

Département de Physique
Faculté des Sciences
Université Mohammed V
Rabat

Année Universitaire
2023-2024

Cours de la Mécanique Quantique Avancée

Master Pysique Mathématique

Mohammed EL FALAKI

Code classroom : [xje3m54](#)

[https ://elfalaki.github.io/perso/](https://elfalaki.github.io/perso/)

Table des matières

1	Généralités sur la théorie des moments cinétiques	3
2	Addition des moments cinétiques	19
3	Atome d'hydrogène	48
4	Théorie de perturbation indépendante du temps	64
5	Théorie de perturbation indépendante du temps	65
6	Particules identiques	86

Chapitre 1

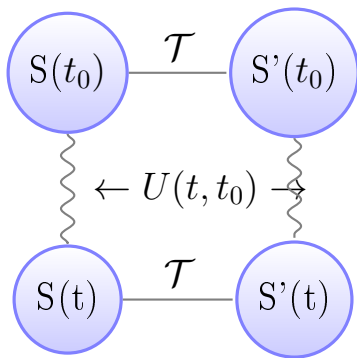
Généralités sur la théorie des moments cinétiques

Rappel : Postulats

- P1 : Description de l'état d'un système.
- P2 : Description des grandeurs physiques.
- P3 : Résultat d'une mesure.
- P4 : Décomposition spectrale.
- P5 : Réduction du paquet d'onde.
- P6 : Evolution dans le temps

Symétries en physique

En physique, une symétrie est une transformation ou une opération qui laisse un système inchangé ou qui préserve certaines propriétés du système. Les symétries physiques sont essentielles pour comprendre et décrire le comportement des systèmes physiques, que ce soit en mécanique classique, en mécanique quantique, en électrodynamique, ou dans d'autres domaines de la physique.



- \mathcal{T} est une transformation d'un état (S) vers un autre état (S') : Rotation des positions ou des vitesses d'un angle, dilatation des distances, changement de signe de charges. ...
- \mathcal{T} Une transformation de symétrie si $(S'(t))$ décrit un mouvement possible : système régi par les mêmes lois d'évolution que $(S(t_0))$.

Exemples

- Dilatation d'espace par un facteur n'est pas en général une transformation de symétrie.
- Translation ou rotation d'une quantité d'un système physique *isolé* est une opération de symétrie : Translation (espace, temps), rotation dans l'espace, Transformation de Lorentz. . .

Homogénéité de l'espace et conservation de la quantité de mouvement

homogénéité de l'espace

Toute translation dans l'espace d'un système isolé de particules doit laisser invariante la fonction énergie potentielle de ce système.

La translation dans l'espace d'un système de particules est une opération qui, à un moment donné t , déplace chaque particule du système depuis sa position initiale, \vec{r}_i , vers une nouvelle position $\vec{r}_i + \vec{\xi}$, en maintenant la même orientation et la même distance. Par conséquent, toute variation infinitésimale, notée dU , de l'énergie potentielle due à une translation infinitésimale, notée $d\vec{\xi}$, du système dans l'espace doit être nulle.

$$dU = \sum_i \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} d\vec{r}_i = 0 \quad (1.1)$$

En utilisant le fait $\vec{F} = -\frac{d\vec{p}_i}{dt}$ et $d\vec{r}_i = d\vec{\xi}$, on a :

$$dU = \sum_i \frac{d\vec{p}_i}{dt} d\vec{\xi} = 0 \quad (1.2)$$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{d\vec{p}_i}{dt} = 0$$

$\sum_i \vec{p}_i$ reste constante au cours du temps. Il s'agit de la somme des quantités de mouvement des particules, que l'on appelle quantité de mouvement du système, notée $\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i$. Donc, la quantité de mouvement du système est *conservée*.

Statique

Equation de Shrödinger

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})\xi(t)$$

$$H\varphi(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r})$$

Orbitales atomiques, spectroscopie, Physique stat quantique

Dynamique

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

$$\psi(\vec{r}, t) = U(t)\psi(\vec{r}, 0)$$

Mouvement de Translation

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

Coordonnées cartésiennes (Particule dans une boîte)

Mouvement de Rotation

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I}L^2 + V(\vec{r})$$

Cordonnées sphériques, polaires (Moment cinétique, spin,..)

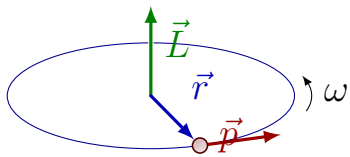
Mouvement Harmonique

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{k}{2}V(\vec{r} - r_e\vec{q})$$

Systèmes de centre de masse(vibration)

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Rappel : Moment orbitale en mécanique classique



$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(r)$ est centrale et le moment cinétique est conservé :

$$\frac{d\vec{\ell}}{dt} = \vec{r} \wedge \vec{F} = 0.$$

on voit clairement que $\vec{\ell}$ est une constante du mouvement.

le moment cinétique classique noté $\vec{\ell}$ d'une particule caractérisée par le vecteur position \vec{r} et le vecteur moment \vec{p} est définie par :

$$\vec{\ell} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ell_x = yp_z - zp_y \\ \ell_y = zp_x - xp_z \\ \ell_z = xp_y - yp_x \end{array} \right.$$

$$\ell_i = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} x_j p_k$$

où ε_{ijk} est le symbole de Levi-Civita :

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment orbitale en mécanique quantique

Principe de correspondance

$$\vec{r}(x, y, z) \implies \vec{R}(X, Y, Z)$$

$$\vec{p}(p_x, p_y, p_z) \implies \vec{P}(P_x, P_y, P_z)$$

R. Commutation

$$\begin{aligned} [R_\mu, P_\nu] &= i\hbar\delta_{\mu,\nu} \\ [R_\mu, R_\nu] &= 0 \\ [P_\mu, P_\nu] &= 0 \\ \mu, \nu &= x, y, z \end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment orbitale en mécanique quantique

Moment cinétique orbital quantique

$$\vec{L} = \vec{R} \wedge \vec{P} = \begin{cases} L_x = YP_z - ZP_y \\ L_y = ZP_x - XP_z \\ L_z = XP_y - YP_x \end{cases}$$

$$P_\mu \longleftrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mu}, \quad \mu = x, y, z$$

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{R} \wedge \vec{\nabla}_r$$

$$\vec{\nabla}_r = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_i = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} R_j P_k$$

$$\mu = x, y, z \longleftrightarrow i = 1, 2, 3$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment orbitale en mécanique quantique

Propriétés

$$\begin{aligned} L_i^+ &= \varepsilon_{ijk} (R_j P_k)^+ \\ &= \varepsilon_{ijk} P_k R_j \\ &= -\varepsilon_{ikj} P_k R_j \\ &= -\left(\vec{P} \wedge \vec{R}\right)_i = L_i. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R.L &= R_i L_i = R_i \varepsilon_{ijk} R_j P_k \\ &= \varepsilon_{ijk} R_i R_j P_k \\ &\stackrel{i \leftrightarrow j}{=} \varepsilon_{jik} R_j R_i P_k \\ &= -\varepsilon_{ijk} R_j R_i P_k \\ &\Rightarrow R.L = 0. \end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment orbitale en mécanique quantique

Relations de commutations

$$\begin{aligned} [R_i, L_j] &= \left[R_i, \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} R_k P_l \right] \\ &= \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} [R_i, R_k P_l] \\ &= \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} (R_k [R_i, P_l]) \\ &= i\hbar \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} R_k \delta_{il} \\ &:= i\hbar \varepsilon_{ijk} R_k \end{aligned}$$

Relations de commutations

$$\begin{aligned}[P_i, L_j] &= \left[P_i, \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} R_k P_l \right] \\ &= \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} [P_i, R_k P_l] \\ &= \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} [P_i, R_k] P_l \\ &= -i\hbar \sum_{kl} \varepsilon_{jkl} P_l \delta_{ik} \\ &:= i\hbar \varepsilon_{ijl} P_l\end{aligned}$$

\vec{R} et \vec{P} sont des opérateurs vectoriels

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment orbitale en mécanique quantique

Opérateurs vectoriels

$V(V_x, V_y, V_z)$ est un opérateur vectoriel si ses composantes se transforment comme les composantes d'un vecteur dans l'espace à trois dimensions :

$$\begin{aligned}V'_\mu &= R_{\vec{u}}(\phi) V_\mu R_{\vec{u}}^+(\phi) \\ [L_i, V_j] &= i\hbar \varepsilon_{ijk} V_k\end{aligned}$$

On peut vérifier

$$[L_i, U \wedge V] = i\hbar \varepsilon_{ijk} (U \wedge V)_k$$

Opérateur scalaire

un opérateur $A = (A_x, A_y, A_z)$ est dit scalaire s'il est invariant sous une rotation

$$[L_i, A_j] = 0$$

On peut vérifier

$$\begin{aligned}[L_i, U.V] &= 0 \\ [L_i, R.P] &= 0 \\ [L_i, R^2] &= [L_i, P^2] = 0\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment orbitale en mécanique quantique

