = m_1 + m_2$$

Encore une fois, on veut maintenant trouver les nouveau vecteurs prorps.

$M \setminus J$	$J_1 + J_2$	$J_1 + J_s - 1$
$M_{\max} = J_1 + J_2$	$ J_1 + J_2, J_1 + J_2\rangle$	
$J_1 + J_2 - 1$	$ J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1\rangle$	$ J_1 + J_2 - 1, J_1 + J_2 - 1\rangle$
\dots	\dots	\dots
$-J_1 - J_2$	$ -J_1 - J_2, -J_1 - J_2\rangle$	

$$|J_1 + J_2, J_1 + J_2\rangle = |J_1, J_2; J_1, J_2\rangle$$

$$\underbrace{|J_1 + J_2, J_1 + J_2\rangle}_{J_1, J_2; J_1, J_2} = \hbar \underbrace{\sqrt{(J_1 + J_2)(J_1 + J_2 + 1) - (J_1 + J_2)(J_1 + J_2 - 1)}}_{2(J_1 + J_2)} |J_1, J_2; J_1, J_2\rangle$$

$J_1 - + J_2 -$ S'applique et donne aussi des longues racines, je suis pas trop sur de la conclusion... On verifié que ça marche je crois

1 Théorème de composition du moment cinétique

Si \mathbf{j}_1 et J_2 deux moments cinétiques alors les valeurs propres à J^2 et J_z sont telles que

$$J = J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1, \dots, |J_1 - J_2|$$

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

vecteur propres :

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |J_1, J_2; M_1, M_2\rangle \langle J_1, J_2; M_1, M_2| |J, M\rangle$$

2 Exemple, composition d'un moment orbitale et d'un spin

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= \mathbf{L}; \quad J_2 = \mathbf{S} \\ L^2 |l, m_2\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, s, m_1, m_2\rangle \\ S^2 |l, s, m_1, m_2\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{2} \cdots |\rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}; \quad J_z = L_z + S_z$$

$$J = l + \frac{1}{2} \text{ et } J = l - \frac{1}{2}$$

TABLE 1 – tableau des vecteur propre

$m \setminus J$	$l + \frac{1}{2}$	$l - \frac{1}{2}$	\dots
$l + \frac{1}{2}$	$ l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle$		\dots
$l - \frac{1}{2}$			\dots

3 Opérateur scalaires et vectoriels (théorème de Wigner-Eckart)

Opérateur scalaire Si A est scalaire $\implies [A, \vec{J}] = 0$

Ex J^2

$$[J^2, \vec{J}] = [J \cdot J, \vec{J}] = \vec{J}[\vec{J}, \vec{J}] + [\vec{J}, \vec{J}]\vec{J} = 0$$

Si A est scalaire $[A, J^2] = \vec{J}[A, \vec{J}] + \vec{J}[\vec{J}, A] = 0$

Opérateur vectoriel

\vec{V} est vectoriel

$$[J_i, V_j] = i\hbar\epsilon_{ijk} J_i V_j$$

1 Théorème de Wigner-Eckart

\mathbf{v} est vectroiel si $[J_i, v_i] = i\hbar\epsilon_{ijk}V_k$

\mathbf{J} est vectoriel. Si $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, \mathbf{S}, \mathbf{L} le sont aussi

$$[J_i, L_j + S_j] = [J_i, L_i] + [J_i, S_i] = i\hbar\epsilon_{ijk}(L_k + S_k)$$

$$[J_x, V_x] = 0$$

$$\begin{aligned}[J_x, v_y] &= i\hbar V_z \\ [J_x, \underbrace{V_x \pm iV_y}_{V_\pm}] &= \mp\hbar V_z\end{aligned}$$

$$[J_z, V_z] = 0$$

$$\mathcal{P}_{\mathcal{E}} = \sum_m |k, j, m\rangle\langle k, j, m|$$

$$\mathcal{P}_{\mathcal{E}} V_z \mathcal{P}_{\mathcal{E}} = \alpha P_{\mathcal{E}} J_z P_{\mathcal{E}}$$

$$\langle k, j, m | V_\pm | k', j', m' \rangle = \pm \frac{1}{\hbar} \langle k, j, m | [J_z, V_p m] | k', j', m' \rangle$$

frac12

2 Charge

2.1 Composition de 2 spins

$$H_1 \otimes H_1 = H_2 \oplus H_2 \oplus H_0$$

$$|j_1 - j_2| = 0 \leq H \leq j_1 + j_2 = 2$$

$$J = 2$$

$$\begin{aligned}|2, +2\rangle |1, +1; 1, +1\rangle \\ |2, -2\rangle = |1, -1; 1, -1\rangle\end{aligned}$$

M/S	2	1	0
+2	$ 2, +2\rangle$		
+1	$ 2, +1\rangle$	$ 1, +1\rangle$	
0	$ 2, 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 0, 0\rangle$
+1	$ 2, -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$	
+1	$ 2, -2\rangle$		

TABLE 1 – Tableau de toutes les valeurs possible

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

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

$$J_1 |2, +1\rangle = \hbar\sqrt{2(2+1) - 1(1-1)} |2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (J_{1-} + J_{2-} [|1, +1, 1, 0\rangle + |1, 0; 1, +1\rangle])$$

$$= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} [\sqrt{2} |1, 0, 1, 0\rangle + \sqrt{2} |1, 1, 1, -1\rangle + \sqrt{2} |1, 0, 1, 0\rangle + \sqrt{2} |1, 1, 1, -1\rangle]$$

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|1, -1, 1, 1\rangle + |1, 1, 1, -1\rangle + 2 |1, 0, 1, 0\rangle)$$

On a fini la première colonne !

$$|1, +1\rangle = \alpha |1, +1, 1, 0\rangle + \beta |1, -, 1, +1\rangle$$

$$J_+ |1, +1\rangle = 0 = \hbar\sqrt{2}\alpha |1, +1, 1, 0\rangle + \hbar\sqrt{2} |1, 0, 1, +1\rangle$$

$$\implies \alpha = -\beta$$

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

$$|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |1, -1; 1, 0\rangle - |1, 0; 1, -1\rangle$$

$$J_- |1, +1\rangle = \dots \implies |1, 0\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, +1; 1, -1\rangle - |1, -1; 1, +1\rangle)$$

$$|0, 0\rangle = \alpha |1, 0, 1, 0\rangle + \beta |1, +1, 1, -1\rangle + \gamma |1, -1, 1, +1\rangle$$

$$0 = J_- |0, 0\rangle = \hbar\alpha\sqrt{2} + \dots \implies \alpha + \beta + \alpha + \gamma = 0$$

$$\implies |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|1010\rangle - |11; 1-1\rangle - |1, -1, 1, +1\rangle]$$

(On a utilisé la normalisation comme 3eme équation)

‘Opérateur vectoriel

\vec{v} est vectoriel si $[v_i, V_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}$

sous-espace : $\mathcal{E}(k, j) = \{|k, j, m\rangle, m = -j, \dots, j\}$

$$P_{\mathcal{E}} = \sum_{-j}^j |k, j, m\rangle\langle k, j, m|$$

$$\boxed{P_{\mathcal{E}}\vec{v}P_{\mathcal{E}} = \alpha P_{\mathcal{E}}\vec{J}P_{\mathcal{E}}}$$

On considère $P_{\mathcal{E}}^2 \vec{J} \cdot \vec{v}$

$$= P_{\mathcal{E}}\vec{J}P_{\mathcal{E}}\vec{v}P_{\mathcal{E}} = \alpha P_{\mathcal{E}}\vec{J} \cdot \vec{J}P_{\mathcal{E}} \equiv \alpha$$

$$\implies \langle \vec{J} \cdot \vec{v} \rangle_{\mathcal{E}(k, j)} = \alpha j(j+1)\hbar^2$$

Application Multiplet des spins et facteur de ???

Atomes à plusieurs électrons

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^z \vec{L}_i \quad \vec{S} = \sum_{i=0}^z \vec{S}_i$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\mathcal{E}(k, j) \rightarrow \mathcal{E}(E_0, L, S, J) \rightarrow \{|E_0, L, S, J, M\rangle \quad J \geq M \geq -J\}$$

champ magnétique

$$H = H_0 - \gamma \sum_{i=1}^z (\vec{L}_i + g\vec{S}_i) \cdot \vec{B}$$

$$\text{dans } \mathcal{E}(E_0, L, S, J) : P_{\mathcal{E}}[-\gamma(\vec{L} + g\vec{S})]P_{\mathcal{E}} = -\gamma\alpha_L \vec{J} - \gamma g\alpha_s \vec{J}$$

On remplace \vec{L} et \vec{S} par $\alpha\vec{J}$ dans le Hamiltonien

On réécrit les α s en fonction de produit scalaires.

Les produits scalaires impliquent de calculer :

$$\langle \vec{L}^2 \rangle_{\epsilon} = L(L+1)\hbar^2 \quad \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{\epsilon_0} = ?$$

$$\text{Si } \vec{L} + \vec{S} = \vec{J} \implies \vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} \implies \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

On a finalement que

$$H = H_0 - \gamma g_L \vec{J} \cdot \vec{B} \quad \text{dans } \mathcal{E}(E_0, L, S, J)$$

Si \mathbf{B} est orienté en z on trouve

$$H = H_0 - \gamma g_L J_z B \implies H |E_0, L, S, J, M\rangle = (H_0 - \gamma g_L M \hbar B) |E_0, L, S, J, M\rangle$$

Théorie des perturbations

En général,

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

n'est pas soluble exactement.

