NOTES DE COURS

PHYSIQUE STATISTIQUE AVANCÉE

PHQ6003

par

Dimitri Bonanni-Surprenant

Remis à

Maxime Charlebois

Université du Québec
à Trois-Rivières

Université du Québec à Trois-Rivière
Faculté des Sciences
Département de Physique
?today?

Table des matières

1 Magnétisme

La magnétostatique débute avec la loi de Biot-Savard:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||^3} \, \mathrm{d}^3 r' \,. \tag{1}$$

Ce sera notre point de départ pour expliquer les phénomènes magnétiques classiquement pour commencer. Notre but est de justifier l'Hamiltonien de Pauli, pour ce faire, nous aurons besoin de justifier l'équation de Dirac. On peut calculer que

$$\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||^3} = -\nabla\left(\frac{1}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||}\right). \tag{2}$$

Nous allons utiliser la notation que ∇ représente la dérivée par rapport au vecteur $\mathbf{r}$, nous pourrions aussi utiliser la notation $\nabla_{\mathbf{r}}$. Lorsque nous voulons utiliser la dérivée par rapport au vecteur $\mathbf{r}'$, nous utilisons ∇'.

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \nabla \times \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||} \, \mathrm{d}^3 r' \,. \tag{3}$$

On obtient cette équation grâce aux propriétés du gradient:

$$\nabla \times (f\mathbf{J}) = \nabla f \times \mathbf{J} + f \nabla \times \mathbf{J}, \tag{4}$$

en prenant $f = \frac{1}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||}$.

$$\nabla \times (f\mathbf{J}) = \nabla\left(\frac{1}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||}\right) \times \mathbf{J} + \frac{1}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||} \nabla \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') \tag{5}$$

Le rotationnel d'une quantité ne dépendant pas explicitement de $\mathbf{r}$ est le vecteur nul. On voit donc émerger le potentiel vecteur:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \tag{6}$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{||\mathbf{r} - \mathbf{r}'||} \, \mathrm{d}^3 r' \,. \tag{7}$$

Lorsqu'on parle de potentiel vecteur, il est important de bien comprendre la notion de choix de jauge. On peut se faire une image de ce que le choix de jauge est en pensant au choix du zéro de l'énergie potentielle. Le potentiel vecteur est lié à la densité de courant pondérée par la distance.

1.1 Unités CGS

Les unités CGS sont définies avec le centimètre, le gramme et la seconde comme unités de base, ce qui est différent de SI où l'on utilise le mètre, le kilogramme et la seconde. Les équations de Maxwell en SI sont

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{8}$$
$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{9}$$
$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{J} \right) \tag{10}$$
$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \tag{11}$$

En CGS, elles s'écrivent plustot

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{12}$$
$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho \tag{13}$$
$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi \mathbf{J} \right) \tag{14}$$
$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{15}$$

1.2 Expension multipolaire

On peut faire l'expension de

$$\frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} = \frac{1}{\|r\|} + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{\|\mathbf{r}\|^3} + \cdots \tag{16}$$

où cette expression est une bonne approximation pour $\|\mathbf{r}'\| \ll \|\mathbf{r}\|$. On peut réécrire le potentiel vecteur

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \frac{1}{\|r\|} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}') \, \mathrm{d}^3 r + \frac{1}{c} \frac{1}{\|r\|^3} \int (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') \, \mathrm{d}^3 r' + \cdots \tag{17}$$

On définit donc

$$\mathbf{A}_{\text{dip.}} = -\frac{1}{c} \frac{1}{\|r\|^3} \sum_i \hat{n}_i \frac{1}{2} \left[\mathbf{r} \times \int (\mathbf{r}' \times \mathbf{J}) \, \mathrm{d}^3 r' \right]_i \tag{18}$$
$$\mathbf{M}(\mathbf{r} = \frac{1}{2c} \mathbf{r} \times \mathbf{J}(\mathbf{r}), \tag{19}$$

où **M** est la densité de moment magnétique dipolaire.