Relations de commutations

$$\begin{aligned}[L_i, L_j] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k \\ [L_i, L^2] &= 0 \\ [H, L^2] &= 0 \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(R)\end{aligned}$$

Etats propres

$$\begin{aligned}\{H, L^2, L_z\} \quad \text{est un ECOC} &\rightarrow |n, \ell, m\rangle \quad \vec{v}\vec{p} \text{ communs} \\ L^2 |n, \ell, m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1) |n, \ell, m\rangle \\ L_z |n, \ell, m\rangle &= m\hbar |n, \ell, m\rangle \\ H |n, \ell, m\rangle &= E_n |n, \ell, m\rangle\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Définition

Moment cinétique \vec{J} tout ensemble de trois observables J_x, J_y, J_z vérifiant les relations de commutation suivantes :

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k, \quad i, j, k = (x, y, z)$$

Propriétés

- J^2 est un opérateur scalaire $[J_i, J^2] = 0$
- $[J_x, [J_y, J_z]] + [J_y, [J_z, J_x]] + [J_z, [J_x, J_y]] = 0$

Opérateurs d'échelles

$$\begin{aligned} J_{\pm} &= J_x \pm iJ_y \\ J_{\pm}^+ &= J_{\mp} \end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Relations importantes

$$\begin{aligned} [J_z, J_{\pm}] &= \pm\hbar J_{\pm} \\ [J_+, J_-] &= 2\hbar J_z \\ [J^2, J_{\pm}] &= 0 = [J^2, J_z] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_+ J_- &= J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z \\ &= J^2 - J_z(J_z - \hbar) \\ J_- J_+ &= J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z \\ &= J^2 - J_z(J_z + \hbar) \\ J^2 &= \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2 \end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Vecteurs propres et valeurs propres de J^2 et J_z

$\{J^2, J_z\}$ est un ECOOC, on note par $|j, m\rangle$ les états propres communs de J^2 et J_z associés respectivement aux valeurs propres $\lambda\hbar^2$ et $m\hbar$:

$$J^2 |j, m\rangle = \lambda_j \hbar^2 |j, m\rangle \quad \lambda_j \in \mathbb{R}$$

$$J_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \quad m \in \mathbb{R}$$

$$\mathcal{E}_{j,m} = \{|j, m\rangle\}, \quad \dim \mathcal{E}_{j,m} = ?$$

Proposition

- $J_{\pm} |j, m\rangle$ est un vecteur propre de J^2 associé à la valeur propre $\hbar^2 \lambda_j$.
- $J_{\pm} |j, m\rangle$ est un vecteur propre de J_z associées la valeur propre $(m \pm 1)\hbar \implies J_{\pm} |j, m\rangle \in \mathcal{E}_{j, m \pm 1}$,

$$\implies J_{\pm} |j, m\rangle = C_{j, m \pm 1} J_{\pm} |j, m \pm 1\rangle$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Proposition

1. L'opérateur J^2 est défini positif, $\implies \lambda_j \geq 0$.

$$\begin{aligned} \langle \psi | J^2 | \psi \rangle &= \langle \psi | J_x^2 | \psi \rangle + \langle \psi | J_y^2 | \psi \rangle + \langle \psi | J_z^2 | \psi \rangle \\ &= \|J_x | \psi \rangle\|^2 + \|J_y | \psi \rangle\|^2 + \|J_z | \psi \rangle\|^2 \\ &= \lambda_j \langle \psi | \psi \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

Proposition

- $0 \leq m^2 \leq \lambda \implies (m_{\min} = -\lambda_j) \leq m \leq (m_{\max} = \lambda_j)$.

$$\begin{aligned}
\langle j, m | J^2 | j, m \rangle &= \langle j, m | J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 | j, m \rangle \\
\langle j, m | J^2 | j, m \rangle &\geq \langle j, m | J_z^2 | j, m \rangle \\
\lambda \langle j, m | j, m \rangle &\geq m^2 \langle j, m | j, m \rangle \\
\lambda &\geq m^2 \\
\Rightarrow \lambda_j \geq m^2 &\Leftrightarrow -\lambda_j \leq m \leq \lambda_j
\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

expression de λ_j :

$$\begin{aligned}
J^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 \lambda_j |j, m\rangle \\
J_z |j, m\rangle &= \hbar m |j, m\rangle . \\
J_+ |j, m_{max}\rangle &= 0 \\
\textcolor{red}{J}_- (J_+ |j, m_{max}\rangle) &= 0 = (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z) |j, m_{max}\rangle \\
&= \hbar^2 (\lambda_j - m_{max}^2 - m_{max}) |j, m_{max}\rangle = 0 \\
\Rightarrow \lambda_j - m_{max}^2 - m_{max} &= 0 \\
\Rightarrow \lambda_j = m_{max} (m_{max} + 1) \\
\boxed{\lambda_j = j(j+1)} \quad & \boxed{-j \leq m \leq j}
\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Proposition

Les valeurs possibles de j sont des entiers ou demi-entier :

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

$$\begin{aligned}
J_{\pm} |j, m\rangle &\propto |j, m \pm 1\rangle \in \mathcal{E}_{j, m \pm 1} \\
J_{\pm}^2 |j, m\rangle &\propto |j, m \pm 2\rangle \in \mathcal{E}_{j, m \pm 2} \\
&\vdots \\
J_{\pm}^p |j, m\rangle &\propto |j, m \pm p\rangle \in \mathcal{E}_{j, m \pm p} \\
&\vdots \\
&\vdots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\exists p_0 \in \mathbb{N} \text{ tqe} \\
&J_+^{p_0} |j, m\rangle \propto |j, m + p_0\rangle \neq 0 \\
\text{et } J_+^{p_0+1} |j, m\rangle &\propto |j, m + p_0 + 1\rangle = 0 \\
&\exists q_0 \in \mathbb{N} \text{ tqe} \\
&J_-^{q_0} |j, m\rangle \propto |j, m - q_0\rangle \neq 0 \\
\text{et } J_-^{q_0+1} |j, m\rangle &\propto |j, m - q_0 - 1\rangle = 0
\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

$$\exists p_0 \in \mathbb{N} \text{ tqe}$$

$$\begin{aligned}
J_+^{p_0} |j, m\rangle &\propto |j, \textcolor{blue}{m} + \textcolor{blue}{p_0}\rangle \neq 0 \\
J_+^{p_0+1} |j, m\rangle &\propto |j, m + p_0 + 1\rangle = 0
\end{aligned}$$

$$\exists q_0 \in \mathbb{N} \text{ tqe}$$

$$\begin{aligned}
J_-^{q_0} |j, m\rangle &\propto |j, \textcolor{green}{m} - \textcolor{green}{q_0}\rangle \neq 0 \\
J_-^{q_0+1} |j, m\rangle &\propto |j, m - q_0 - 1\rangle = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{cases} m + p_0 = j & (1) \\ m - q_0 = -j & (2) \end{cases}$$

$$(1) - (2) \Rightarrow j = \frac{p_0 + q_0}{2} = \frac{n_0}{2}$$

avec

$$n_0 \in \mathbb{N}$$

$$j = 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{2}, \frac{3}{2}, \dots$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Normalisation

$$J_{\pm} |j, m\rangle = C_{j,m\pm} |j, m \pm 1\rangle$$

où $C_{j,m\pm}$ sont des constantes déterminées en normalisant les états $J_{\pm} |j, m\rangle$.

$$\begin{aligned} \|J_{\pm} |j, m\rangle\|^2 &= \|C_{j,m\pm} |j, m \pm 1\rangle\|^2 \\ \langle j, m | J_{\mp} J_{\pm} |j, m\rangle &= \|C_{j,m\pm}\|^2 \underbrace{\langle j, m \pm 1 | j, m \pm 1 \rangle}_{=1} \\ \Rightarrow \|C_{j,m\pm}\|^2 &= \langle j, m | J_{\mp} J_{\pm} |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | J^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z |j, m\rangle \\ &= (j(j+1) - m(m \pm 1)) \hbar^2 \end{aligned}$$

$$\boxed{C_{j,m\pm} = \hbar \sqrt{(j(j+1) - m(m \pm 1))}}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Remarques

1. m et j sont des nombres quantiques : j est le nombre quantique azimutal ou secondaire ; m le nombre quantique magnétique ou tertiaire.
2. A j fixé, l'ensemble $\mathcal{E}_j = \{|j, m\rangle\}$ s'appelle un multiplet, $\dim \mathcal{E}_j = 2j + 1$.
 - $j = 0 \Rightarrow m = 0 : |0, 0\rangle$ est un singulet.
 - $j = 1/2 \Rightarrow m = \pm 1/2 : |1/2, \pm 1/2\rangle$ est un doublet.
 - $j = 1 \Rightarrow m = \pm 1, 0 : |1, m\rangle$ est un triplet.
3. le moment cinétique est orienté suivant l'axe de quantification :

$$\langle j, m | J_+ J_- | j, m \rangle = 0 \Rightarrow \langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0 \Rightarrow \langle \vec{J} \rangle = m\hbar \vec{e}_z$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Moment cinétique en cas général

Résumé

1.

$$[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k, \quad i, j, k = (x, y, z).$$

2.

$$\begin{aligned} J^2 |j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ J_z |j, m\rangle &= m\hbar |j, m\rangle. \end{aligned}$$

3. les seules valeurs possibles de j sont :

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

4. pour une valeur fixée de j , les seules valeurs possible de m sont :

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j.$$

5.

