

# Charge 1

Jean-Baptiste Bertrand

19 janvier 2022

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

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

Preuve :

$$\begin{array}{l} \sigma_i^2 = 1 \\ \sigma_i \sigma_j = -\sigma_j \sigma_i \\ \sigma_1 \sigma_2 = i \sigma_3 \end{array}$$

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

... Pas le temps de retranscrire

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

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

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

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

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

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

## 1 Spineurs et mesures

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

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

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

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

# Épisode 0

Jean-Baptiste Bertrand

11 janvier 2022

## 1 Spin de l'électron : 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 levée des dégénérescence 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 sep 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 levée 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 rerésentations

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

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

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

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 :

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

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

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

Produit interieur

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

Élément de matrice

$$\langle \Psi | \mathbb{K} A \mathbb{K} | \Phi \rangle = \sum_{\epsilon, \epsilon'} \int d^3 r d^3 r' \underbrace{\langle \psi | \vec{r}', \epsilon' \rangle}_{\psi_{\epsilon}^*(\vec{r}')} \underbrace{\langle \vec{r}', \epsilon' | A | \vec{r}, \epsilon \rangle}_{A_{\epsilon' \epsilon}(\vec{r}', \vec{r})} \underbrace{\langle \vec{r}, \epsilon | \psi \rangle}_{\psi_{\epsilon}(\vec{r})} = \int d^3 r d^3 r' [\psi^*][\mathbb{K} A][\phi]$$

$$L_z \rightarrow_{|\vec{r}\rangle} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \rightarrow_{\mathcal{E}_{\vec{r}} \otimes \mathcal{E}_{\epsilon}} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \phi} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix}$$

Mesure

La quatrième postula reste valable :

$|\psi\rangle$  : vecteur d'état

$$\mathcal{P}(\underbrace{a_n}_{\text{val dicrete d'un obs}}) = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2$$

$$d\mathcal{P}(\underbrace{\alpha}_{\text{val continue d'un obs}}) = |\langle \omega_{\alpha} | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \varphi_n^i | \psi \rangle|^2$$

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

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

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

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

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

# Épisode 3

Jean-Baptiste Bertrand

19 janvier 2022

Projection sur n,l,m

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 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

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

$L_z(m)$  et  $S_z(\epsilon)$  ne sont plus des bons nombre 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 utilisé est la composition de deux spin.

# Épisode 4

Jean-Baptiste Bertrand

28 janvier 2022

## Composition du moment cinétique

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

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

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

$$\mathbf{S}_1^2 |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$$

$$\mathbf{S}_{1z} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = \frac{\epsilon_1}{2} \hbar |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$$

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

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

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

Cela induit nécessairement une nouvelle base

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

$$|S, M\rangle = \mathcal{K} |S, M\rangle$$

$$|SM\rangle = \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle \langle \epsilon_1, \epsilon_2 | S, M \rangle$$

Les coefficients de cette expression sont appelées Clebsch-Gordan



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

$$S_z |S, M\rangle = M\hbar |SM\rangle$$

$$\boxed{S \geq M \geq -S}$$

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

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

$m \setminus S$	1 (triplet)	0 (singulet)
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

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

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

$$\text{ECOC : } \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z}$$

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

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

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

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

$$\boxed{-J \leq M \leq J}$$

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 précédement

$$\boxed{M = m_1 + m_2}$$

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

$M \backslash J$	$J_1 + J_2$	$J_1 + J_2 - 1$
$M_{\max} = J_1 + J_2$	$ 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$	

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

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

$J_{1-} + J_{2-}$  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  $\mathbf{j}_2$  deux moments cinétiques alors les valeurs propres à  $J^2$  et  $J_z$  sont telles que

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

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

vecteurs 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 orbital et d'un spin

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}; \quad \mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$$

$$L^2 |l, m_2\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, s, m_1, m_2\rangle$$

$$S^2 |l, s, m_1, m_2\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{1}{2} \dots |l, s, m_1, m_2\rangle$$

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

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

TABLE 1 – tableau des vecteurs propres

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

## 3 Opérateurs 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

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

# 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

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

$$[J_x, V_x] = 0$$

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

$$[J_z, V_z] = 0$$

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

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

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

---

# 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 colone !

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(On a utilisé la normalisation comme 3eme équation)