On prend

$$H = \underbrace{H_0}_{\text{soluble}} + \underbrace{W}_{\ll H}$$

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi_n\rangle \quad \langle \varphi_n | \varphi'_n \rangle = \delta_{nn'}$$

on pose $w = \lambda \bar{w}$ $\lambda \ll 1$

On postule

$$\begin{aligned} E &= E_n^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \\ |\psi\rangle &= |\varphi_n\rangle + \lambda |\varphi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Choix :

$$\langle \varphi_n | \psi \rangle = 1 = \underbrace{\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle}_1 + 0 + 0 + \dots$$

$$(H_0 + \lambda \bar{W}) \left[|\varphi_n\rangle + \lambda |\varphi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi^{(2)}\rangle + \dots \right] = (E_{\lambda^0} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots) (|\varphi_n\rangle + \lambda |\varphi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi^{(2)}\rangle + \dots)$$

$$O(\lambda^0) : \quad H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi_n\rangle$$

$$O(\lambda^1) : \quad H_0 |\varphi^{(1)}\rangle + \bar{W} |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\varphi\rangle \implies \dots \implies E^{(1)} = \langle \varphi_n | \bar{W} | \varphi_n \rangle$$

$$O(\lambda^2) : \quad H_0 \left| \varphi^{(2)} \right\rangle + \bar{W} \left| \varphi^{(1)} \right\rangle = E_n^? ? + ? + ? \implies \dots$$

Bon, je note pas tout ça, je l'ai déjà fait une fois, pas une deuxième

$$\implies \left| \varphi^{(1)} \right\rangle = \sum_{g_n} \sum_{m \neq n} \frac{\left| \varphi_m \right\rangle \langle \varphi_m | \bar{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

$$\implies E^{(2)} = \sum_{g_n} \sum_{m \neq n} \left\| \frac{\langle \varphi_n | \bar{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \right\|^2$$

Théorie des perturbation (?)

Il fait un rappel de la théorie des perturbation, qu'on a fait au dernier cours

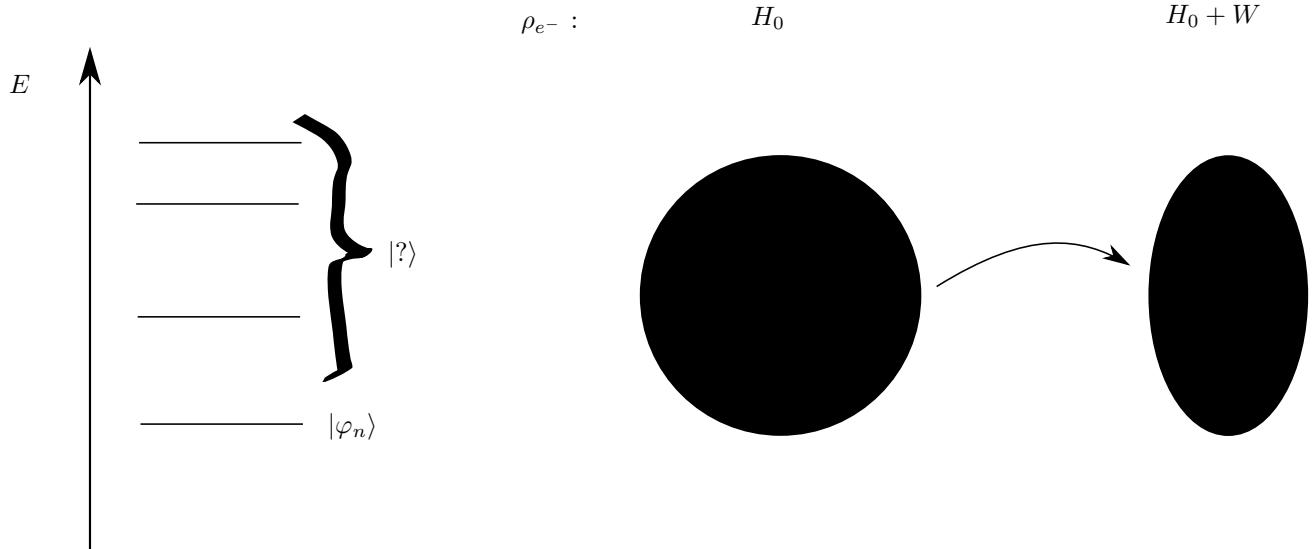


FIGURE 1 – spectre énergétique

Cas dégénéré

On pose :

$$|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_{n,i}^\alpha |\varphi_n^i\rangle$$

On fait un chanement de base pour utilisel les ket α au lieu d'utiliser les ket i

$$H_0 |\varphi_n, \alpha\rangle = E_n^0 |\varphi, \alpha\rangle$$

$$\begin{aligned} H_0 |\varphi^{(1)}\rangle + W |\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_n^0 |\varphi_n^i\rangle + E^{(1)} |\varphi_{n,\alpha}\rangle \\ \langle \varphi_n^i | H_0 | \varphi^{(1)} \rangle + \langle \varphi_n^i | W | \varphi_{n,\alpha} \rangle &= \langle \varphi_n^i | E_n^0 | \varphi_n^i \rangle + \langle \varphi_n^i | E^{(1)} | \varphi_{n,\alpha} \rangle \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | \bar{W} | \varphi_n^{i'} \rangle \langle \varphi_n^{i'} | \varphi_{n,\alpha} \rangle = E^{(1)} \langle \varphi_n^i | \varphi_{n,\alpha} \rangle$$

C'est essentiellement un produit matriciel

$$\det(P_{\mathcal{E}}(\bar{W} = E^{(1)})P_{\mathcal{E}}) = 0 \rightarrow E^{(1)} \text{ valeur propres}$$

On va se limiter en ordre 1 en énergie, et donc en ordre 0 en état dans le cadre du cours.

L'ordre 0 n'est pas trivial même à l'ordre 0 dans le cas dégénéré.

Algorithme

si

$$H = H_0 + W$$

si $|\varphi_n\rangle$ est non-dégénéré : formule sinon

$$E_0 = E_n^0 + \lambda E_{\alpha}^{(1)}$$

Application : structure fine de l'atome H

rappel : eq dirac :

$$(c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V(r))\psi = E\psi \quad V = -\frac{e^2}{r}$$

$$H_{sf} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V + \underbrace{W_{mv} + W_D + W_{SD}}_{\text{perturbation}}$$

$$|n = 1, l = 0, m = 0, \pm\rangle = |\varphi_{1s}\rangle$$

$$|n = 2, l = 0, m = 0, \pm\rangle = |2s\rangle$$

$$|n = 2, l = 1, m \in \{1, 0, -1\}, \pm\rangle = |2p\rangle$$

on définit

$$E_n^0 = -\frac{E_I}{n^2} \quad E_I = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2}mc^2\alpha^2$$

et

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$$

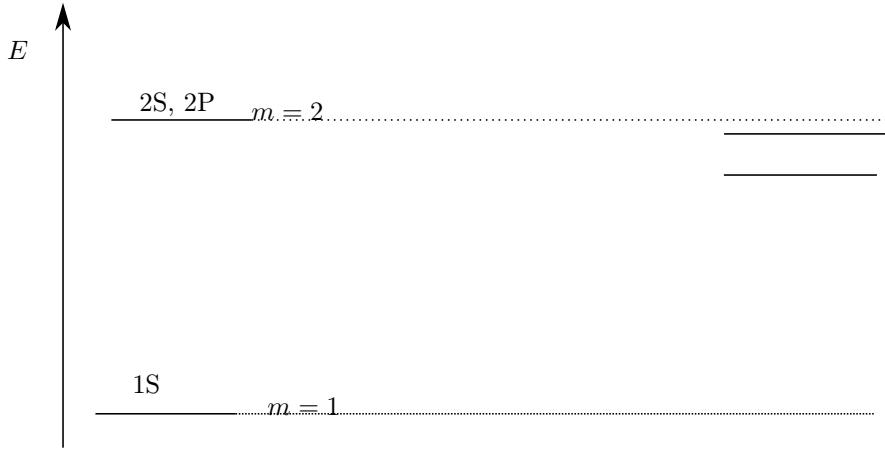


FIGURE 2 – spectre de l'atome d'hydrogène

Niveau 1s

$$E_{1s} = E_{1s}^0 \langle 1, 0, 0, \pm | W_{mv} + W_0 | 1, 0, 0, \pm \rangle$$

$$\langle 1, 0, 0 | \otimes \langle 1, 0, 0 | \pm W_0 | 1, 0, 0 \rangle \otimes | \pm \rangle = \langle 1, 0, 0 | W_0 | 1, 0, 0 \rangle$$

$$= \int d^3r \langle 1, 0, 0 | W_D | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | 1, 0, 0 \rangle = \int d^3r \varphi_{1s}(r) \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m^2 c^2} \delta(\vec{r}) \varphi_{1s}(r) = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m^2 c^2} \underbrace{\|\varphi_{1s}(0)\|^2}_{\frac{1}{\pi a_0^2}} = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^4$$

$$\langle 1, 0, 0, \pm | \underbrace{W_{mv}}_{\frac{-\vec{p}^4}{8m^3 c^2}} | 1, 0, 0, \pm \rangle$$

$$\text{si } \frac{p^2}{2m} H_{0-V} \implies P^4 = (2m)^2 (H_0 - V)^2 = 4m^2 (H_0^2 - H_0 V - V H_0 + V^2)$$

$$\begin{aligned} \langle 1, 0, 0 | W_{mv} | 1, 0, 0 \rangle &= -\frac{1}{2mc^2} \langle 1, 0, 0 | H_{0^2} - H_0 V - V H_0 + V^2 | 1, 0, 0 \rangle = \\ &= -\frac{1}{2mc^2} (E_{1s}^2 + E_{1s} \langle 1, 0, 0 | V | 1, 0, 0 \rangle + \langle 1, 0, 0 | V^2 | 1, 0, 0 \rangle) = -\frac{5}{8} mc^2 \alpha^4 \end{aligned}$$

(On obtient le résultat après avoir intégrés sur V)

Donc :

$$E_{1s} = E_{1S}^0 + \left(\frac{1}{2} - \frac{5}{8} \right) mc^2 \alpha^2$$

Niveau n=2

$$2s : |2, 0, 0, \pm\rangle, \quad g = 2$$

$$2p : |1, 2, (\pm 1, 0), \pm\rangle, \quad g = 6$$

$$[\mathbf{L}^2, \mathbf{P}^4] = [\mathbf{L}^2, P^2 P^2] = p^2 [L^2, P^2] + [L^2, P^2] P^2$$

$$\mathbf{P}^2 = P_{r^2} + L^2 \implies \text{tout commute}$$

$$\implies P^4 \text{ conserve } l$$

$$[L^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = L^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{L}[L^2, \mathbf{S}] = 0$$

$$\implies W_{so} \text{ conserve } l$$

$$\langle \pm, 2, 0, 0 | W_D | 2, 0, 0, \pm \rangle = \langle 2, 0, 0 | W_d | 2, 0, 0 \rangle$$

$$\varphi_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) r^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$(W_{SF})_{\epsilon_n \in \mathbb{Z}^P} = \begin{pmatrix} \ell=0 & \ell=1 \\ 2 \times 2 & 0 \\ 0 & 6 \times 6 \end{pmatrix}$$