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Harmoniques sphériques

$\{H, L^2, L_z\}$ est un ECOC \Rightarrow une base de vecteurs propres communs $\{|n, \ell, m\rangle\} := \{|\ell, m\rangle\}$:

$$\begin{aligned} L^2 |\ell, m\rangle &= \ell(\ell+1)\hbar^2 |\ell, m\rangle \\ L_z |\ell, m\rangle &= m\hbar |\ell, m\rangle \end{aligned}$$

En représentation $|\vec{r}\rangle$, les fonctions propres associées

$$\psi_{\ell,m}(r, \theta, \varphi) := \langle \vec{r} | \ell, m \rangle = R_{\ell(r)} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

doivent vérifier :

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = m Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

avec

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Harmoniques sphériques

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = m Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

Solution :

$$Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) = A_{\ell}^m(\theta) e^{im\varphi}$$

Le système est invariant sous une rotation de 2π :

$$Y(\theta, \varphi + 2\pi) = Y(\theta, \varphi)$$

$$\Rightarrow e^{2im\pi} = 1 \Rightarrow m \text{ est un entier}$$

puisque $m - \ell = p_0$ est un entier donc ℓ est un entier

$$\Rightarrow \begin{cases} \ell = 0, 1, 2, \dots \\ -\ell \leq m \leq +\ell \end{cases}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Harmoniques sphérique

$$L_- Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \hbar \sqrt{(\ell(\ell+1) - m(m-1))} Y_\ell^{m+1}(\theta, \varphi)$$

En particulier

$$L_- Y_\ell^{-\ell}(\theta, \varphi) = 0$$

on a

$$L_\pm = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

donc

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) A_\ell^{-\ell}(\theta) e^{-i\ell\varphi} = 0$$

soit

$$\frac{d(A_\ell^{-\ell}(\theta))}{d\theta} = \ell \cot \theta A_\ell^{-\ell}(\theta)$$

$$A_\ell^{-\ell}(\theta) = c_\ell (\sin^\ell \theta)$$

Chapitre 2

Addition des moments cinétiques

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique

Mécanique classique

- En absence de couplage : $\vec{\ell}_1$, $\vec{\ell}_2$, et le moment cinétique total $\vec{\ell} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2$ sont des constantes du mouvement.
- En présence du couplage : $\frac{d\vec{\ell}_1}{dt} \neq 0$ et $\frac{d\vec{\ell}_2}{dt} \neq 0$. Par contre $\frac{d\vec{\ell}}{dt} = 0$.
- $\vec{\ell}$ s'obtient simplement en effectuant l'addition vectorielle

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : Mécanique Quantique

On définit l'opérateur moment cinétique total par

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

En absence du couplage

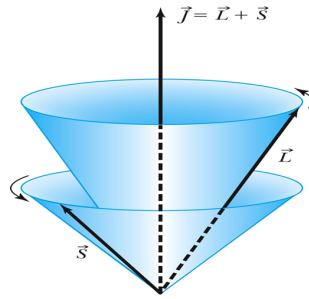
$$\begin{aligned}
H_0 &= H_1 + H_2, & H_j &= \frac{P_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j) \\
[H_1, H_2] &= 0, \quad [\vec{J}_1, \vec{J}_2] = 0, \quad [\vec{J}_i, H_k] = 0 & i, k &= 1, 2. \\
\implies [\vec{J}_i, H] &= 0 = [\vec{J}, H]
\end{aligned}$$

En présence du couplage

$$\begin{aligned}
H &= H_0 + H_{12} \\
[\vec{J}_1, \vec{J}_2] &= 0, \quad [\vec{J}_i, H_k] = 0. & i, k &= 1, 2. \\
[\vec{J}_i, H] &\neq 0, \quad [\vec{J}, H] = 0
\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique :



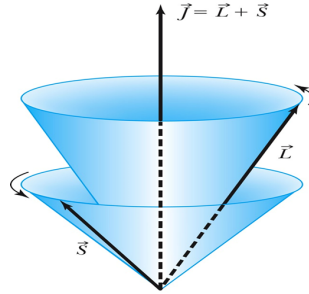
$$8pause \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\begin{aligned}
&\{L^2, L_z\} && \{S^2, S_z\} \\
\mathcal{E}(\ell) = \{|\ell, m_\ell\rangle\} && \mathcal{E}(s) = \{|s, m_s\rangle\} \\
-\ell \leq m_\ell \leq \ell && -s \leq m_s \leq s
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L^2 |\ell, m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle \\
L_z |\ell, m\rangle &= m\hbar |\ell, m\rangle \\
S^2 |s, m_s\rangle &= \hbar^2 s(s + 1) |s, m_s\rangle \\
S_z |s, m_s\rangle &= m_s\hbar |s, m_s\rangle
\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique :



$$\begin{aligned}
H &= H_0 + \alpha \vec{L} \cdot \vec{S} \\
[L_i, H] &= [L_i, H_0] + [L_i, \alpha \vec{L} \cdot \vec{S}] \\
&= \alpha [L_i, L_j S_j] \\
&= \alpha [L_i, L_j] S_j + \alpha L_j [L_i, S_j] \\
&= i\alpha \hbar L_i S_j \neq 0. \\
[L_z, H] &\neq 0. \\
\text{de même } [S_i, H] &\neq 0
\end{aligned}$$

Par contre

$$\begin{aligned}
[J_z, H] &= [L_z + S_z, H] = i\hbar \varepsilon_{zjk} (L_j S_k + L_k S_j) = 0 \\
[J_z, H] &= 0
\end{aligned}$$

c'est à dire que J_z est une constante de mouvement.

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : Relations de commutations

Relations de commutations

$$\begin{aligned}[L_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\ [L_i, L^2] &= 0 \\ [S_i, S_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\ [S_i, S^2] &= 0 = [L_i, S_j].\end{aligned}$$

\vec{J} est une observable moment cinétique

$$\begin{aligned}[J_i, J_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}J_k \\ [J_i, J^2] &= 0 \\ J_i^+ &= J_i.\end{aligned}$$

ECOCs

$$\underbrace{\{L^2, L_z, S^2, S_z\}}_{\text{base découplée}}$$

$$\begin{aligned}|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle &:= |m_\ell, m_s\rangle \\ -\ell \leq m_\ell \leq \ell, -s \leq m_s \leq s\end{aligned}$$

$$\underbrace{\{L^2, S^2, J^2, J_z\}}_{\text{base couplée}}$$

$$\begin{aligned}|\ell, s, j, m\rangle &:= |j, m\rangle \\ j = ? \quad m = ?\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique :

Etats propres : base découplée

$$\begin{aligned}L^2 |m_\ell, m_s\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1) |m_\ell, m_s\rangle \\ L_z |m_\ell, m_s\rangle &= m_\ell \hbar |m_\ell, m_s\rangle \\ S^2 |m_\ell, m_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |m_\ell, m_s\rangle \\ S_z |m_\ell, m_s\rangle &= m_s \hbar |m_\ell, m_s\rangle \\ J_z |m_\ell, m_s\rangle &= (m_\ell + m_s) \hbar |j, m\rangle.\end{aligned}$$

Etats propres : base couplée

$$\begin{aligned}L^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) |j, m\rangle \\S^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 s(s + 1) |j, m\rangle \\J^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 j(j + 1) |j, m\rangle \\J_z |j, m\rangle &= m\hbar |j, m\rangle .\end{aligned}$$

Questions

$$J^2 |m_\ell, m_s\rangle = ? . \quad |j, m\rangle = f(|m_\ell, m_s\rangle) ?$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Espace des états $\mathcal{E}_{\ell=1}$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{\ell=1} &= \{|\ell, m_\ell\rangle, -1 \leq m_\ell \leq 1\} = \{|1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |1, 1\rangle\} \\L^2 |\ell, m_\ell\rangle &= 2\hbar^2 |\ell, m_\ell\rangle, \quad L_z |\ell, m_\ell\rangle = m_\ell \hbar |\ell, m_\ell\rangle \\L_\pm |\ell, m_\ell\rangle &= \hbar \sqrt{2 - m_\ell(m_\ell \pm 1)} |\ell, m_\ell \pm 1\rangle .\end{aligned}$$