$$\mathbf{A}_{\text{dip.}} = -\frac{1}{\|\mathbf{r}\|^3} \mathbf{r} \times \int \mathbf{M}(\mathbf{r}') \, \mathrm{d}^3 r' \tag{20}$$
$$= -\frac{\hat{r} \times \mathbf{m}}{r^2}, \tag{21}$$

où **m** est le moment magnétique dipolaire. On peut écrire le champ magnétique lié au potentiel vecteur dipolaire que nous avons écrit

$$\begin{aligned}\mathbf{B}_{\text{dip.}}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \mathbf{A}_{\text{dip.}}(\mathbf{r}) && (22)\\ &= \frac{3\hat{r}(\hat{r}\cdot\mathbf{m})-\mathbf{m}}{\|r\|^3} && (23)\end{aligned}$$

Soit prenons le rotationnel du potentiel vecteur et utilisons l'identité de Jacobi

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{A}_{\text{dip.}} &= -\nabla \times \left(\frac{\hat{r}\times\mathbf{m}}{r^2}\right) && (24)\\ &= -\left(\mathbf{m}\times\left(\nabla\times\frac{\hat{r}}{r^2}\right)-\hat{r}\times\left(\nabla\times\frac{\mathbf{m}}{r^2}\right)\right). && (25)\end{aligned}$$

Or, $\frac{\hat{r}}{r^2}$ est irrotationnel, donc

$$\nabla \times \mathbf{A}_{\text{dip.}} = \hat{r}\times\left(\nabla\times\frac{\mathbf{m}}{r^2}\right) \tag{26}$$

:(
qui est une propriété à démontrer pour le prochain cours. On peut considérer le solide comme un ensemble de petites boucles de courant, ce qui ferait émerger le magnétisme

$$\begin{aligned}\mathbf{m} &= \frac{I}{2c}\int \mathbf{r}\times \mathrm{d}\boldsymbol{\ell} && (27)\\ \mathbf{J}(\mathbf{r}) &= \sum_i q_i\mathbf{v}_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i && (28)\\ \mathbf{m} &= \sum_i \gamma_i\mathbf{L}_i && (29)\\ \gamma_i &= \frac{q_i}{2M_i r}, && (30)\end{aligned}$$

qui est l'image classique du magnétisme microscopique.

1.3 Force de Lorentz

La force de Lorentz est

$$\mathbf{F} = q\left(\mathbf{E}+\frac{1}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B}\right). \tag{31}$$

On peut aussi exprimer le lagrangien non-relativiste

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2}mv^2 - V \tag{32}$$
$$V = q\phi(\mathbf{r}) - \frac{q}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t), \tag{33}$$

où $\phi(\mathbf{r})$ est le potentiel électrostatique tel que $\mathbf{E} = -\nabla\phi$. On peut montrer que les équations différentielles sont équivalentes en utilisant les équations d'Euler-Lagrange.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{q}_i}\right) - \frac{\partial\mathscr{L}}{\partial q} = 0 \tag{34}$$
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(m\mathbf{v} - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\right) - q\nabla\phi(\mathbf{r}) + \frac{q}{c}\nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t)) = 0 \tag{35}$$
$$m\ddot{\mathbf{r}} - \frac{q}{c}\frac{\mathrm{d}\mathbf{A}(\mathbf{r},t)}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = -q\mathbf{E} - \frac{q}{c}\nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}) \tag{36}$$
$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{v}(\nabla\cdot\mathbf{A}) \tag{37}$$
$$m\ddot{\mathbf{r}} = -q\mathbf{E} - \frac{q}{c}(\nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}) - \mathbf{v}(\nabla\cdot\mathbf{A})) \tag{38}$$

Qui dit écrire un lagrangien, on peut maintenant travailler sur un Hamiltonien. Commençons par définir le moment canonique

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A} \tag{39}$$
$$\mathscr{H} = \mathbf{p}\cdot\mathbf{v} - \mathscr{L} \tag{40}$$
$$\mathbf{v} = \frac{1}{m}\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \tag{41}$$
$$\mathscr{H} = \frac{1}{m}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}) - \left(\frac{1}{2}\frac{m}{m^2}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 - q\phi + \frac{q}{c}(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A})\cdot\mathbf{A}\right) \tag{42}$$
$$= \frac{\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2}{2m} + q\phi \tag{43}$$
$$= \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{2mc}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 + q\phi, \tag{44}$$

ce qui représente l'électrodynamique classique. Avec un chamo magnétique constant, on peut utiliser la jauge symétrique

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r}\times\mathbf{B}. \tag{45}$$