FIGURE 3 – matrice de Wsf

H_{sf} ?

$$H_{sf}\chi = E\chi$$

Atome H :

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

Théorie des perturbations stationnaires

$$E_n^0 = -\frac{E_I}{n^2}; E_I = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2}mc^2\alpha^2$$

$$\alpha = \frac{e^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137}$$

$$1S : E_{1s} = E_{1s}^0 + \langle 1S | W_{mv} + W_D | 1S \rangle = E_{1S}^0 - \frac{1}{8}mc^2\alpha^2$$

$$1S : E_{2S}^0 + \langle 2S | W_{mv} + W_D | 2S \rangle = -\frac{5}{128}mc^2\alpha^4$$

$$\dim \mathcal{E}_{n=2} = 8 \rightarrow (W_{sf})_{\mathcal{E}_{n=2}} \text{ à diagonaliser}$$

$$(W_{sf})_{\mathcal{E}_{n=2}} = \begin{pmatrix} 2 \times 2 & 0 \\ 0 & 6 \times 6 \end{pmatrix}$$

On a que

$$[\mathbf{L}, W_{mv}] = 0 \text{ car } [\mathbf{L}, \mathbf{P}^4] = 0$$

W_{mv} est donc un opérateur scalaire

$$\langle 2, 1, m | W_{mv} | 2, 1, m \rangle = \langle 2, 1, m | -\frac{1}{2} \frac{(H_0 - V)^2}{mc^2} | 2, 1, m \rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left(E_2^{(0)2} + 2e^2 E_2^0 \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{2p} + e^2 \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle_{2P} \right) = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4$$

$$\langle 2, 1, m | W_{so} | 2, 1, m \rangle = \langle 2, 1, m | \frac{e^2}{2m^2C^2r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | 2, 1, m \rangle$$

Les éléments de la matrice ne seront pas tous diagonaux cette fois dans le sous-espace d'intérêt car $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ ne commute pas avec \mathbf{L}

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2}{2m^2c^2} \int \frac{r^2}{r^3} dr R_{21}R_{21} \langle 1, m | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | 1, m \rangle \\
&= \frac{e^2}{2m^2c^2} \int \frac{dr}{r} \left(\frac{1}{24a_0^3} \right) \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{\frac{r}{a_0}} \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle \\
&= \xi_{2P} \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle
\end{aligned}$$

$$\langle L \cdot S \rangle = \langle \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 \rangle = h^2 \left[\frac{1}{2} J(J+1) - \frac{11}{8} \right]$$

Méthode variationnelles

Approche approximative à $H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$

En générale, cette équation des difficile à solutionner.

H n'est pas toujours décomposable en $H_0 + W$

$W \sim H_0, W > H_0 \implies$ La théorie des perturbation n'est pas utile

Intuition physique + considération \implies ket d'essai $|\psi_\alpha\rangle$ pour le fondamentale

α est un ensemble de paramètre variationnels.

Comme le ket d'essai n'est pas nécessairement normalisé de base (puisque'on le postule) on doit d'abord le normaliser.

Si le ket d'essai est une fonction de α , alors l'énergie de cette état aussi.

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

On peut alors trouver l'état fondamentale en minimisant l'énergie de notre ket.

$$\left. \frac{d\langle H \rangle}{d\alpha} \right|_{\alpha_0} = 0$$

On alors que $|\alpha_0\rangle$ est un état fondamental.

On a, par définition de l'état fondamentale que

$$\langle H \rangle \geq E_0 \text{ où } \iff |\psi_\alpha\rangle = |\Psi_0\rangle$$

Théorème de Ritz

Pour le ket d'essai $|\psi\rangle$ où $\langle H \rangle$ est un extremum

$$H \underbrace{|\psi\rangle}_{\substack{\text{État propre de } H}} = \underbrace{\langle H \rangle}_{\substack{\text{Valeur propre}}} |\psi\rangle$$

Cela suggère que l'équation de Shrödinger peut être trouvé par principe variationnel.

Exemple : oscillateur harmonique 1D

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

les énergies sont données par $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$

On sait que la fonction d'onde de l'état fondamentale doit être maximale en 0 et qu'elle doit s'annuler à l'infini. On postule donc que la solution est une gaussienne,

$$\langle x | \varphi_E \rangle = e^{-\alpha x^2}$$

On part de

$$\frac{\langle \varphi_E | H | \varphi_E \rangle}{\langle \varphi_E | \varphi_E \rangle} = \langle H \rangle (\alpha)$$

$$\int \varphi_E(\alpha) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \varphi_E(\alpha) dx$$

...

$$\langle H \rangle_E (\alpha) = \frac{2}{2^{3/2}} \sqrt{\pi} \sqrt{\alpha} + \frac{K}{42^{3/2}} \text{frac} \sqrt{\pi} \alpha^{3/2}$$

$$\left. \frac{\langle H \rangle}{\alpha} \right|_{\alpha_0} = 0 \implies \alpha_0 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{km}$$

$$\langle H \rangle_E (\alpha_0) = \frac{\hbar}{2m} \alpha_0 + \frac{k}{8} \frac{1}{\alpha_0} = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

On trouve donc la bonne énergie est la bonne fonction d'onde.

Si on aurait pris une autre fonction d'onde d'essai, on aurrait trouvé une fonction d'onde propre à l'Hamiltonien associée à une énergie plus élevée.

Particules identiques

Définition : Des particules identiques ont la même masse, charge et spin... etc. Rien ne distingue une de l'autre.

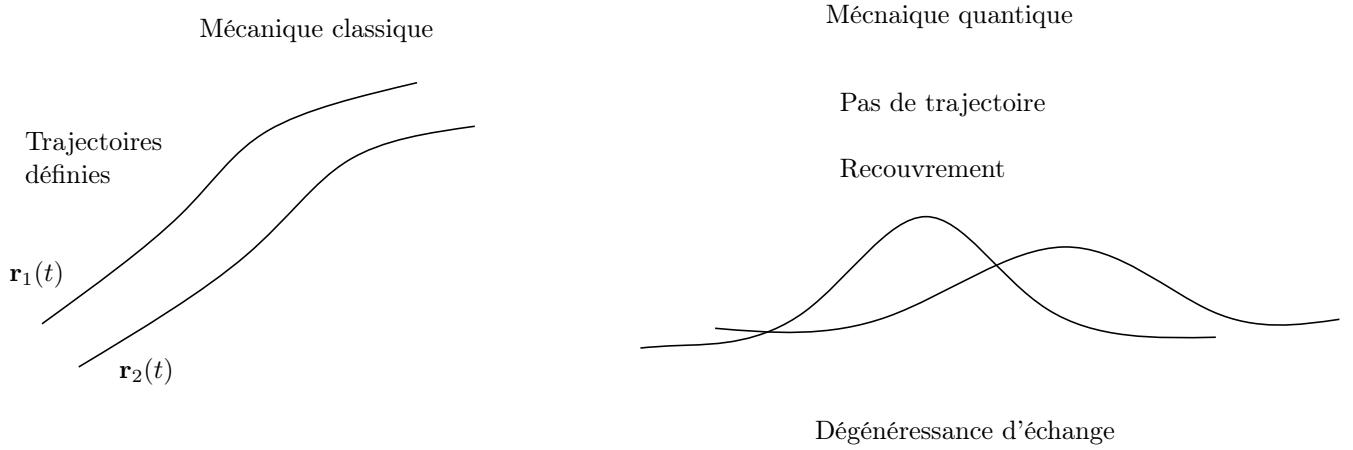


FIGURE 1 – Mécanique clasique versus quantique

Cas simples avec $n = 2$

Les particules "1" et "2" sont des états $|\varphi_r^1\rangle$ et $|\varphi_{r'}^2\rangle$ respectivement

Espace de Hilbert

$$\mathcal{E}^{\otimes 2} = \mathcal{E}^1 \otimes \mathcal{E}^2$$

Dégénérances d'échange

$$|\varphi_r^1\rangle \otimes |\varphi_{r'}^2\rangle = |\varphi_r^1, \varphi_{r'}^2\rangle$$

On prend le vecteur $|\Psi\rangle = a_1 |\varphi_r^1, \varphi_{r'}^2\rangle + a_2 |\varphi_{r'}^1, \varphi_r^2\rangle$

Avec $|a_1| = |a_2|$ Comme dicté par le postulat de symétrisation

La dégénérence d'échange induit l'utilité des opérateurs de permutation P_π où π représente les différentes permutations.

Par exemple pour $n = 2$ on a

$$\{P_\pi\} = \{\mathbb{1}, P_{21}\} = \{P_{\pi 1} P_{\pi 2}\}$$

$$P_{21} |\varphi_r^1, \varphi_{r'}^2\rangle = |\varphi_r^2, \varphi_{r'}^1\rangle$$

$$P_{21}^2 = \mathbb{1}$$

$$\implies P_{21} = P_{21}^{-1}$$

Hémiticité de P_2

$$\langle \varphi_i^1, \varphi_j^2 | P_{21}^\dagger | \varphi_i^1, \varphi_j^2 \rangle = (\langle \varphi_i^1, \varphi_j^2 | P_{21} | \varphi_i^1, \varphi_j^2 \rangle)^* = \dots = \delta_{ij'} \delta_{ji'}$$

Les état propres de opérateur de permutations sont les états complètement symétriques et les états complètement anti-symétriques

$$\begin{cases} P_{21} |\Psi\rangle_+ = |\Psi\rangle_+ & \text{État symétrique} \\ P_{21} |\Psi\rangle_- = -|\Psi\rangle_- & \text{État antisymétrique} \end{cases}$$

On définit maintenant deux projecteurs : S_\pm

$$S_\pm \equiv \frac{1}{2}(\mathbb{1} \pm P_{21})$$

On démontre facilement que $S_\pm^2 = S_\pm$

On trouve que l'effet de ces projecteur est de (anti)symétriser les états !

$$P_{21} S_\pm |\Psi\rangle = P_{21} \frac{1}{2}(\mathbb{1} \pm P_{21}) |\Psi\rangle = S_\pm |\Psi\rangle$$