Espace des états $\mathcal{E}_{s=1/2}$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{s=1/2} &= \{|s, m_s\rangle, -1/2 \leq m_s \leq 1/2\} = \{|1/2, -1/2\rangle, |1/2, 1/2\rangle\} \\S^2 |s, m_s\rangle &= 2\hbar^2 |s, m_s\rangle, \quad S_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \\S_\pm |s, m_s\rangle &= \hbar \sqrt{3/4 - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Etats propres : base découplée

$$L^2 |m_\ell, m_s\rangle = 2\hbar^2 |m_\ell, m_s\rangle$$

$$L_z |m_\ell, m_s\rangle = m_\ell \hbar |m_\ell, m_s\rangle$$

$$S^2 |m_\ell, m_s\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |m_\ell, m_s\rangle$$

$$S_z |m_\ell, m_s\rangle = m_s \hbar |m_\ell, m_s\rangle$$

Etats propres : base couplée

$$L^2 |j, m\rangle = 2\hbar^2 |j, m\rangle$$

$$S^2 |j, m\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |j, m\rangle$$

$$J^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle$$

$$J_z |j, m\rangle = m \hbar |j, m\rangle .$$

Diagonalisation de J^2 dans la base $|m_\ell, m_s\rangle$

$$J^2 |m_\ell, m_s\rangle = ? . \quad |j, m\rangle = f(|m_\ell, m_s\rangle) ?$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Diagonalisation de J^2

$$\begin{aligned} J^2 &= \left(\vec{L} + \vec{S} \right)^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \\ &= L^2 + S^2 + 2L_x S_x + 2L_y S_y + 2L_z S_z \\ &= L^2 + S^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+ \end{aligned}$$

Les éléments de la matrice de $\langle m_\ell, m_s | J^2 | m_\ell, m_s \rangle$:

$$\left\langle -1, \frac{-1}{2} \left| J^2 \right| -1, \frac{-1}{2} \right\rangle = \frac{15}{14}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Diagonalisation de J^2 dans la base $|m_\ell, m_s\rangle$

La matrice représentant J^2 dans la base $|m_\ell, m_s\rangle$ est donnée par :

$$J^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} \frac{15}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{7}{4} & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & \frac{11}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{11}{4} & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & \frac{7}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{15}{4} \end{bmatrix}$$

Valeurs propres :

$$\{\lambda_1 = 3\hbar^2/4, \lambda_2 = 15\hbar^2/4\}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Diagonalisation de J^2 dans la base $|m_\ell, m_s\rangle$

Valeurs propres λ	Vecteurs propres	valeurs de $m = m_\ell + m_s$
$\frac{3\hbar^2}{4}$	$\alpha \left -1, \frac{1}{2} \right\rangle - \beta \left 0, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\alpha' \left 0, \frac{1}{2} \right\rangle - \beta' \left 1, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$
$\frac{15\hbar^2}{4}$	$\left -1, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\alpha \left -1, \frac{1}{2} \right\rangle + \beta \left 0, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\alpha' \left 0, \frac{1}{2} \right\rangle + \beta' \left 1, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\left 1, \frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{3}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ $+\frac{3}{2}$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Vecteurs propres dans la base $|j, m\rangle$

Les valeurs propre de J^2 dans la base couplée $|j, m\rangle$ sont données par $\hbar^2 j(j+1)$:

$$\hbar^2 j(j+1) = \begin{cases} \lambda_1 = \frac{3\hbar^2}{4} \rightarrow j_1 = \frac{1}{2} \\ \lambda_2 = \frac{15\hbar^2}{4} \rightarrow j_2 = \frac{3}{2} \end{cases}$$

λ	j	$m = m_\ell + m_s$	$\vec{V}p$
$\frac{3\hbar^2}{4}$	$j_1 = \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$\alpha -1, \frac{1}{2} \rangle - \beta 0, -\frac{1}{2} \rangle$ $\alpha' 0, \frac{1}{2} \rangle - \beta' 1, -\frac{1}{2} \rangle$
$\frac{15\hbar^2}{4}$	$j_2 = \frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$	$ -1, -\frac{1}{2} \rangle$ $\alpha -1, \frac{1}{2} \rangle + \beta 0, -\frac{1}{2} \rangle$ $\alpha' 0, \frac{1}{2} \rangle + \beta' 1, -\frac{1}{2} \rangle$ $ 1, \frac{1}{2} \rangle$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Vecteurs propres dans la base $|m_\ell, m_s\rangle$

λ	j	$m = m_\ell + m_s$	(j, m)
$\frac{3\hbar^2}{4}$	$j_1 = \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$\frac{15\hbar^2}{4}$	$j_2 = \frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$	$(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})$ $(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$ $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$

Remarque : les valeurs permises par j sont comprises entre $j_1 = \frac{1}{2}$ et $j_2 = \frac{3}{2}$:

$$|l - s| \leq j \leq |l + s|$$

Remarque : $-j \leq m \leq j$

Les vecteurs propres de J^2 sont notés par les kets $|j, m\rangle$

Vecteurs propres pour $j = 1/2$

$$|1/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|-1, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, -1/2\rangle$$

$$|1/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|0, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|1, -1/2\rangle$$

Vecteurs propres pour $j = 3/2$

$$|3/2, -3/2\rangle = |-1, -1/2\rangle$$

$$|3/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|-1, 1/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, -1/2\rangle$$

$$|3/2, 1/2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, 1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|1, -1/2\rangle$$

$$|3/2, 3/2\rangle = |1, 1/2\rangle$$

$$|j, m\rangle = f(|m_1, m_2\rangle)$$

$$|1/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|-1, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, -1/2\rangle$$

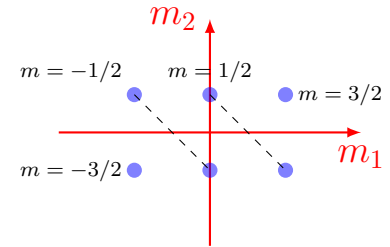
$$|1/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|0, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|1, -1/2\rangle$$

$$|3/2, -3/2\rangle = |-1, -1/2\rangle$$

$$|3/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|-1, 1/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, -1/2\rangle$$

$$|3/2, 1/2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, 1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|1, -1/2\rangle$$

$$|3/2, 3/2\rangle = |1, 1/2\rangle$$



$m = 3/2$ est non dégénérée
 $m = 1/2$ est dégénérée
 $m = -1/2$ est dégénérée
 $m = -3/2$ est non dégénérée

$\rightarrow g(3/2) = 1$
 $\rightarrow g(1/2) = 2$
 $\rightarrow g(-1/2) = 2$
 $\rightarrow g(-3/2) = 1$

$$|j, m\rangle = f(|m_1, m_2\rangle)$$

$$|3/2, 3/2\rangle = |1, 1/2\rangle$$

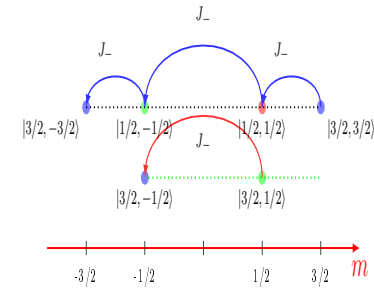
$$|1/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|0, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|1, -1/2\rangle$$

$$|1/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|-1, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, -1/2\rangle$$

$$|3/2, -3/2\rangle = |-1, -1/2\rangle$$

$$|3/2, 1/2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, 1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|1, -1/2\rangle$$

$$|3/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|-1, 1/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|0, -1/2\rangle$$



Exercise

Exprimer les vecteurs $|m_\ell, m_s\rangle$ en fonction de $|j, m\rangle$?.

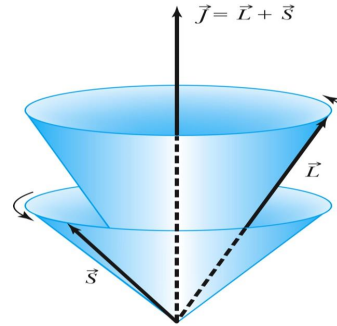
Addition du moment cinétique orbital $\ell \neq 0$ et du spin $s = 1/2$

Addition du moment cinétique orbital $\ell \neq 0$ et du spin $s = 1/2$

Le moment cinétique total: $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$

$$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\} \longrightarrow \{\ell, m_\ell, s, m_s\}$$

$$\{\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{L}^2, \hat{S}^2\} \longrightarrow \{J, m, \ell, s\}$$



Le Théorème d'addition du moment

cinétique: $J = \ell - \frac{1}{2}$ et $\ell + \frac{1}{2}$

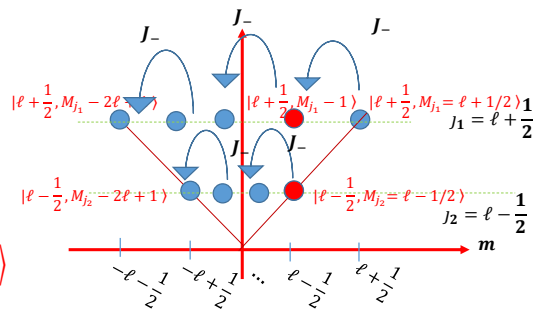
$$|\ell + \frac{1}{2}, \ell + \frac{1}{2}\rangle = |\ell, m_\ell = \ell, \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle$$