On se justifie par

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{2}\nabla \times (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) \tag{46}$$
$$= \frac{1}{2}((\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{B} + \mathbf{r}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{r})) \tag{47}$$
$$= \frac{1}{2}(\mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{B} + 0 - 3\mathbf{B}) \tag{48}$$
$$= \mathbf{B} + \frac{1}{2}(\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{B}, \tag{49}$$

ce qui représente effectivement un champ magnétique constant. Continuons le développement du hamiltonien

$$\mathcal{H}_{\text{class.}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{q}{2mc}\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 + q\phi \tag{50}$$
$$= \frac{p^2}{2m} - \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 + q\phi, \tag{51}$$

où l'on voit apparaître le terme de Zeeman et le terme diamagnétique.

1.4 Densité de courant lié

Dans un solide, une boucle de courant présente une densité de moment magnétique

$$\mathbf{J}_M = c\nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}) \tag{52}$$
$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) + \mathbf{J}_M(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3 r\right) \tag{53}$$
$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{J} \tag{54}$$
$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}(\mathbf{r}), \tag{55}$$

en réponse linéaire, nous avons que

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \tag{56}$$

Ceci est une approximation, en général, la réponse pourrait ne pas être linéaire.

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}(1 + 4\pi\chi_m) \tag{57}$$
$$= \mu\mathbf{H} \tag{58}$$

Les différents régimes possible de μ sont le diamagnétisme, soit $\mu < 1$, le paramagnétisme $\mu \geq 1$ et le ferromagnétisme $\mu \gg 1$.

1.5 Théorème de Bohr Van-Leuven

Posons un petit dipole magnétique. On cherche sa fonction de partition

$$Z_i = \int\int \frac{\mathrm{d}^3 r_i\,\mathrm{d}^3 p_i}{h^3} e^{-\beta\mathscr{H}} \tag{59}$$

$$= \int\int \frac{\mathrm{d}^3 r_i\,\mathrm{d}^3 p_i}{h^3} e^{-\beta(\mathbf{p}-\frac{q}{c}\mathbf{A})^2/2m}. \tag{60}$$

On peut se rendre compte qu'en effectuant le changement de variable $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$, l'intégrale devient la même que pour le cas sans champ magnétique. Il est donc impossible d'avoir des effets magnétiques statistique en utilisant seulement la physique classique.

$$\langle \mathbf{m_i} \rangle = \int\int \frac{\mathrm{d}^3 r_i\,\mathrm{d}^3 p_i'}{h^3} e^{-\beta(\mathbf{p}')^2/2m} = 0. \tag{61}$$

Comme il s'agit d'une fonction paire.

1.6 Équation de Dirac

Partons de l'hamiltonien, maintenant quantique

$$\mathscr{H} = \frac{p^2}{2m} - \gamma(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 \tag{62}$$

$$= \frac{p^2}{2m} - \gamma\mathbf{L}\cdot\mathbf{H} + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 \tag{63}$$

L'équation de Schrödinger n'est pas invariante de Lorentz. Ceci est un problème pour la relativité. Il faut donc modifier l'Hamiltonien de sorte à obtenir l'équation de Dirac

$$E_{\text{class.}} = \frac{P^2}{2m} \tag{64}$$

$$E_{\text{rel.}} = P^2c^2 + m^2c^4 \tag{65}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \mathscr{H}|\psi(t)\rangle \tag{66}$$

On peut donc postuler

$$\mathscr{H} = c\vec{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta mc^2 \tag{67}$$

$$\mathscr{H}^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \tag{68}$$

$$= c^2(\vec{\alpha}\cdot\mathbf{p})^2\beta^2m^2c^4 + c\vec{\alpha}\cdot\mathbf{p}\beta mc^2 + \beta mc^2\vec{\alpha}\cdot\mathbf{p} \tag{69}$$

Calculons le produit scalaire $\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p}$

$$\begin{aligned}
\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} &= (\alpha_i p_i)^2 && (70)\\
&= \alpha_i p_i \alpha_j p_j && (71)\\
&= \alpha_i^2 p_i^2 + \sum_{i \neq j} \{\alpha_i, \alpha_j\} p_i p_j && (72)
\end{aligned}$$