On trouve la propriété importante que

$$S_+ S_- = \frac{1}{4} (\mathbb{1} + P_{12}) (\mathbb{1} - P_{21}) = \frac{1}{4} (\mathbb{1} - P_{21}^2 + P_{21} - P_{21}) = 0$$

Ce qui est tout à fait logique car on projete sur des sous espace disjoint ! On ne peut pas avoir des particules qui sont des bosons et des fermions en même temps.

$$\mathcal{E}_+^{\otimes 2} \cap \mathcal{E}_-^{\otimes 2} = 0 \quad \mathcal{E}_+^{\otimes 2} \cup \mathcal{E}_-^{\otimes 2} = \mathcal{E}^{\otimes 2}$$

Septième postulat de la mécanique quantique ; postulat de symétrisation

Les vecteurs d'étais pour $n = 2$ particules identiques sont soit symétriques (bosons) soit antisymétrique (fermions)

Généralisation à plusieurs particules ($n > 2$)

$$|\varphi_{r_1}^2, \varphi_{r_2}^2, \dots, \varphi_{r_n}^n\rangle \implies \text{dégénérence d'échange}$$

$$|\Psi\rangle = \sum_i^{n!} a_i P_{\pi i} |\Psi_{\pi i}\rangle$$

$$|a_i| = |a_j| \forall i, j$$

Illustration avec $n \equiv 3$

$$P_{321} |\varphi_{r_1}^1, \varphi_{r_2}^2, \varphi_{r_3}^3\rangle = |\varphi_{r_1}^3, \varphi_{r_2}^1, \varphi_{r_3}^2\rangle = |\varphi_{r_2}^2, \varphi_{r_3}^2, \varphi_{r_1}^3\rangle$$

Les P_π ne sont pas commutatif :

$$P_{132}P_{312}|1,2,3\rangle = P_{132}|3,1,2\rangle = |3,2,1\rangle$$

$$P_{321}P_{132}|1,2,3\rangle = P_{321}|1,3,2\rangle = |2,3,1\rangle$$

$$|3,2,1\rangle \neq |2,3,1\rangle \implies P_{\pi_i}P_{\pi_j} \neq P_{\pi_j}P_{\pi_i}$$

Les permutaitons peuvent toujours être décomposé en traspoition (échange de deux éléments seulement) Ex : $P_{321} = P_{132}P_{213}$. La parité d'une permutation correspond alors à la parité du nombre de transposition dont elle est composé.

En général $P_{pi} \neq P_{pi}^\dagger$ (n'est pas hermitique) même si c'est le cas pour les transposition.

Unitarité :

$$P_\pi^\dagger P_\pi = \mathbb{1}$$

$$P_{321}^\dagger P_{321} = (P_{123}P_{213})^\dagger P_{321} = (P_{132}P_{213})^\dagger (P_{132}P_{213}) = P_{213}^\dagger P_{132}^\dagger P_{132}P_{213} = \mathbb{1}$$

La preuve général suit exactement le même raisonnement.

ON cherche les état symétique et antisymétriques

$$P_\pi |\Psi\rangle_\pm = \pm^\pi |\Psi\rangle_\pm$$

On introduit encore une fois des projecteurs

$$S_+ = \frac{1}{n!} = \sum_\pi P_\pi \quad S_- = \frac{1}{n!} \sum_\pi (-1)^\pi P_\pi$$

$$S_\pm^2 = \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{n!} \sum_\pi \pm^\pi P_\pi \right) \sum_{p'} \pm^{\pi'} P_{\pi'} = \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{n!} \sum_\pi \pm^{\pi+\pi'} \underbrace{P_{pi}P_{\pi'}}_{P_{\tilde{\pi}}} + \dots \right) = \frac{1}{n!} (S_\pm + \dots) = \frac{n!}{n!} S_\pm = S_\pm$$

Molécules

La plupart des molécules sont des systèmes à plusieurs électrons (Sauf H_2^+)

On va s'intéresser à l'origine des molécules.

Ex : H_2

- méthode des liaisons de valence
- méthode de LCAO-MO

On va commencer par regarder quelques ordres de grandeurs. Premièrement quand vous prenez une molécule de H_2 vous avec deux protons et deux électrons, les électrons sont $\sim 10^3$ fois plus léger que les électrons ($M \gg m$).

Énergie caractéristique électronique

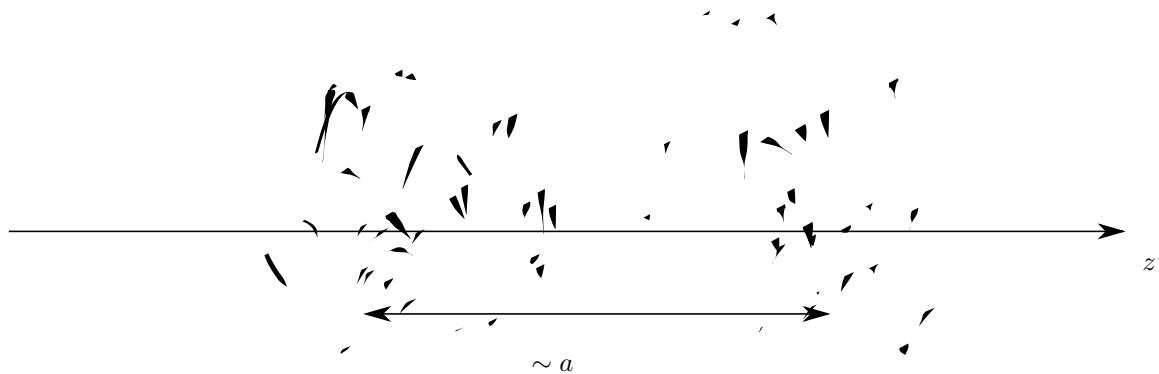


FIGURE 1 – Molécule avec des électrons confinées

$$\Delta z \sim a \quad \Delta p_z \Delta z \sim \hbar \quad \Delta p_z \sim \frac{\hbar}{a}$$

$$E_w \sim \Delta E \sim \frac{3}{2} \frac{\Delta p_z^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$
$$A \sim 1\text{\AA} - 10\text{\AA} \quad E_e \sim 1\text{eV}$$

Énergie vibrationnelle

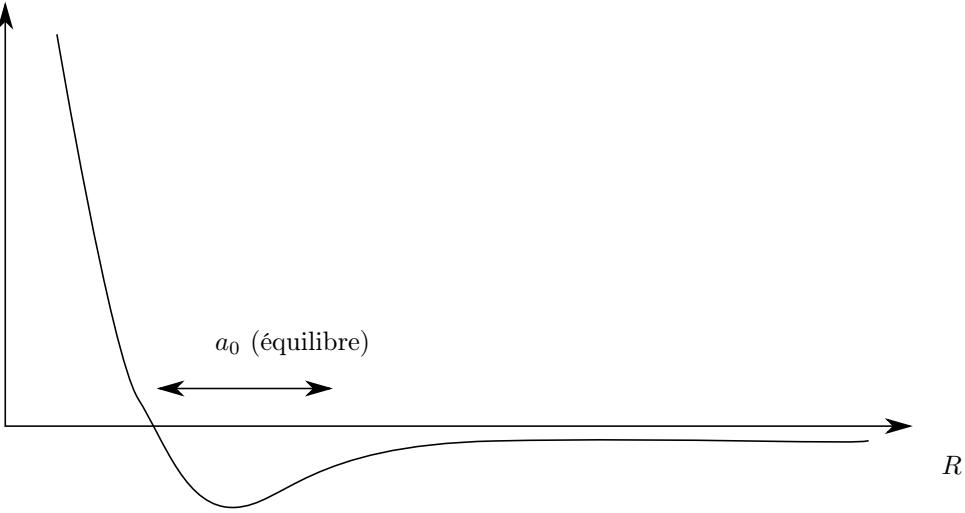


FIGURE 2 – Énergie vibrationnelle

On utilise $E_e \sim k_0 a^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$

$$k_0 = \frac{E_e}{a^2} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

La j'ai pas vraiment le temps de retranscrire mais on arrive au fait que l'ordre de grandeur de la vitesse des noyaux est très petit ($v_n \sim 10^{-4}v_e$). Les électrons voient des noyaux statiques !

Énergie rotationnelle

La molécule à un moment d'inertie qui s'écrit

$$\sum_i m_i r_i^2$$

On peut voir l'énergie de rotation comme celle d'un rotateur rigide.

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} \sim \underbrace{\frac{\hbar^2}{ma^2}}_{E_e} \frac{m}{M} \sim 10^{-4} E_e \quad (\text{ordre de l'infrarouge})$$

Hamiltonien du système

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}_{T_e} + \underbrace{\sum_j \frac{p_j^2}{2M_j}}_{T_n} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_{i'}|} 0 \sum_{ij} \frac{z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \frac{z_j z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j \mathbf{R}_{j'}|}$$

Approximation de Born-Oppenheimer ou diabatique : On traite T_n comme une perturbation

Parenthèse notation

$$R = \mathbf{R}_1 \dots$$

$$r = \mathbf{r}_1 \dots$$

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R) \psi_n(r, R)$$

$$H_{e^-} \psi_m(r, R) \sim \epsilon_n(R) \psi_n(r, R)$$

L'énergie ne dépend que de la position (fixe) des noyaux. $\epsilon_n(R_0)$ minimale pour le R_0 d'équilibre

Molécule de H_2

Méthode de H-L-London :



$|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \equiv R \rightarrow \infty$: Deux atomes de H isolés

FIGURE 3 – Méthode de H-L

Quand les deux atomes se rapproche, il y a un recouvrement des paquets d'ondes. Il faut donc utiliser la théorie des particules identiques ! Il faut donc Antisymétriser la fonction d'onde décrivant les électrons !