En appliquant l'opérateur \hat{J}_-

$$|\ell + \frac{1}{2}, \ell - \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2\ell}{2\ell+1}}|\ell, \ell - 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{2\ell+1}}|\ell, \ell, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$



$$|\ell + \frac{1}{2}, \ell - \frac{3}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2\ell-1}{2\ell+1}}|\ell, \ell - 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{2\ell+1}}|\ell, \ell - 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$



En général , pour une valeur m arbitraire :

$$\begin{aligned} |\ell + \frac{1}{2}, m\rangle &= \alpha |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |\ell - \frac{1}{2}, m\rangle &= \alpha' |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta' |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

1

$$\langle \ell - \frac{1}{2}, m | \ell - \frac{1}{2}, m' \rangle = \delta_{m, m'} \Rightarrow \begin{cases} \alpha^2 + \beta^2 = 1 \\ \alpha'^2 + \beta'^2 = 1 \end{cases}$$

$$\langle \ell - \frac{1}{2}, m | \ell + \frac{1}{2}, m' \rangle = 0 \Rightarrow \alpha \alpha' + \beta \beta' = 0$$

2

Les coefficients α , α' , β et β' dépendent de m

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ \\ \hat{J}^2 |\ell + \frac{1}{2}, m\rangle &= \hbar^2 \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \left(\ell + \frac{3}{2} \right) \left\{ \alpha |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right\} \\ &= (\hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+) \left\{ \alpha |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right\} \\ &= \alpha \hbar^2 \left[\ell(\ell+1) + \frac{3}{4} + \left(m - \frac{1}{2} \right) \right] |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \beta \hbar^2 \sqrt{\ell(\ell+1) - \left(m + \frac{1}{2} \right) \left(m - \frac{1}{2} \right)} |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + \beta \hbar^2 \left[\ell(\ell+1) + \frac{3}{4} - \left(m + \frac{1}{2} \right) \right] |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + \alpha \hbar^2 \sqrt{\ell(\ell+1) - \left(m + \frac{1}{2} \right) \left(m - \frac{1}{2} \right)} |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

3

A partir des relations 3 et 4 :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\ell + m + \frac{1}{2}}{\ell - m + \frac{1}{2}} \quad \text{D'après 2} \quad \alpha^2 + \beta^2 = 1$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\ell + m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} \quad \beta = \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - m}{2\ell + 1}}$$

$$|\ell + \frac{1}{2}, m\rangle = \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} + m}{2\ell + 1}} |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - m}{2\ell + 1}} |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

A partir des relations 3 et 4 :

$$\frac{\alpha'}{\beta'} = \frac{\ell - m + \frac{1}{2}}{\ell + m + \frac{1}{2}} \quad \text{D'après 2} \quad \alpha'^2 + \beta'^2 = 1$$

$$\alpha' = -\sqrt{\frac{\ell - m + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} \quad \beta' = \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} + m}{2\ell + 1}}$$

$$|\ell - \frac{1}{2}, m\rangle = -\sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - m}{2\ell + 1}} |\ell, m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} + m}{2\ell + 1}} |\ell, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

Une particule de spin $s=1/2$ est décrite par un espace de Hilbert $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$

$$[\psi](\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}(\vec{r}) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \vec{r}, + | \psi \rangle \\ \langle \vec{r}, - | \psi \rangle \end{pmatrix}$$

$$[\psi_{\ell \pm \frac{1}{2}, m}](\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\ell + 1}} R_\ell(\vec{r}) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} + m}{2}} Y_{\ell, m - \frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - m}{2}} Y_{\ell, m + \frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}$$

Dans la base $\{|\vec{r}, \theta, \varphi\rangle\}$, on écrit $\langle \vec{r} | \ell, m \rangle = R_\ell(\vec{r}) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$

$$\begin{aligned} [\psi_{\ell, m_\ell, \frac{1}{2}}](\vec{r}) &= \begin{pmatrix} R_\ell(\vec{r}) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \\ [\psi_{\ell, m_\ell, -\frac{1}{2}}](\vec{r}) &= \begin{pmatrix} 0 \\ R_\ell(\vec{r}) Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Fonctions
harmoniques
sphériques

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique : $\ell = 1, s = 1/2$

Base découplée :

$$|\ell, s, m_\ell, m_s\rangle \equiv |m_\ell, m_s\rangle$$

$$m_\ell = -1, 0, 1 \quad \text{et} \quad m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\dim \mathcal{E}_1(\ell = 1) = 2\ell + 1 = 3 \quad \text{et} \quad \dim \mathcal{E}_2(s = 1/2) = 2s + 1 = 2$$

Base couplée :

$$|j, m = m_\ell + m_s\rangle$$

$$j_{\min} = |\ell - s| \leq j \leq |\ell + s| = j_{\max}$$

$$-j \leq m \leq j$$

$$\mathcal{E}(j_1 = \ell, j_2 = s) = \mathcal{E}_1(\ell = 1) \otimes \mathcal{E}_2(s = \frac{1}{2})$$

$$\dim \mathcal{E}(j_1 = \ell, j_2 = s) = (2\ell + 1)(2s + 1)$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique :

objectif

déterminer les valeurs propres admissibles du moment cinétique total \vec{J} en connaissant celles de ses constituants individuels \vec{J}_1 et \vec{J}_2 .

$$\underbrace{\{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\}}_{\text{base découplée}} \longleftrightarrow \underbrace{\{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\}}_{\text{base couplée}}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique quelconques j_1 et j_2 :

Proposition

l'opérateur \vec{J} est un opérateur moment cinétique :

- $[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k, \quad i, j, k = x, y, z$
- $[J^2, J_i] = 0$

Espace des états global

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$$

$$\dim \mathcal{E} = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

Bases de \mathcal{E}

$$\begin{aligned} \{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\} &\longrightarrow |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle := |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \\ \{J_1^2, J_2^2, J^2, J_z\} &\longrightarrow |j_1, j_2, j, m\rangle \end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique

base découplée

$$\begin{aligned} J_1^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ J_{1z} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= m_1\hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ J_2^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ J_{2z} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= m_2\hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned}$$

base couplée

$$\begin{aligned}
J_1^2 |j_1, j_2, j, m\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \\
J_2^2 |j_1, j_2, j, m\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \\
J^2 |j_1, j_2, j, m\rangle &= j(j + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \\
J_z |j_1, j_2, j, m\rangle &= m\hbar |j_1, j_2, j, m\rangle
\end{aligned}$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique

Passage entre les bases

objectif : exprimer les vecteurs de la base couplée en terme de ceux de la base découplée.

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, j_2, m_1, m_2}^{j, m} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (2.1)$$

avec $C_{j_1, j_2, m_1, m_2}^{j, m}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan :

$$C_{j_1, j_2, m_1, m_2}^{j, m} = \langle j_1, j_2, j, m | j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle$$

Comme j_1, j_2 sont fixés, on notera par la suite

$$|j_1, j_2, j, m\rangle := |j, m\rangle$$

Théorie du moment cinétique en physique Quantique

Addition de moments cinétique

Valeurs possibles de J_z

Première règle de sélection Les valeurs propres $m\hbar$ de J_z sont telles que $m = m_1 + m_2$

$$-(j_1 + j_2) \leq m \leq j_1 + j_2$$

c'est à dire $m = -(j_1 + j_2), -(j_1 + j_2) + 1, \dots, (j_1 + j_2)$

Valeurs possibles de J^2 : Théorème fondamental de l'addition

Les seules valeurs possibles de j obtenues lors de l'addition de deux moments cinétiques \vec{J}_1 et \vec{J}_2 sont celles vérifiant :

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

$$\mathcal{E}(j_1, j_2) = \mathcal{E}_{|j_1-j_2|} \oplus \mathcal{E}_{|j_1-j_2|+1} \oplus \dots \mathcal{E}_{j_1+j_2}$$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Valeurs propres de J^2

Théorème (deuxième règle de sélection):

Les seules valeurs propres de \hat{J}^2 sont données telles que :

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$$

$$\mathcal{E}(j_1, j_2) = \underbrace{\mathcal{E}_{|j_1-j_2|} \oplus \mathcal{E}_{|j_1-j_2|+1} \oplus \dots \oplus \mathcal{E}_{j_1+j_2-1} \oplus \mathcal{E}_{j_1+j_2}}_{\text{sous espaces invariants}} \quad (7)$$

Chaque espace $\mathcal{E}_{j'}$ est engendré par $2j' + 1$ vecteurs $|j', m\rangle$

$$\begin{aligned} \dim \mathcal{E} &= \sum_{|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = \sum_{|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (j+1)^2 - j^2 \\ &= [(j_1+j_2+1)^2 - (j_1+j_2)^2] + [(j_1+j_2)^2 - (j_1+j_2-1)^2] - \dots + [(|j_1-j_2|+1)^2 - (|j_1-j_2|)^2] \\ &= (j_1+j_2+1)^2 - (|j_1-j_2|)^2 = (2j_1+1)(2j_2+2) \end{aligned}$$