On doit poser $\{\alpha_i, \alpha_i\} = 0$, ce qui implique que les symboles α_i anti-commutent. On peut donc continuer

$$\begin{aligned}
mc^2 \{\alpha_i, \beta\} p_i &= 0 && (73)\\
\Rightarrow \ \{\alpha_i, \beta\} &= 0. && (74)
\end{aligned}$$

On peut trouver des matrices qui respectent ces conditions. Les matrices de Dirac sont

$$\begin{aligned}
\beta &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} && (75)\\
\vec{\alpha} &= \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} && (76)
\end{aligned}$$

l'équation de Schrödinger se transforme donc en

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle &= \left(c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2\right) |\psi\rangle && (77)\\
E\psi(\mathbf{r}) &= \left(c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2\right) \psi(\mathbf{r}) && (78)\\
\psi(\mathbf{r}) &= \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} && (79)\\
E \begin{pmatrix} \chi \\ \phi \end{pmatrix} &= \left(\begin{pmatrix} 0 & c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} mc^2 & 0 \\ 0 & -mc^2 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \chi \\ \phi \end{pmatrix} && (80)\\
\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ -c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi \\ \phi \end{pmatrix} && (81)
\end{aligned}$$

Lorsqu'on utilise le couplage minimal, il faut faire la substitution $\mathbf{p} \to \vec{\pi} = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$. On souhaite retrouver l'équation de Schrödinger.

$$\begin{aligned}
(E - mc^2)\chi - c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\phi &= 0 && (82)\\
(-c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})\chi + (E + mc^2)\phi &= 0 && (83)\\
\Rightarrow \ \phi &= \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{E_s + 2mc^2} \chi && (84)
\end{aligned}$$

Où $E_s = E - mc^2$. Dans la limite non-relativiste, $E_s \sim 0$, donc

$$\begin{aligned}
\phi &\simeq \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc^2} \chi && (85)\\
E_s \chi - c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} \left(\frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc^2} \chi \right) &= 0 && (86)\\
E_s \chi &= \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m} \chi && (87)
\end{aligned}$$

qui est une équation à la Schrödinger.

$$\vec{\pi} = \mathbf{p} \tag{88}$$
$$(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{A})(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{B}) = \mathbf{A}\cdot\mathbf{B} + i(\mathbf{A}\times\mathbf{B})\cdot\vec{\sigma} \tag{89}$$
$$(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p})^2 = p^2 \tag{90}$$

On ajoute maintenant un potentiel

$$\mathscr{H} = c\vec{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta mc^2 + V(\mathbf{r}) \tag{91}$$
$$\mathscr{H} = \begin{pmatrix} E - V - mc^2 & -c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p} \\ -c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p} & E - V + mc^2 \end{pmatrix} \tag{92}$$
$$-c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}\chi + \left(E - V + mc^2\right)\phi = 0 \tag{93}$$
$$\phi = \frac{1}{E_s - V + 2mc^2} c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}\chi \tag{94}$$

La limite non-relativiste est donc maintenant

$$\phi = \frac{1}{2mc^2}\left(1 + \frac{E_s - V}{2mc^2}\right) c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}\chi (E_s - V)\chi - c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}\phi = 0 \tag{95}$$
$$(E_s - V)\chi = c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}\left(\frac{1}{2mc^2}\left(1 - \frac{E - V}{2mc^2} c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}\chi\right)\right) \tag{96}$$
$$E_s\chi = \left(\frac{c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}}{2mc^2}\left(1 - \frac{E_s - V}{2mc^2}\right) c\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p} + V\right)\chi \tag{97}$$
$$E_s = \left(\left(\frac{p^2}{2m} + V\right) - \frac{1}{2m}(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p})(E_s - V)(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p})\right)\chi. \tag{98}$$

On veut simplifier le second terme.