Fonction d'essai

$$\psi \sim \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$$

$$\psi_+^s(\mathbf{r}, R) = \frac{[\varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2 + \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - R_2)\varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)]}{\sqrt{2 + 2S^2}} \frac{[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_-^t(\mathbf{r}, R) = \frac{[\varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) - \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2)\varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)]}{\sqrt{2 - 2S^2}} |\uparrow\uparrow\rangle \quad (\pi = 1)$$

$$\psi_1(\mathbf{r}, R) = "|\downarrow\downarrow\rangle (\pi = -1)$$

$$\psi_+^t = " \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} (\pi = 0)$$

$$S = \int d^3r \varphi_{1S}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)\varphi_{1S}(\mathbf{r}\mathbf{R}_2) = \text{intégrale de recouvrement}$$

$$\langle \psi_{\pm} | H_e(R) | \psi_{\pm} \rangle = \epsilon_{\pm}(R)$$

$$= 2E_{1S} + \frac{J(R)}{1 \pm S^2} \pm \frac{K(R)}{1 \pm S^2}$$

$$2E_{1S} = \sum_{i=1,2} \int \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} \right) \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) d^3r_i \times \int d^3r_i \varphi_{1S}^2(?)$$

$$J(r) = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \left\{ \frac{-e^2}{|1-2|} - \frac{e^2}{|2-1|} - \frac{e^2}{|1-2|} + \frac{e}{2|1-2| \dots} \right\}$$

$$K(R) = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) [\quad] \varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2)$$

Molécules diatomiques

méthode de liaison de valance

fonction d'onde d'essai :

$$\psi_{1S}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)\varphi_{1S}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) | \epsilon_1 = \uparrow\downarrow, \epsilon_2 = \uparrow\downarrow \rangle$$

$$\langle \psi_{\pm}^{S_1+} | H_e | \psi_{\pm}^{S_1 t} \rangle = 2E_{1S} + \frac{J(R)}{1 \pm S^2} \pm \frac{K(R)}{1 \pm S^2}$$

$$J(R) > 0 \quad K(R) < 0$$

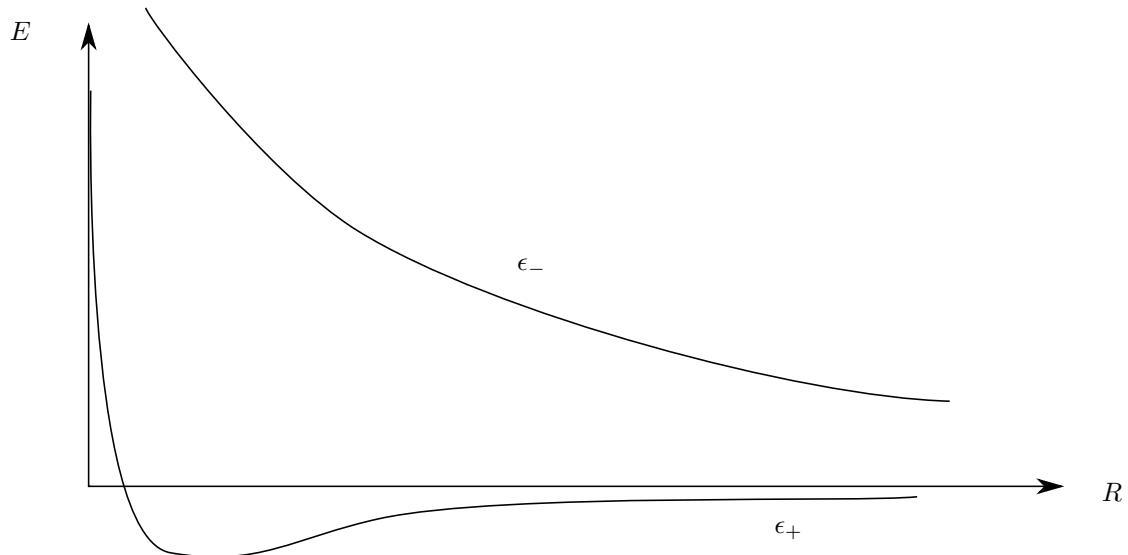


FIGURE 1 – Enérgie des différents états

Classification des états modéculaire

$$L_z = L_{1z} + L_{2z} \quad : \text{Bon nombre quantique}$$

$$[L_z, H] = 0$$

(La molécule est invariante sous rotation autour de l'axe des z)

$$L_z |\psi\rangle = \pm \hbar \Lambda |\psi\rangle$$

Λ est la valeur absolue de la projection du spin en z

$$\begin{array}{cccc} \Lambda & 0 & 1 & 2 \\ \Sigma & \Pi & & \Delta \end{array}$$

Pour H_2 (fondamental H-L)

$$\begin{aligned} \psi_+^S &\rightarrow {}^1\Sigma_g \quad \text{g茅ralde, pair} \\ \psi_1^t &\rightarrow {}^3\Sigma_u \quad \text{ung茅rald, impair} \end{aligned}$$

H_2 : Fonction d'onde d'essai pour l'orbitale mol茅culaire σ_g

$$\psi_{1s\sigma_g\epsilon}(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_{1S}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)\varphi_{1S}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)}{\sqrt{2(1+S)}} |\epsilon\rangle$$

$$\Psi_{1s\sigma_\mu^*\epsilon} = [-] |\epsilon\rangle$$

$$L_z \psi_{S1\lambda\epsilon} = \pm \lambda \psi_{1S\lambda\epsilon}$$

$$\begin{array}{cccc} \lambda & 0 & 1 & 2 \\ \sigma & \pi & & \delta \end{array}$$

$$H[1S^1] + H[1S^1] \rightarrow H_2[(1S_g)^2]$$

$$He[1S^2] + He[1S^2] \rightarrow He_2[(1s\sigma_g)^2, (1S_u^*)^2]$$

$$Li[1S^2, 2S^1] + Li[1S^2, 2S^1] \rightarrow Li_2[(1S\sigma_g)^2, (1S\sigma_u^*)^2, (2S_g)^2]$$

Li_2 exsite

Be_2 n'existe pas

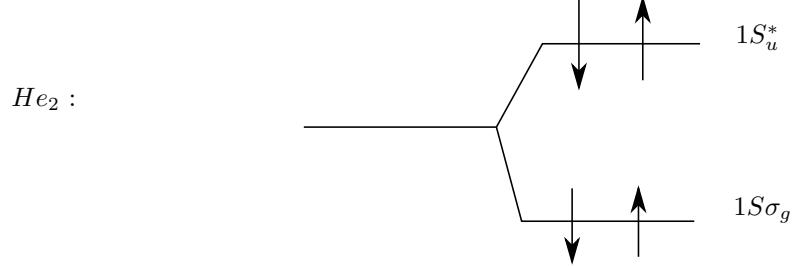


FIGURE 2 – niveaux hélium

Théorie des perturbation dépendante du temps

$$H = H_0 + W(t)$$

$$W(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ W(t), t \geq 0 \end{cases}$$

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle \quad \text{connu}$$

$$|\psi(t < 0)\rangle = |\varphi_i\rangle \quad (E_i)$$

Grâce à la perturbation, l'état va se promener dans l'espace des états. Le vecteur d'état va avoir un recouvrement non-nul avec d'autre vecteur d'état. On peut voir ça comme un enchevêtrement.

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

Où $\psi(t)$ est régie par l'équation de Shrödinger.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

Exemples

- Effet photoélectrique voir 1
- Diffusion par un potentiel

Equation de Shrödinger et opérateur d'évolution

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\varphi(t)\rangle = H(t) |\varphi(t)\rangle$$

$$|\varphi(t + dt)\rangle = \underbrace{\left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} dt H(t) dt \right)}_{\equiv U(dt) \text{opérateur d'évolution}} |\varphi(t)\rangle$$

$$U(t + dt) |\psi(0)\rangle = U(dt) |\psi(t)\rangle$$

$$U(t + dt) = U(dt)U(t)$$

$$U(t + dt) = \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} H(t) dt \right) U(t)$$

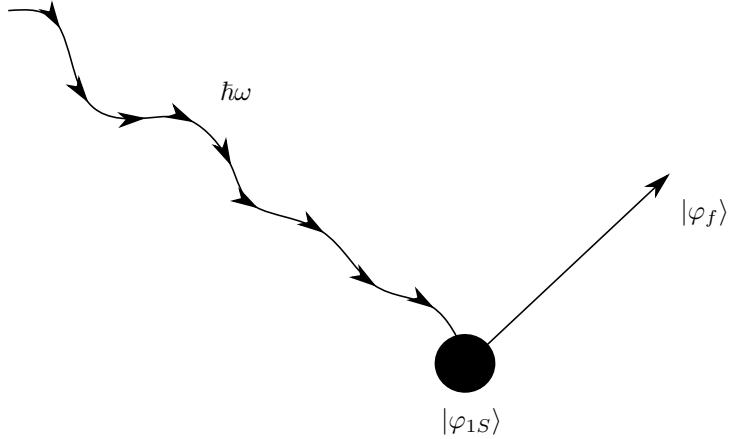


FIGURE 1 – Effet photoélectrique

$$\frac{U(t + dt) - U(t)}{dt} = \frac{dU}{dt} = -\frac{i}{\hbar} U(t)$$

$i\hbar \frac{dU}{dt} = H(t)U(t)$

$$U^\dagger(dt)U(dt) = \mathbb{1} \quad (\text{unitaire})$$

Représentation d'interaction

$$U_I(t) \equiv U_0^\dagger(t)U(t)$$

$$U_0(t) = e^{\frac{H_0 t}{\hbar}}$$

$$i\hbar \frac{dU_I}{dt} = i\hbar \frac{dU_0^+}{dt} U(t) + i\hbar U_u^+ \underbrace{\frac{dU}{dt}}_{H(t)U(t)}$$

=?????????????Résolution de merde

$$= -H_0 U_0^\dagger U(t) + U_0^+ (H_0 + W)$$

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}U_I}{\mathrm{d}t}=U_0^\dagger W(t)U(t)=U_0^\dagger W(t)U_0\cdots$$

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}U_I}{\mathrm{d}t}=\underbrace{U_0^\dagger(t)W(t)U_0(t)}_{W_I(t)}\;U_I(t)$$

$$\mathcal{P}_{i\rightarrow f}=\left|\langle\varphi_f|\underbrace{U(t)}_{U_0(t)U_I(t)}|\psi(0)\rangle\right|^2$$

$$U_0^\dagger U(t)\bigg|_{t=0} = \mathbb{1}$$

$$U_0^{(\dagger)}=e^{(\dagger)-\frac{H_2 t}{\hbar}}$$

$$\int \mathrm{d}U_I(t)=-\frac{1}{i\hbar}\int_0^t W_I(t')U_I(t')\mathrm{d}t'$$

$$U_I(t)=\mathbb{1}-\frac{i}{\hbar}\int_0^t W_i(t')U_I(t')\mathrm{d}t'$$

$$\text{Ordre }0:W_I=0$$

$$U_I^{(\dagger)}=\mathbb{1}$$

$$\text{Ordre }1:U_I^{(?)}(t)$$

$$U_I(T)=\underbrace{\mathbb{1}}_{U_I^{(0)}}-\underbrace{\frac{i}{\hbar bar}\int_0^t W_I(t)\mathrm{d}t'}_{U_I^{(1)}(t)}$$

$$\text{Ordre }2:$$

$$U_I(t)\mathbb{1}-\frac{i}{\hbar}\int_0^t W_I(t')\left[\mathbb{1}\frac{i}{\hbar}\int_0^{t''} W_I(t'')\mathrm{d}t''\right]\mathrm{d}t'$$