$\dim \mathcal{E} = (2j_1+1)(2j_2+2)$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Exemple: $j_1 = 2$ et $j_2 = 3/2$

$$|\bullet\rangle = |j = 5/2, M = 3/2\rangle = f(|m_1, m_2\rangle)$$

$$\rightarrow |j_{\max} = 7/2, M_{\max} = 7/2\rangle = |m_{1\max} = 2, m_{2\max} = 3/2\rangle$$

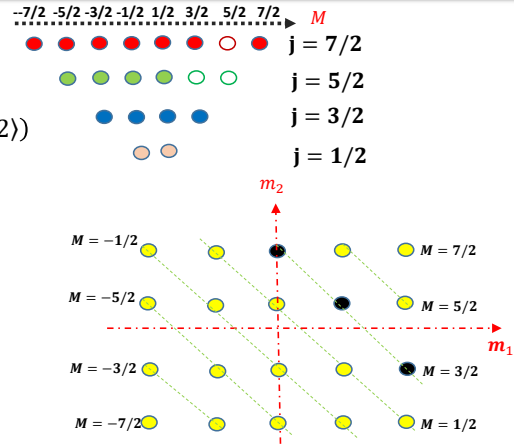
$$\rightarrow J_- |j_{\max} = 7/2, M_{\max} = 7/2\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) (|m_{1\max} = 2, m_{2\max} = 3/2\rangle)$$

$$\rightarrow a_- \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right) |7/2, 5/2\rangle = a_- (2, 2) |1, 3/2\rangle + a_- \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right) |2, 1/2\rangle$$

$$a_{\pm}(p, q) = \sqrt{p(p+1) - q(q \pm 1)} = \sqrt{(p \mp q)(p \pm q + 1)}$$

$$a_- \left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right) = \sqrt{7} \quad a_- (2, 2) = \sqrt{4} \quad a_- \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right) = \sqrt{3}$$

$$|7/2, 5/2\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}} |1, 3/2\rangle + \sqrt{\frac{3}{7}} |2, 1/2\rangle$$



$$\langle \circ | \circ \rangle = 0 \text{ c'est-à-dire } \langle 7/2, 5/2 | 5/2, 5/2 \rangle = 0$$

$$a = -\sqrt{\frac{3}{7}} \text{ et } b = \sqrt{\frac{4}{7}}$$

$$\begin{cases} a \sqrt{\frac{4}{7}} + b \sqrt{\frac{3}{7}} = 0 \\ |a|^2 + |b|^2 = 1 \end{cases}$$



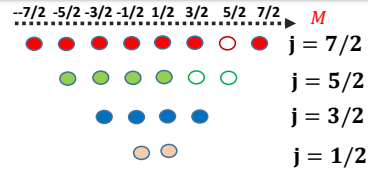
$$|7/2, 5/2\rangle = -\sqrt{\frac{3}{7}} |1, 3/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}} |2, 1/2\rangle$$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Exemple: $j_1 = 2$ et $j_2 = 3/2$

➤ $|5/2, 5/2\rangle = a|1, 3/2\rangle + b|2, 1/2\rangle$

➤ $\langle \circ | \circ \rangle = 0$ c'est-à-dire $\langle 7/2, 5/2 | 5/2, 5/2 \rangle = 0$



$$\begin{cases} a\sqrt{\frac{4}{7}} + b\sqrt{\frac{3}{7}} = 0 \\ |a|^2 + |b|^2 = 1 \end{cases} \Rightarrow a = -\sqrt{\frac{3}{7}} \text{ et } b = \sqrt{\frac{4}{7}} \quad \boxed{|5/2, 5/2\rangle = -\sqrt{\frac{3}{7}}|1, 3/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}}|2, 1/2\rangle}$$

➤ $J_-|5/2, 5/2\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) \left(-\sqrt{\frac{3}{7}}|1, 3/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}}|2, 1/2\rangle \right)$

$$a_{-}\left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right)|5/2, 3/2\rangle = -\sqrt{\frac{3}{7}}a_{-}(2, 1)|0, 3/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}}a_{-}(2, 2)|1, 1/2\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}}a_{-}\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)|1, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}}a_{-}\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)|2, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$\boxed{|5/2, 3/2\rangle = -\sqrt{\frac{18}{7}}|0, 3/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{35}}|1, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{16}{35}}|2, -\frac{1}{2}\rangle}$$

$$\begin{aligned} a_{-}\left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) &= \sqrt{5} \\ a_{-}(2, 1) &= \sqrt{6} \\ a_{-}\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \sqrt{4} \\ a_{-}(2, 2) &= \sqrt{4} \\ a_{-}\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) &= \sqrt{3} \end{aligned}$$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Exemple: $j_1 = 3$ et $j_2 = 5$

$$|j=2, M=0\rangle$$

$$|j=5, M=4\rangle = f(|m_1, m_2\rangle)$$

$$|j=5, M=4\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1+m_2=4}} C_{m_1, m_2} |m_1, m_2\rangle$$

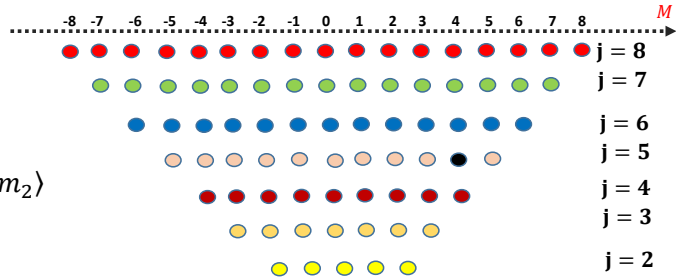
$$|j=5, M=4\rangle = a_1|-1,5\rangle + a_2|0,4\rangle + a_3|1,3\rangle + a_4|2,2\rangle + a_5|3,1\rangle + a_6|4,0\rangle$$

$$|j=8, M=8\rangle = |m_1=j_1, m_2=j_2\rangle = |m_1=3, m_2=5\rangle$$

$$J_- (|j=8, M=8\rangle) = (J_{1-} + J_{2-}) (|m_1=3, m_2=5\rangle)$$

$$a_-(8,7) |j=8, M=7\rangle = a_-(3,3) |2,5\rangle + a_-(5,5) |3,4\rangle$$

$$|j=8, M=7\rangle = \sqrt{\frac{6}{16}} |2,5\rangle + \sqrt{\frac{10}{16}} |3,4\rangle$$



$$a_{\pm}(p, q) = \sqrt{p(p+1) - q(q \pm 1)}$$

$$a_-(8,7) = \sqrt{16}$$

$$a_-(3,3) = \sqrt{6}$$

$$a_-(5,5) = \sqrt{10}$$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

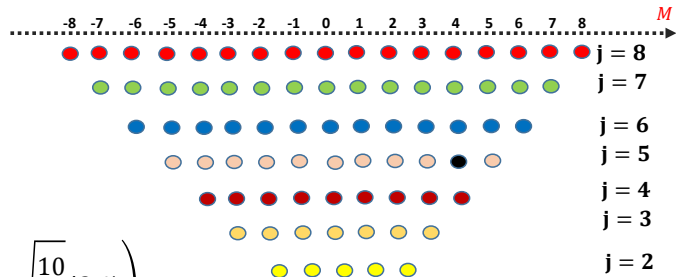
Exemple: $j_1 = 3$ et $j_2 = 5$

$$|j = 8, M = 7\rangle = \sqrt{\frac{6}{16}}|2,5\rangle + \sqrt{\frac{10}{16}}|3,4\rangle$$

$$J_-|j = 8, M = 7\rangle = (J_{1-} + J_{2-})\left(\sqrt{\frac{6}{16}}|2,5\rangle + \sqrt{\frac{10}{16}}|3,4\rangle\right)$$

$$|j = 8, M = 6\rangle = \sqrt{\frac{1}{8}}|1,5\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}|2,4\rangle + \sqrt{\frac{3}{8}}|3,3\rangle$$

$$|j = 5, M = 4\rangle = -\sqrt{\frac{36}{91}}|-1,5\rangle + \sqrt{\frac{6}{455}}|0,4\rangle + \sqrt{\frac{64}{455}}|1,3\rangle + \sqrt{\frac{27}{91}}|2,2\rangle + \sqrt{\frac{2}{13}}|3,1\rangle$$



Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Coefficients de Clebsch-Gordan

A chaque couple (j, m) donnée par les règles de sélection correspond un vecteur $|j, m\rangle$ qui est un vecteur propre commun à \hat{j}^2 et \hat{j}_z

Les vecteurs $|j, m\rangle$ constituent une base orthonormée dans le sous espace $\mathcal{E}(j_1, j_2)$

$$\begin{aligned}
 |j, m\rangle &= \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m=m_1+m_2}} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j, m \rangle \\
 |j, m\rangle &= \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m=m_1+m_2}} C_{m_1, m_2}^{jm} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\
 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= \sum_{j, m} |j, m\rangle \langle j, m | j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle
 \end{aligned}$$

$$C_{m_1, m_2}^{jm} = \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j, m \rangle = \langle m_1, m_2 | j, m \rangle \quad (8)$$

$$C_{m_l, m_s}^{jm} : \quad \text{Coefficients de Clebsch-Gordan}$$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Coefficients de Clebsch-Gordan: Propriétés