$$[V(\mathbf{r}), \mathbf{p}] = V\mathbf{p} - \mathbf{p}V \tag{99}$$
$$(E_s - V)(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p}) = \vec{\sigma}\cdot((E_s - V)\mathbf{p}) \tag{100}$$
$$= \vec{\sigma}\cdot(\mathbf{p}(E_s - V) - [V, \mathbf{p}]) \tag{101}$$
$$E_s\chi = H_0 - \frac{1}{2m}(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p})\left((\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p})\frac{E_s - V}{2mc^2} - \frac{1}{2mc^2}\vec{\sigma}\cdot[V, \mathbf{p}]\right) \tag{102}$$
$$= H_0 - \frac{1}{2m}\frac{p^2}{2mc^2}\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{4m^2c^2}(\vec{\sigma}\cdot\mathbf{p})(\vec{\sigma}\cdot[V, \mathbf{p}]) \tag{103}$$
$$= H_0 - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\mathbf{p}\cdot[V, \mathbf{p}] + i\vec{\sigma}\cdot(\mathbf{p}\times[V, \mathbf{p}])}{4m^2c^2} \tag{104}$$
$$[\mathbf{p}, V(\mathbf{r}] = -i\hbar\nabla V(\mathbf{r} = -i\hbar e^2\frac{\mathbf{r}}{r^3} \tag{105}$$
$$-i\frac{i}{4m^3c^2}\vec{\sigma}\cdot\left(\mathbf{p}\times\left(-i\hbar e^2\frac{\mathbf{r}}{r^3}\right)\right) = \frac{e^2}{2m^3c^2r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \tag{106}$$

Ce terme est le couplage spin-orbite.

$$W_D = \frac{-\mathbf{p}}{4m^2c^2} \cdot [\mathbf{p}, V] \tag{107}$$

$$W_D^\dagger = \frac{[V^\dagger, \mathbf{p}^\dagger] \cdot \mathbf{p}^\dagger}{4m^2c^2} \tag{108}$$

$$W_D \neq W_D^\dagger \tag{109}$$

Ce terme nE'st pas hermitien, ce qui est un problème. Ceci vient du fait que nous avons pris pour acquis que la composante ϕ du spineur de Dirac est petite, ce qui peut ne pas être vrai.

$$\int \left(|\phi|^2 + |\chi|^2\right) \mathrm{d}^3 r = 1 \tag{110}$$

$$\int \left(\chi^* \frac{p^2}{4m^2c^2} \chi + \chi^* \chi\right) \mathrm{d}^3 r \tag{111}$$

$$\int \left(\left(\left(1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}\right)\chi\right)^\dagger \left(1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}\right)\chi \,\mathrm{d}^3 r = 1 \tag{112}$$

$$\int |\chi_s|^2 \,\mathrm{d}^3 r \tag{113}$$

On peut donc réécrire notre équation avec χ_s maintenant,

$$E_s \chi = E_s \frac{\chi_s}{\left(1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}\right)} \tag{114}$$

$$= \mathscr{H}_{\text{eff.}} \chi \tag{115}$$

$$E_s \frac{\chi_s}{1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}} = \mathscr{H} \frac{\chi_s}{1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}} \tag{116}$$

$$\simeq \mathscr{H}_{\text{eff.}} \chi_s + \left[\frac{p^2}{8m^2c^2}, \mathscr{H}_{\text{eff.}}\right] \chi_s \tag{117}$$

$$= \mathscr{H}_{\text{eff.}} \chi_s + \frac{1}{8m^2c^2} [p^2, V] \chi_s. \tag{118}$$

Retournons au W_D,

$$
\begin{aligned}
W'_D &= W_D + H_{\text{corr.}} && (119)\\
&= \frac{[p^2, V]}{8m^2c^2} - \frac{1}{4m^2c^2}\mathbf{p}\cdot[\mathbf{p}, V] && (120)\\
&= \frac{1}{8m^2c^2}(-\mathbf{p}\cdot[\mathbf{p}, V] + [\mathbf{p}, V]\cdot\mathbf{p}) && (121)\\
&= \frac{1}{8m^2c^2}[[\mathbf{p}, V]\mathbf{p}] && (122)\\
&= \frac{(i\hbar)^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V && (123)\\
V &= -\frac{e^2}{r} && (124)\\
\nabla^2 V &= -4\pi e^2\delta(\mathbf{r}) && (125)\\
W_D &= \frac{\pi\hbar e^2}{2m^2c^2}\delta(\mathbf{r}). && (126)
\end{aligned}
$$