3

$$U_I(t) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t W_I(t') dt' + \underbrace{\frac{i^2}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t'} W_I(t') W_I(t'') dt' dt}_{U_I^2 \mathbb{1}(t)}$$

$$U_I^{(n)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t \cdots \int_0^{t_n} W_I(t_1) \cdots W_I(t_n) dt_1 \cdots dt_n$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f} &= |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= |\langle \varphi_f | U(t) | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= \left| \langle \varphi_f | U_0 \left(\mathbb{1} \sum_n U_I^{(n)} \right) |(t) \rangle \right|^2 \\ &= |\text{impossible de lire le reste, la qualité viens de baisser}| \end{aligned}$$

Ordre 1 :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \varphi_f | \int_0^t W_I(t) dt | \varphi_i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t U \right|^2 \end{aligned}$$

Fuck Teams, bitrate de 2 $\mu\text{b}/\text{s}$

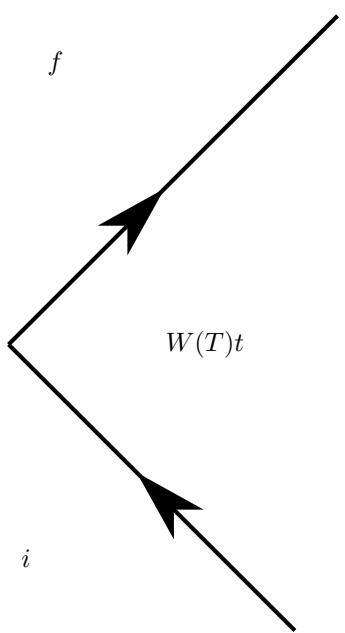


FIGURE 2 – Représentation schématique

Théorie des perturbations dépendante du temps (Suite)

$$U_I^{(n)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_0^t \cdots \int_0^{t_n-1} W_I(t_1) \cdots W_I(t_n) dt_1 \cdots dt_n$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f} &= \left| \langle \varphi_f | \sum_n^\infty U_I^{n+1}(t) | \varphi_i \rangle \right|^2 \\ &\approx \left| \langle \varphi_f | U_I^{(0)}(t) | \varphi_i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \varphi_f | \int_0^r e^{\frac{i}{\hbar} W(t_1)} e^{\frac{i}{\hbar} W(t_2)} \cdots e^{\frac{i}{\hbar} W(t_n)} | \varphi_i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \frac{\exp(i\omega t)}{\hbar} W_{f?} | \varphi_i \rangle dt \right|^2 \end{aligned}$$

Perturbations oscillantes (monochromatique)

$$W(t) = \frac{W}{2} e^{i\omega t} + \frac{W^*}{2} e^{-i\omega t}$$

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar} W_f(t_1)} W_{f?} dt_1 + \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar} W_f(t_2)} W_{f?} dt_2 + \cdots \right|^2$$

Théorie des perturbation dépendante du temps

$$H = H_0 + W(t)$$

$$W(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ W(t) & t \geq 0 \end{cases}$$

$$H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

$$p_{i \rightarrow f}(t) = |\langle |\varphi\rangle f |\psi(t)\rangle|^2 = \|\langle \varphi_f U_{I(t)} |\varphi_i\rangle\|^2$$

$$\frac{dU_I}{dt} = W_I(T)U_I$$

$$W_I(t) = U_o^\dagger w(t) U_0$$

$$U_I(t) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} U_I^{(n)}(t)$$

$$U_I^{(n)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n dt_n W_I(t_1) \cdots W_I(t_n)$$

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \left| \langle_f | \sum_n U_I^{(n)}(t) |\varphi_1\rangle \right|^2$$

Perturbation oscillantes :

$$W(t) = \frac{W}{2} e^{-i\omega t} + \frac{W^\dagger}{2} e^{i\omega t}$$

$$\partial \mathcal{P}(\mathbf{P}_I, t) = \int_{D_f} |\langle P, \Omega | \psi(t) \rangle|^2 p^2 d\Omega$$

On a au premier ordre

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} int_0^t W_I(t') \langle \psi(t') \rangle$$

On peut réécrire la probabilité comme

$$\partial P(\mathbf{p}_f, t) = \frac{1}{hbar^2} \int_{D_f} \left| \langle p, \Omega | \int_0^t e^{i(\omega_{fi} - \omega)t'} dt' \frac{W^\dagger}{2} |\varphi_i\rangle \right|^2 \rho(E) dE d\Omega$$

$$= 1 \frac{1}{4\hbar^2} \int_{Df} |\langle p, \Omega | E | \varphi_i \rangle|^2$$

$$\partial \mathcal{P}(\mathbf{p}_f, t) = \frac{\pi t}{2\hbar} \int_{Df} = |\langle p_f, \Omega_f | E | \varphi_i \rangle| \partial(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f d\Omega_f$$

$$= \frac{\pi t}{2\hbar} |\langle p_{f,\Omega_f} W | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega) d\Omega_f$$

Taux de transition :

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t \partial \Omega_f} = \frac{\pi t}{2\hbar} |\langle p_{f,\Omega_f} W | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)$$

Effet photoélectrique

$$H = \frac{(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2}{2m} + V(R) = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} \underbrace{\frac{q}{m} \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}}_{\approx 0} + \underbrace{\mathcal{O}(A^2)}_{\approx 0} + V(R)$$

Effet photoélectrique

Application de la règle d'or de Fermi !

$$\partial \mathcal{P}_{1S \rightarrow \mathbf{p}_f}(\mathbf{p}_f, t) = \frac{\pi t}{2\hbar} \int_{D_f} \rho(E_f) \|\langle \mathbf{p}_f | W | \varphi_{1S} \rangle\|^2 \partial(E_f - E_i - \hbar\omega) dE_f d\Omega$$

$$W = -\frac{q}{(c)m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}$$

$kr \sim ka_0 \ll 1 \rightarrow$ Approximation dipolaire

$$\langle \mathbf{p}_f | W | \varphi_{1S} \rangle = \int d\mathbf{r}^3 \frac{e^{i\mathbf{p}_f \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} | \varphi_{1S} \rangle$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} = xE_X + yE_y + ZE_z = rE_0 (\cos\theta \cos\theta_0 + \sin\theta \sin\theta_0 \cos(\varphi - \varphi_0))$$

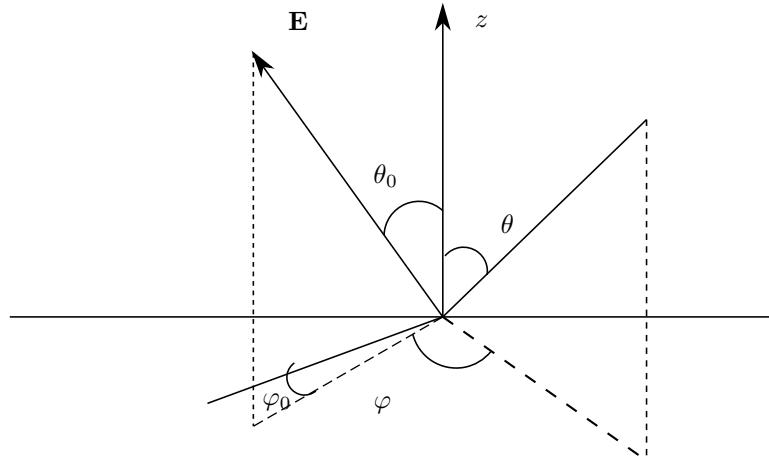


FIGURE 1 – Identification des vecteurs et angles

$$|\langle \mathbf{p}_f | W | \varphi_{1S} \rangle| = -\frac{12qE_0}{\hbar^{2/3}\pi(2a_0^{3/2})} \times \frac{15k_f a_0^5}{[1 + k_f^2 a_0^2]^3} \cos\theta_0$$

...

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t \partial \Omega_f} = \frac{256 a_0^3}{4\pi \hbar} \underbrace{\frac{E_0^2 q^2}{e^2}}_{E_0^2} \left(\frac{\omega}{\omega_0} - 1\right)^{3/2} \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^6 \cos^2 \theta_0}$$

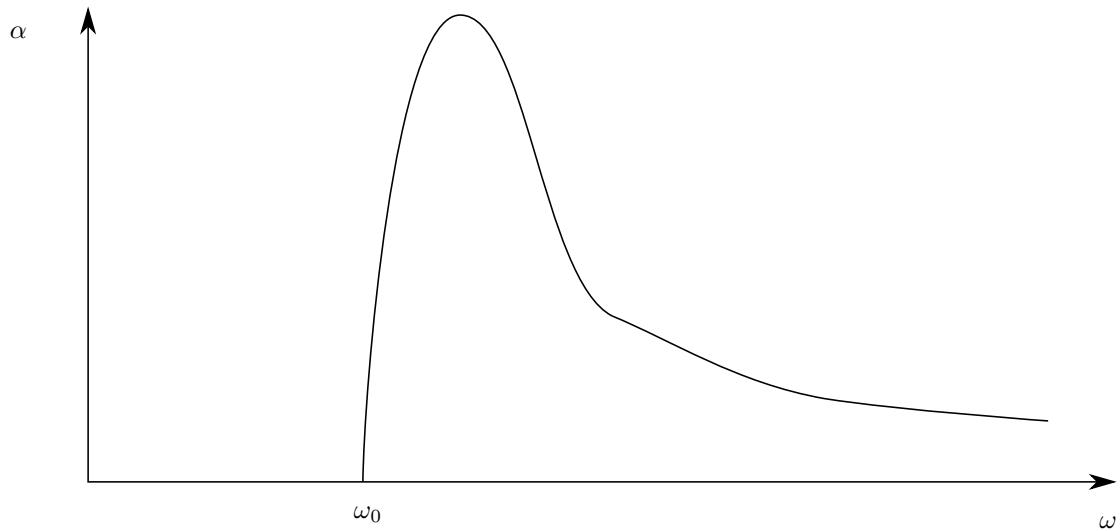


FIGURE 2 – Transition de l'effet photoélectrique

On remarque que l'expression est imaginaire pour $\omega < \omega_0$

Théorie de la diffusion (élastique)