➤ Ils sont réels

$$(C_{m_1, m_2}^{jm})^* = C_{m_1, m_2}^{jm} \quad (9)$$

➤ Relations d'orthogonalité

$$\sum_{m_1, m_2} C_{m_1, m_2}^{j' m'} C_{m_1, m_2}^{jm} = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (11)$$

$$= \delta_{m_2 m'_2} \delta_{m_1 m'_1} \quad (12)$$

$$C_{m_1, m_2}^{jm} \neq 0 \quad \text{Si } -j_1 \leq m_1 \leq j_1, \text{ et } -j_2 \leq m_2 \leq j_2 \\ \text{avec } m = m_1 + m_2 \text{ et } -j \leq m \leq j$$

➤ Dans le cas : $m = j, m_1 = j_1$ et $m_2 = j - j_1$

$$\text{on a } -j_2 \leq j - j_1 \leq j_2$$

$$\text{ou encore } j_1 - j_2 \leq j \leq j_1 + j_2$$

➤ Dans le cas : $m = j, m_1 = j - j_2$ et $m_2 = j_2$

$$\text{on a } -j_1 \leq j - j_2 \leq j_1$$

$$\text{ou encore } j_2 - j_1 \leq j \leq j_1 + j_2$$

On conclut que $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ l'inégalité triangulaire

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Coefficients de Clebsch-Gordan: Relations de récurrences,

Proposition

Les coefficients de Clebsch Gordan de l'équation (8) satisfont les relations de récurrences suivantes

$$a_{\pm}(j_1, m_1 \mp 1) C_{m_1 \mp 1, m_2}^{jm} + a_{\pm}(j_2, m_2 \mp 1) C_{m_1, m_2 \mp 1}^{jm} = a_{\pm}(j, m) C_{m_1, m_2}^{jm \pm 1} \quad (13)$$

Démonstration

$$a_{\pm}(p, q) = \sqrt{p(p+1) - q(q \pm 1)}$$

$$|j, m\rangle = \sum_{m'_1, m'_2} C_{m'_1, m'_2}^{jm} |m'_1, m'_2\rangle$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \sum_{m'_1, m'_2} C_{m'_1, m'_2}^{jm} J_{\pm} |m'_1, m'_2\rangle$$

$$\begin{aligned} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle &= \hbar \sum_{m'_1, m'_2} C_{m'_1, m'_2}^{jm} \sqrt{j_1(j_1+1) - m'_1(m'_1 \pm 1)} |m'_1 \pm 1, m'_2\rangle \\ &\quad + \hbar \sum_{m'_1, m'_2} C_{m'_1, m'_2}^{jm} \sqrt{j_2(j_2+1) - m'_2(m'_2 \pm 1)} |m'_1, m'_2 \pm 1\rangle \end{aligned}$$

$$\hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \langle m_1, m_2 | j, m+1 \rangle = \hbar \sum_{m'_1, m'_2} C_{m'_1, m'_2}^{jm} \langle m_1, m_2 | m'_1 + 1, m'_2 \rangle \dots$$

$$x < j, m$$

$$\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} C_{m_1, m_2}^{j, m+1} = \sum_{m'_1, m'_2} C_{m'_1, m'_2}^{j, m} \sqrt{j_1(j_1+1) - m'_1(m'_1+1)} \delta_{m_1, m'_1+1} \times \delta_{m_2, m'_2}$$

$$+ \sum_{m'_1, m'_2} C_{m'_1, m'_2}^{j, m} \sqrt{j_2(j_2+1) - m'_2(m'_2+1)} \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2+1}$$

$$= C_{m_1-1, m_2}^{j, m} \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}$$

$$+ C_{m_1, m_2-1}^{j, m} \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}$$

$$a_+(j, m) C_{m_1, m_2}^{j, m+1} = a_-(j_1, m_1) C_{m_1-1, m_2}^{j, m} + a_-(j_2, m_2) C_{m_1, m_2-1}^{j, m}$$

$$\begin{aligned} a_+(j, m) C_{m_1, m_2}^{j, m+1} &= a_+(j_1, m_1-1) C_{m_1-1, m_2}^{j, m} + a_+(j_2, m_2-1) C_{m_1, m_2-1}^{j, m} \\ (a_+(j, m) &= a_+(j, m-1)) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left\{ a_+(j_1, m_1-1) C_{m_1-1, m_2}^{j, m} + a_+(j_2, m_2-1) C_{m_1, m_2-1}^{j, m} \right\} = a_+(j, m) C_{m_1, m_2}^{j, m+1}$$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Coefficients de Clebsch-Gordan: Relations de récurrences,

Les coefficients pour la grande valeur du m , c'est à dire ($m = j$)

$$(m = j) \longrightarrow a_{\pm}(j, \pm j) = 0$$

la relation(10) s'écrit comme:

$$a_{+}(j_1, m_1 + 1) c_{m_1+1, m_2}^{jj} + a_{+}(j_2, m_2 + 1) c_{m_1, m_2+1}^{jj} = 0 \quad (14)$$

$$c_{m_1+1, m_2}^{jj} = -\frac{a_{+}(j_2, m_2 + 1)}{a_{+}(j_1, m_1 + 1)} c_{m_1, m_2+1}^{jj} \quad (15)$$

L'application de cette formule permet de déterminer tous les

coefficients c_{m_1, m_2}^{jj} en tenant compte de la condition de normalisation: (16)

$$\sum_{m_1} |c_{m_1, j-m_1}^{jj}|^2 = 1$$

Théorème général d'addition de deux moments cinétiques j_1 et j_2 .

Coefficients de Clebsch-Gordan: Formule de Racah,

$$C_{m_1, m_2}^{jm} = \delta_{m, m_1 + m_2} \Delta(j_1, j_2, j) \times \sum_t \frac{(-1)^t}{t!} \frac{[(2j+1)(j+m)!(j-m)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!]^{1/2}}{(j_1+j_2-j-t)!(j_1-m_1-t)!(j_2+m_2-t)!(j-j_2+m_1+t)!(j-j_1-m_2+t)!} \quad (17)$$

$$\Delta(j_1, j_2, j) = \left[\frac{(j_1+j_2-j)!(j_1-j_2+j)!(-j_1+j_2+j)!}{(j_1+j_2+j+1)!} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Cette formule est utilisée souvent pour calculer les CC-G en utilisant le calcul numérique

Opérateurs scalaire et vectoriel

Opérateur scalaire :

_On dit qu'une observable \mathcal{O} est un opérateur scalaire si elle invariante par rotation :

$$[\mathcal{O}, \mathcal{R}_{\hat{u}, \theta}] = 0 \quad (19)$$

Avec $\mathcal{R}_{\hat{u}, \theta} = e^{\frac{1}{i\hbar} \theta \hat{u} \cdot \hat{J}}$

_Ceci signifie qu'un opérateur scalaire commute avec toutes les composantes du moment cinétique \hat{J} :

$$[\mathcal{O}, \hat{J}_i] = 0 \quad (20)$$

Propriétés:

$$\triangleright \langle \alpha, j, m | \mathcal{O} | \beta, j', m' \rangle = 0 \text{ si } m' \neq m \quad (21)$$

Où α et β ont des nombres quantiques décrivant les valeurs propres d'autres observables agissant respectivement dans les espaces de Hilbert \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 . Par la suite on va omettre ces indices,

➤ Si on note par $\mathcal{O}_m = \langle j, m | \mathcal{O} | j', m' \rangle$, on peut montrer que

$$a_+(j, m) \mathcal{O}_m = a_+(j', m') \mathcal{O}_{m+1} \quad (22)$$

Exemples : $\hat{r}^2, \hat{p}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \dots$

Opérateurs scalaire et vectoriel

Opérateur vectoriel :

un triplet d'opérateur $(\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z)$ est appelé opérateur vectoriel si ses composantes vérifient les relations de commutation avec le moment cinétique \hat{J} comme suit

$$[\hat{V}_j, \hat{J}_k] = i\hbar\epsilon_{jkl}\hat{V}_l \quad (23)$$

$$\text{Si on pose } \hat{V}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{V}_x + i\hat{V}_y), \hat{V}_0 = \hat{V}_z \text{ et } \hat{V}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{V}_x - i\hat{V}_y) \quad (24)$$

on peut montrer que

$$[\hat{J}_z, \hat{V}_q] = \hbar q \hat{V}_q \quad (25)$$

$$[\hat{J}_{\pm}, \hat{V}_q] = \hbar\sqrt{2 - q(q \pm 1)}\hat{V}_{q\pm 1} \quad (26)$$

Opérateur vectoriel :

➤ En multipliant le ket $|j', m'\rangle$ par $[\hat{J}_z, \hat{V}_q]$ on peut montrer que les éléments matricielles $\langle j m | \hat{V}_q | j' m' \rangle \neq 0$ si $m \neq m' + q$.