On nomme ce terme le terme de Darwin. Cette petite correction d'énergie intervient pour les orbitales s, comme elle est la seule orbitale qui a un poid non nul à $\mathbf{r} = 0$. Avec tous ces développement, on peut maintenant écrire le Hamiltonien de structure fine

$$
\begin{aligned}
\mathscr{H}_{\text{sf.}} &= H_0 + H_{mv} + H_{so} + H_D && (127)\\
&= H_0 + \frac{p^4}{8m^3c^4} + \frac{e^2}{2m^2c^2r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \frac{\pi e^2\hbar^2}{2m^2c^2}\delta(\mathbf{r}) && (128)
\end{aligned}
$$

1.7 Magnétisme atomique

Dans un atome, il y a Z électrons.

$$
\mathscr{H} = H_0 + \sum_{i=1}^{Z}(-\gamma(\mathbf{L}_i \times \mathbf{S}_i)\cdot\mathbf{H}) + \lambda(r_i)\mathbf{L}_i\cdot\mathbf{S}_i + \frac{e^2}{8mc^2}(\mathbf{H}\times\mathbf{R}_i)^2 \qquad (129)
$$

Pour certaines molécules, seulement le terme diamagnétique reste, comme il ne dépend ni de **L**, ni de **S**. Prenons un champ magnétique constant

$$\mathscr{H} = H_0 + \sum_{i=1}^{Z} \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{H} \times \mathbf{R}_i)^2 \tag{130}$$

$$W = \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^{Z} (x^2 + y^2) \tag{131}$$

$$\Delta E_0 = \langle 0|W|0\rangle \tag{132}$$

$$= \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^{Z} \left\langle 0|x^2 + y^2|0\right\rangle \tag{133}$$

$$\left\langle 0|x^2|0\right\rangle = \left\langle 0|y^2|0\right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle 0|R_i^2|0\right\rangle \tag{134}$$

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 H^2}{12mc^2} \sum_{i=1}^{Z_{\text{eff.}}} \left\langle 0|R_i^2|0\right\rangle \tag{135}$$

$$m_d = \frac{\delta \Delta E_0}{\delta H} = \chi_d H \tag{136}$$

$$\chi_d = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_{i=1}^{Z_{\text{eff.}}} \left\langle 0|R_i^2|0\right\rangle \tag{137}$$

1.8 Règles de Hund

Il y a trois règles qu'il faut respecter pour remplir les couches électroniques

1. Il faut maximiser $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$.

2. Il faut maximiser $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$.

3. Partant du terme spin orbite, $W_{so} = \sum_i \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i = \widetilde{\lambda} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, avec $\widetilde{\lambda} > 0$ si plus que demi-rempli. Il faut donc minimiser J si nous sommes à plus que demi-rempli, et maximiser J lorsqu'on est à moins que demi-rempli.

$$W_{so} = \widetilde{\lambda} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \tag{138}$$

$$\Delta E_0 = \widetilde{\lambda} \left\langle J, M, S|\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}|J, M, S\right\rangle \tag{139}$$

Rappel

$$
\begin{aligned}
J_i^2|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= j_i(j_1+1)\hbar^2|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle && (140)\\
J_{i,z}|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= m_i\hbar|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle && (141)\\
\mathbf{J} &= \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 && (142)\\
J^2|j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle && (143)\\
J_z &= m\hbar|j, m\rangle && (144)\\
J_{1\pm}|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= \hbar\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)}|j_1, j_2, m_1 \pm 1, m_2\rangle && (145)\\
J_\pm|j, m\rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, j, m \pm 1\rangle && (146)\\
|j, m\rangle &= |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle && (147)\\
&= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle && (148)
\end{aligned}
$$

Les bons nombre quantiques sont donc j, m, j_1, j_2.

?refname?

[1] Donald E. Knuth. Literate programming. *The Computer Journal*, 27(2):97–111, 1984.

[2] Donald E. Knuth. *The TeX Book*. Addison-Wesley Professional, 1986.

[3] Leslie Lamport. *LaTeX: a Document Preparation System*. Addison Wesley, Massachusetts, 2 edition, 1994.

[4] Michael Lesk and Brian Kernighan. Computer typesetting of technical journals on UNIX. In *Proceedings of American Federation of Information Processing Societies: 1977 National Computer Conference*, pages 879–888, Dallas, Texas, 1977.

[5] Frank Mittelbach, Michel Gossens, Johannes Braams, David Carlisle, and Chris Rowley. *The LaTeX Companion*. Addison-Wesley Professional, 2 edition, 2004.