$$dn \propto F_i d\Omega$$

$$dn = (\theta, \varphi) F_i d\Omega$$

$\sigma(\theta, \varphi)$: Section efficace de diffusion

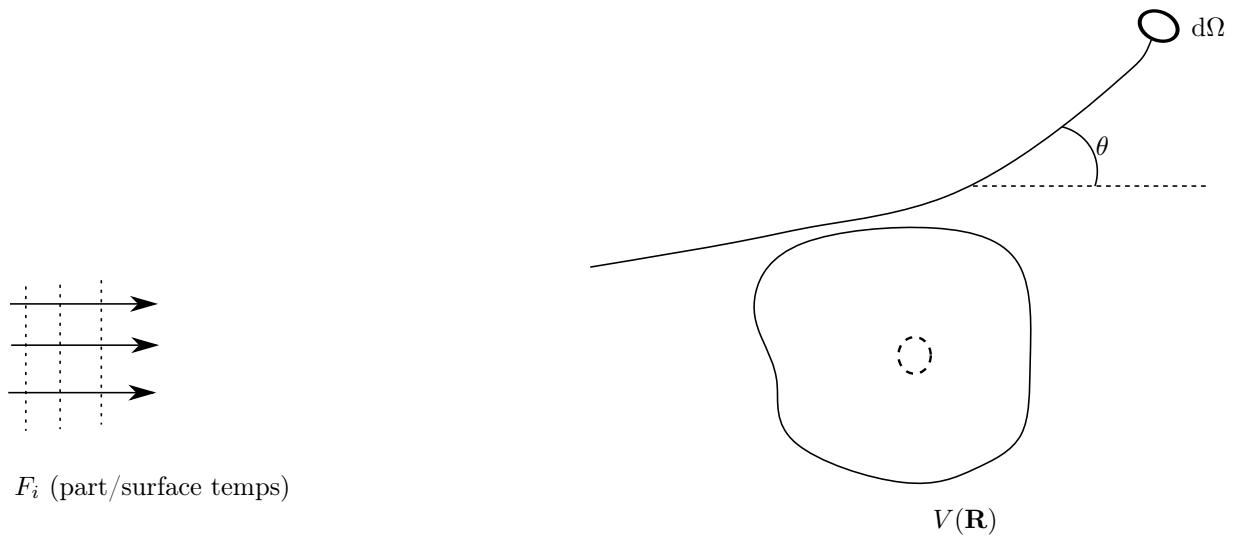


FIGURE 3 – Diffusion

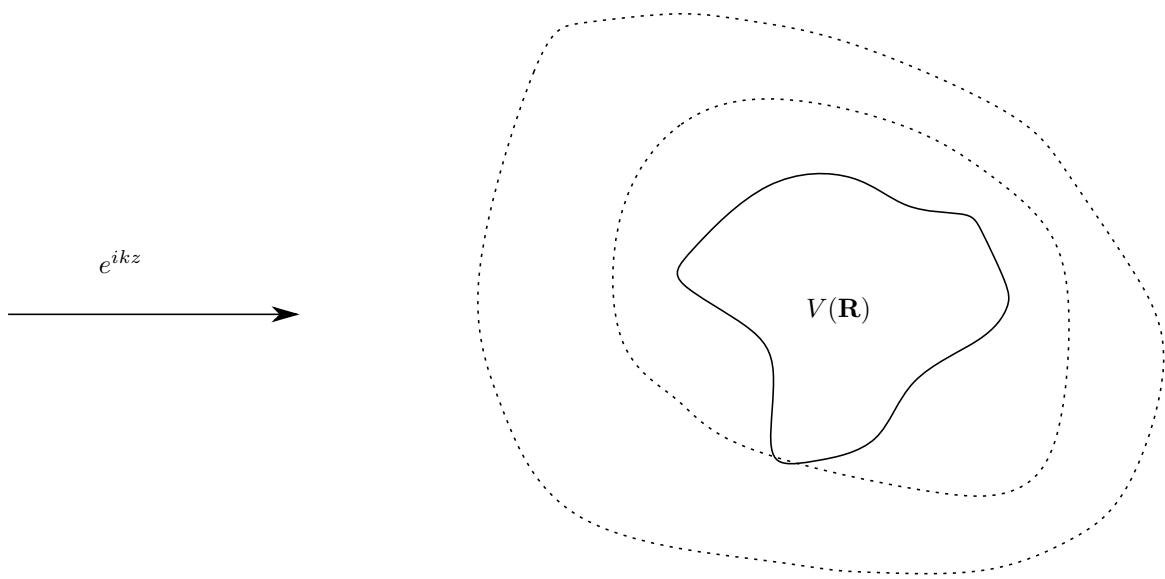
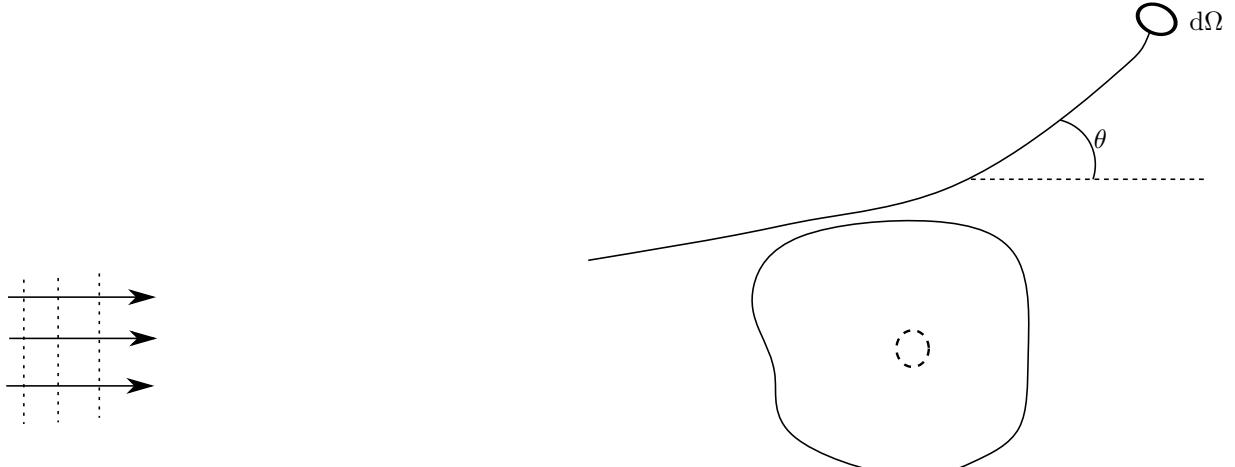


FIGURE 4 – Onde plane incidente

Diffusion élastique



Flux : F_i (#part/surface temps)

$$V(\mathbf{R})$$

FIGURE 1 – diffusion

$$dn = F_i d \underbrace{\sigma(\theta, \varphi)}_{\text{section efficasse}} d\Omega$$

Les unitées de la section efficasse sont

$$[\sigma] = \text{surface (ban} = 10^{-24} \text{cm}^2\text{)}$$

L'énergie est conservé

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_k$$

Argument physiques pour l'amplitude de diffusion

$$u_r \sim \left(e^{ikz} + f_l(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right)$$

$$\sigma(\theta, \varphi) \iff {}^?f_k(\theta, \varphi)$$

Courant de probabilité de incident (i) et diffusé (d)

$$\mathbf{J}_{i,d} = \frac{1}{\mu} \operatorname{Re} \left[\varphi_{i,d}^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \varphi_{i,d} \right]$$

$$|\mathbf{J}_i|=\frac{\left|A\right|^2 i \hbar k}{\mu}$$

$$\text{Si } \varphi = A e^{ikz}$$

$${\bf J}_d=\frac{i}{\mu}\frac{\left|A\right|^2}{2\mu}|f_k(\theta,\varphi)|^2\left[\frac{e^{-ikr}}{r}\frac{\hbar k i}{i}\frac{e^{ikr}}{r}-\cancel{\frac{e^{-ikr}}{r}\frac{\hbar bar}{i}\frac{e^{ikr}}{r^2}}+\text{c.c.}\right]\hat{r}$$

$$({\bf J}_d)_r=\frac{\left|A\right|^2\hbar k}{\mu}\frac{1}{r^2}\big|f_{k(\theta,\varphi)}\big|^2$$

$$\implies \mathrm{d}n=C\frac{\left|A\right|^2\hbar k}{\mu}\frac{1}{\gamma^2}|f_k|^2\gamma^2\mathrm{d}\Omega$$

$$\sigma(\theta\varphi) =$$

$$f_k(\theta,\varphi)\rightarrow\begin{cases}\text{Th\'eorie des perturbations}\rightarrow\text{approximation (r\^egle d'or de Fermi) de Born}\\ \text{d\'ephassages (ondes partielles)}\end{cases}$$

$$\textbf{Th\'eorie des perturbation (Approximation de Born)}$$

$$\left\| \mathbf{P}_i\right\| =\left\| \mathbf{P}_f\right\| \quad\text{\'Elastique}$$

$$\begin{aligned}\partial\mathcal{P}_{i\rightarrow f}&=\int_{DF}\mathrm{d}^3P_F|\langle\mathbf{P}_i|\psi(t)\rangle|^2\\\mathcal{P}_{i\rightarrow f}(t)&=\underbrace{\int_{Df}P_f^2\mathrm{d}P_f\mathrm{d}\Omega\,|\langle\mathbf{P}_f|Psi(t)\rangle|^2}_{\int\rho(E_F)\mathrm{d}E_f\mathrm{d}\Omega}\end{aligned}$$

$$\boxed{\rho(E_f)\mathrm{d}E_f\mathrm{d}\Omega}$$

$$\partial\mathcal{P}_{i\rightarrow f}\approx\int_{Df}\rho(E_f)\mathrm{d}E_f\mathrm{d}\Omega\times\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^te^{i\omega_{fi}t'}W_{fi}(t')\mathrm{d}t'\right|^2$$