## ‘Opérateur 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

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

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

# Théorie des perturbation ( ? )

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

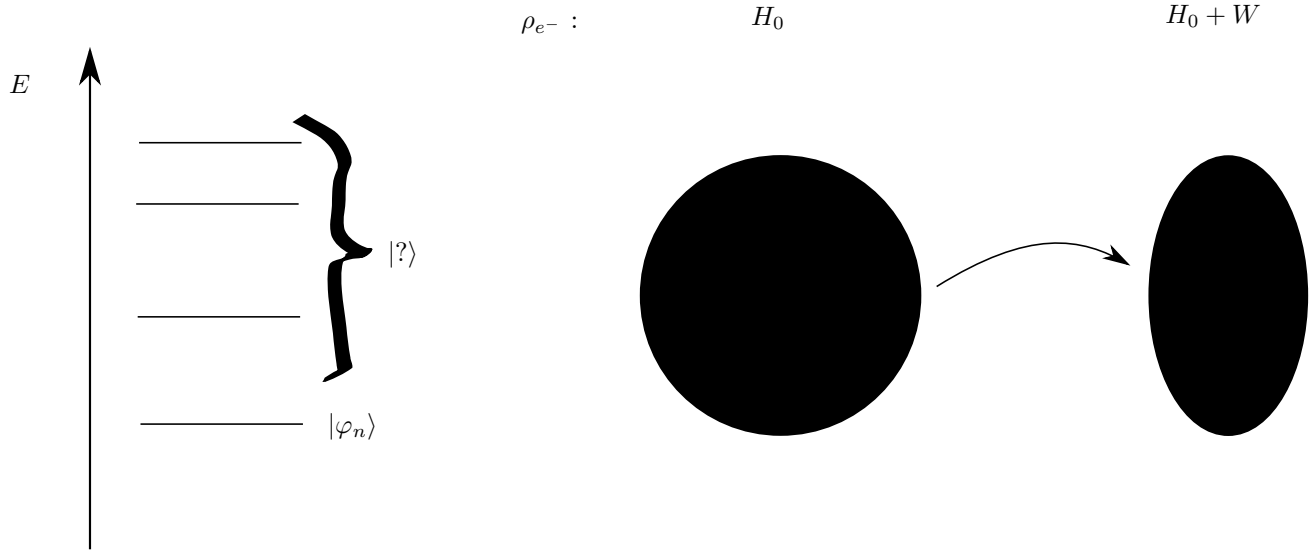


FIGURE 1 – spectre énergétique

## Cas dégénéré

On pose :

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

On fait un changement de base pour utiliser les ket  $\alpha$  au lieu d'utiliser les ket  $i$

$$H_0 |\varphi_{n,\alpha}\rangle = E_n^0 |\varphi_{n,\alpha}\rangle$$

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

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

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

C'est essentiellement un produit matriciel

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

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 :

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

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

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

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

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

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

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

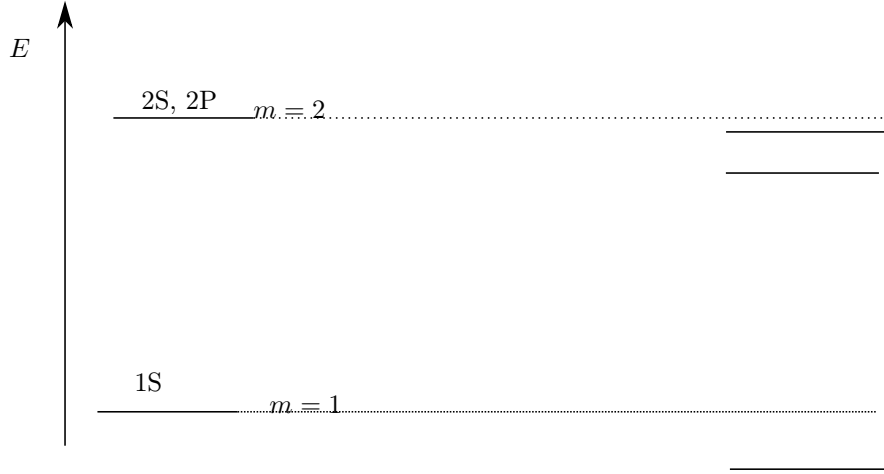


FIGURE 2 – spectre de l'atome d'hydrogene

Niveau 1s

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

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

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

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

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

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

(On obtien le résultat après avoir intergrés sur  $V$ )

Donc :

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

Niveau n=2

$$\begin{aligned} 2s &: |2, 0, 0, \pm\rangle, \quad g = 2 \\ 2p &: |1, 2, (\pm 1, 0), \pm\rangle, \quad g = 6 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$(W_{SF})_{\mathbb{Z}^p} = \begin{matrix} & \begin{matrix} l=0 & l=1 \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 2 \times 2 & 0 \\ 0 & 6 \times 6 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

FIGURE 3 – matrice de Wsf

$H_{sf}$  ?

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

Atome H :

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

Théorie des perturbations stationnaires

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

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

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

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

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

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

On a que

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

$W_{mv}$  est donc un opérateur scalaire

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

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

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

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

$\alpha$  est un esemble 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  $\alpha$ , 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 fundamental.

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

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

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

## Exemple : oscillateur harmonique 1D

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

les énergies sont donnnes 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

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

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

...

$$\langle H \rangle_E (\alpha) = \frac{\hbar^2}{2^{3/2}} \sqrt{\pi} \sqrt{\alpha} + \frac{K}{4 \cdot 2^{3/2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}}$$

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

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

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

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