

## ‘Opérateur vectoriels

$\vec{v}$  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

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

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

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

On réécrit les  $\alpha$ 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 perturbation

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  $w = \lambda \bar{w} \quad \lambda \ll 1$

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 :

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

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

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

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

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

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

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

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