$$W(t)=\frac{W}{2}e^{i\omega t}+\frac{W^\dagger}{2}e^{-i\omega t}$$

$$\left|\left\langle P_f\right|\psi(t)\rangle\right|^2=\frac{\left|\left\langle \mathbf{P}_f\right|W\left|\mathbf{P}_i\right\rangle \right|^2}{4\hbar^2}\Bigg|e^{i\left(\omega_{fi}-\omega\right)\frac{t}{2}}\frac{\partial m\left(\omega_{fi}-\omega\right)\frac{t}{2}}{\left(\omega_{fi}-\omega\right)/2}+e^{i\left(\omega_{fi}+\omega\right)\frac{t}{2}}\frac{\partial m\left(\omega_{fi}+\omega\right)\frac{t}{2}}{\left(\omega_{fi}+\omega\right)/2}\Bigg|^2$$

$$2\\$$

$$=\frac{\left\langle \mathbf{P}_f\right| W\left|\mathbf{P_i}\right\rangle}{\hbar^2} \frac{\partial m^2\omega_{fi}\frac{t}{2}}{\left(\omega_f i\right)^2/2^2}$$

$$\ldots??????$$

$$\left\langle \mathbf{P}_{\mathbf{f}}\right| V(\mathbf{R})\left|\mathbf{P_i}\right\rangle =\int\left\langle \mathbf{P}_f\right|\mathbf{r}\rangle\left\langle \mathbf{r}\right|V(\mathbf{r})\left|\mathbf{P}_i\right\rangle \mathrm{d}^3r=\int\frac{e^{i\mathbf{P}_f\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}V(\mathbf{r})\frac{e^{i\mathbf{P}_i\cdot\mathbf{R}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{2/3}}\mathrm{d}^3r$$

$$\int \frac{e^{-i\frac{P_f-P_i}{\hbar}\cdot \mathbf{r}}}{\left(2\pi\hbar\right)^3}V(\mathbf{r})\mathrm{d}^3r=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathrm{d}^3re^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}V(\mathbf{r})\quad\text{Tansform\'e de fourier du potentiel}$$

$$\frac{\mathbf{P}_f-\mathbf{P}_i}{\hbar}=\mathbf{K_f}-\mathbf{K}_i\equiv\mathbf{q}$$

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{\#\text{??diffus\'ees/temps}\partial\Omega}{\#\text{?? incidents/temps}??}$$

$$\mathbf{J}_i = \frac{1}{\mu (2\pi\hbar)^3} \hbar k \hat{z} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\frac{\sqrt{2}}{\mu}}_{\frac{\sqrt{2}\sqrt{E}}{\sqrt{\mu}}} \hat{z}$$

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{P}_{i\rightarrow f}(t)}{\partial t\partial\Omega}/|\mathbf{J}_i|=\sigma(\theta\varphi)=\frac{\mu^2}{(2\pi)^2\hbar^4}\left|\int\mathrm{d}^3re^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}V(\mathbf{r})\right|^2}$$

$${\bf q}^2 = \cdots 4 K^2 \sin^2 {\theta \over 2}$$

$$\text{Diffusion nucléons-nucléons (pos de Yukawa)}$$

$$\text{ si } \sigma(\theta\varphi) = \|f_k(\theta,\varphi)\|^2$$

$$\langle allo|meme\rangle$$

$$3\\$$

Diffusion élastique

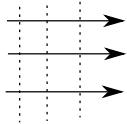


FIGURE 1 –

$$dn = F_i(\theta, \varphi) d\Omega$$

$$u_{\mathbf{k}}(r) \sim \left(e^{ikz} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right)$$

$$f_k(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2$$

Première approche : Approximation de Born

$$f_k(\theta, \varphi) = \frac{\mu^2}{(2\pi)^2 \hbar^4} \left| \int dr^3 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} v(\mathbf{r}) \right|^2$$

Deuxième approche : Méthode des déphasages ou d'ondes partielles

Pour des $V(\mathbf{r})$ central ($V(\mathbf{r})V(r)$) on a que la base $\{H, \mathbf{L}^2, L_z\}$ forme un E.C.O.C

tandis que $\{\varphi_{k,l,m}\}$ forme une base de fonctions propres (ondes partielles)

$$\varphi_{k,l,m} = R_{kl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

En principe on devrait décomposer sur trois indices mais on n'élève k parce que c'est élastique et m je sais plus pourquoi.

$$v_k(\mathbf{r}) = \sum_{\ell} C_{k,\ell} \varphi_{klm}(\mathbf{r})$$

Loin du potentiel $\varphi_{klm} \rightarrow \varphi_{klm}^{(0)}$: Ondes sphérique libres.

Ces dernières fonctions d'ondes ($\varphi_{klm}^{(0)}$ sont des fonction propres de $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$

$$H_0 \left| \varphi_{klm}^{(0)} \right\rangle = E_k \left| \varphi_{klm}^{(0)} \right\rangle$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

$$\langle \mathbf{r} | H_0 \left| \varphi_{klm}^{(0)} \right\rangle = E_k \langle \mathbf{r} | \varphi_{klm}^{(0)} \rangle$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \varphi_{klm}^{(0)} = E_k \varphi_{klm}^{(0)}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] \varphi_{klm}^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \varphi_{klm}^{(0)}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) \right] R_{kl}^{(0)}(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} R_{kl}^{(0)}$$

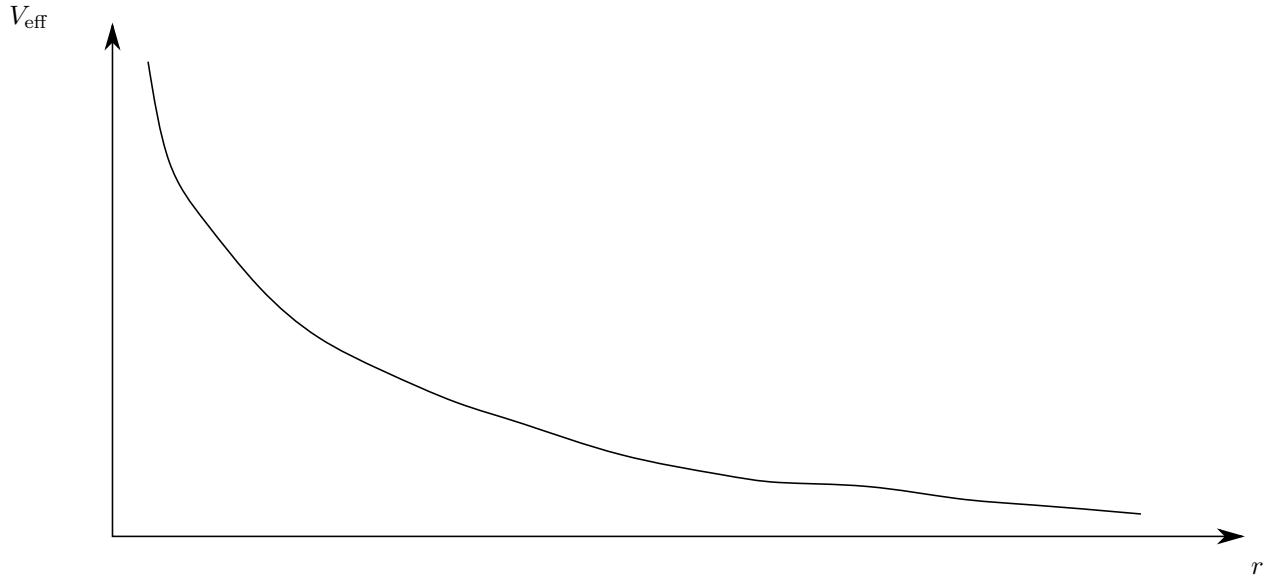


FIGURE 2 – Potentiel effectif

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u_{kl}^{(0)}}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2^2} l(l+1) u_{kl}^{(0)}$$

Lorsqu'on fait tendre le rayon vers l'infini, on trouve

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u_{kl}^{(0)}}{\partial r^2} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} u_{kl}^{(0)}$$

Les solution de cette équation différentielle sont bel est bien des ondes sphériques !

Dans le cas $r \rightarrow 0$

$$u_{kl}^{(0)}(r) \sim r^s$$

$$s(s-1) = l(l+1)$$

$$s_1 = l+1 \implies r^{l+1}$$

$$s_1 = -l \implies r^{-l}$$

$$r^2 \frac{d^2 R_{kl}^{(0)}}{dr^2} + 2r \frac{dR_{kl}^{(0)}}{dr} + k^2 r^2 R_{kl}^{(0)} - l(l+1) R_{kl}^{(0)} = 0$$

C'est une équation à point régulier singulier ! Il est pertinent de faire un changement de variable.

$$\rho^2 \frac{dR_{kl}(\rho)}{d\rho} + 2\rho \frac{dR_{kl}^{(0)}}{d\rho} + \rho^2 R_{kl}^{(0)} - l(l+1) R_{kl}^{(0)} = 0$$

Diffusion

$$dn = F_i(\theta, \varphi)d\Omega$$

$\varphi_{klm}^{(0)}$ fonctions propres en absence de V $\{H_0, \mathbf{L}^2, L_z\}$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \varphi^{(0)} = E_k \varphi^{(0)}$$

On le récrit en coordonnées sphériques :

...

On fait le changement de variable $\rho = kr$

On obtiens équation de Bessel sphérique, $\rho = 0$ est un point régulier singulier.

On trouve un équation indicelle.

$$R_{kl}^{(0)}(kr) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} J_l(Kr)$$

$$\varphi_{klm}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} J_{l(kr)} Y_l^m$$

les $\varphi_{klm}^{(0)}$ sont orthonormées

$$J_l(kr) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right)$$

$$\varphi_{klm}^{(0)}(r \rightarrow \infty, \theta, \varphi) \rightarrow \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)$$

Le sin est une somme d'exponentielle

...

Exemple : Sphère dure

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} \infty & |r| \leq r_0 \\ 0 & |r| > r_0 \end{cases}$$

Dans la limite des ??????????????

$$kr_0 \ll 1$$

Parenthèse sur une formule

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = b\hbar k$$

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$ka \geq \sqrt{k(l+1)}$$

La seule valeur qui va être pertinente à la diffusion est $l = 0$, les autres sont négligeables