➤ En multipliant à gauche le ket $|j', m'\rangle$ par $\hat{J}_{\pm} \hat{V}_q$ et projetant sur $\langle j m |$ on peut montrer que les éléments matricielles $\langle j m | \hat{V}_q | j' m' \rangle$ sont exprimés par :

$$a_{\mp}(j, m) \langle j m \mp 1 | \hat{V}_q | j' m' \rangle - a_{\pm}(j', m') \langle j m | \hat{V}_q | j' m' \pm 1 \rangle = \sqrt{2 - q(q \pm 1)} \langle j m | \hat{V}_{q \pm 1} | j' m' \rangle \quad (27)$$

Pour trouver le lien avec les coefficient de CG, on peut faire la correspondance suivante dans l'équation (13)

$$(j', m') \leftrightarrow (j_1, m_1), (1, q) \leftrightarrow (j_2, m_2)$$

L'équation (13) peut se réécrire selon la forme suivante

$$a_{\mp}(j, m) c_{m', q}^{jm \mp 1} - a_{\pm}(j', m') c_{m' \pm 1, q}^{jm} = \sqrt{2 - q(q \pm 1)} c_{m', q \pm 1}^{jm} \quad (27)$$

Théorème de Wigner-Eckart

$$\langle \alpha, j, m_1 | T_q^k | \alpha', j', m_2 \rangle = \frac{\langle jm_1 | k, q, j', m_2 \rangle}{\sqrt{2j+1}} c_{jj'}(\alpha, \alpha')$$

A l'intérieur du sous-espace \mathcal{E}_j tous les opérateurs vectoriels \hat{V} sont proportionnels à \hat{J} :

$$\hat{V} = r(j) \hat{J}$$

$$r(j) = \frac{C_{j',m',1,q}^{j'm'}}{\langle j m | \hat{V}_q | j' m' \rangle}$$

Chapitre 3

Atome d'hydrogène

Atome d'hydrogène

Introduction

L'un des problèmes les plus importants en mécanique quantique est l'étude de l'atome d'hydrogène. C'est un système à deux corps décrit par l'équation de Schrödinger qui admet une solution analytique exacte (des petites corrections qu'on néglige). Une telle étude nous permet d'appréhender les concepts de base pour comprendre des systèmes à plusieurs corps comme les atomes à plusieurs électrons et molécules.

Le problème de l'atome d'hydrogène est un excellent exemple didactique pour étudier les systèmes de dimensions supérieures et il présente un exemple concret de l'étude du moment cinétique que nous avons discuté dans le chapitre

Potentiel Central

La dynamique de la particule est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (3.1)$$

où H est l'hamiltonien de la particule

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{R}) \quad (3.2)$$

L'opérateur impulsion $\vec{P} = -i\hbar\nabla_r = (-i\hbar\partial_x, -i\hbar\partial_y, -i\hbar\partial_z)$, L'hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\vec{R}) \quad (3.3)$$

où $\nabla_r^2 = -i\hbar(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2)$,

Potentiel Central

en utilisant les coordonnées sphérique, on peut réécrire 3.3 :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + V(R). \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(R), \\ |\vec{L}|^2 &= -\hbar^2\left\{-\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)^2 - \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right\}. \\ H\psi(\vec{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(R)\right)\psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Potentiel Central

$\{H, L^2, L_z\}$ est un E.C.O.C, par conséquent les états propres de H sont aussi états propres de L_z et L^2 et seront indexés par m et ℓ ,

$$\Psi(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi). \quad (3.6)$$

où les fonctions $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ normalisées sont les harmoniques sphériques et vérifiant l'équation :

$$L^2Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \hbar^2\ell(\ell+1)Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (3.7)$$

En substituant (3.6) dans l'équation (3.5), on obtient :

$$H(R_\ell(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(R) \right) R_\ell(r) (Y_{\ell,m}(\theta, \phi))$$

$$E(R_\ell(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right) (R_\ell(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi))$$

question : l'énergie E et la fonction radiale $R(r)$ dépendent-elles d'autres nombres quantique ?

Potentiel Central

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la fonction radiale $R_\ell(r)$ dépend du nombre quantique ℓ et ne dépend pas de m . $R_\ell(r)$ est une fonction de carré sommable et dépend aussi du nombre quantique principal n , il en est de même pour les énergies E qu'on les notera $E_{n,\ell}$. on obtient donc une équation différentielle de second ordre :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{n,\ell}(r) + V(r)R_{n,\ell}(r) = ER_{n,\ell}(r) \quad (3.8)$$

Pour une valeur fixée de ℓ , l'énergie E est dégénérée $2\ell + 1$ fois.

Il est souvent utile d'introduire une fonction

$$u_{n,\ell}(r) = rR_{n,\ell}(r) \quad (3.9)$$

$u_{n,\ell}(r)$ satisfait l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{n,\ell}(r)}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} u_{n,\ell}(r) \quad (3.10)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{n,\ell}(r)}{dr^2} + V_{eff} u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} u_{n,\ell}(r) \quad (3.11)$$

avec $V_{eff} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r)$ est un potentiel effectif dont le premier terme est appelé **barrière de potentiel centrifuge**.

Potentiel Central

Sphère de potentiel infini

Considérons une sphère de rayon a :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 \leq r \leq a \\ \infty & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (3.12)$$

En utilisant l'équation (3.8) on peut montrer que la fonction d'onde radiale satisfait :

$$\frac{d^2 R_{n,\ell}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_{n,\ell}(r)}{dr} + \left(k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R_{n,\ell}(r) = 0 \quad (3.13)$$

avec $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ dans la région $0 \leq r \leq a$.

Si on fait le changement d'échelle $z = kr$, l'équation différentielle (3.13) peut s'écrire :

$$\frac{d^2 R_{n,\ell}(z)}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dR_{n,\ell}(z)}{dz} + \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{z^2} \right] R_{n,\ell}(z) = 0. \quad (3.14)$$

Potentiel Central

Sphère de potentiel infini

solutions indépendantes de cette équation sont appelées les fonction de Bessel sphériques et sont données par :

$$j_\ell(z) = z^\ell \left(-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \left(\frac{\sin z}{z} \right), \quad (3.15)$$

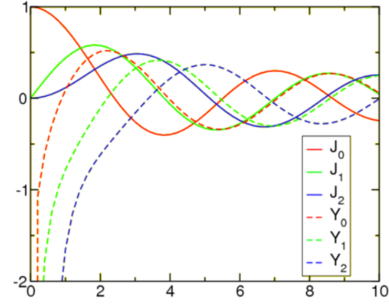
$$y_\ell(z) = -z^\ell \left(-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \left(\frac{\cos z}{z} \right). \quad (3.16)$$

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z} \quad (3.17)$$

$$j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} \quad (3.18)$$

$$y_0(z) = -\frac{\cos z}{z} \quad (3.19)$$

$$y_1(z) = -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z} \quad (3.20)$$



Potentiel Central

Sphère de potentiel infini : Énergie

- Les fonctions y_ℓ ne sont pas physiques au point $z = 0$ car elles ne sont pas de carré sommable.
- Les fonctions d'ondes radiales $R_{n,\ell}$ sont proportionnelles aux fonctions de Bessel j_ℓ .
- Pour satisfaire les conditions aux bords $R_{n,\ell}(z = a) = R_{n,\ell}(z = 0) = 0$, les fonctions de Bessel s'annulent aux points $z_{n,\ell} = ka$.
- Les énergies permises sont obtenues à partir des points d'annulation des fonctions de Bessel : $E_{n,\ell} = z_{n,\ell}^2 \frac{\hbar^2}{2ma^2}$

$$\ell = 0, z_{n,0} = n\pi, \quad E_{n,0} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$\ell \geq 1, z_{n,\ell}, \quad E_{n,\ell} = z_{n,\ell}^2 \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

Potentiel Central

Sphère de potentiel infini : Fonctions d'ondes

Les fonctions propres sont données par

$$R_{n,\ell}(r) = A_{n,\ell} j_\ell(kr)$$

avec $A_{n,\ell}$ sont des constantes de normalisation qui sont déterminées en utilisant :

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_{n,\ell}(r)|^2 = 1$$

$$— \ell = 0, \quad j_0(z) = \frac{\sin(z)}{z} \Rightarrow A_{n,0} = \frac{\sqrt{2}z_{n,0}}{a^{3/2}\sqrt{1-\sin(2z_{n,0})/2z_{n,0}}}$$

$$— n = 1,$$

$$— z_{1,0} = \pi \Rightarrow A_{1,0} = \frac{\sqrt{2}\pi}{a^{3/2}}$$

$$— n = 2, \quad z_{2,0} = 6.28 \quad z_{21} = 7.72 :$$

$$— A_{2,1} = \frac{2z_{2,1}^2}{a^{3/2}\sqrt{z_{2,1}\sin(2z_{2,1})+2\cos(2z_{2,1})+2z_{2,1}^2-2}}$$

$$— A_{2,0} = \frac{\sqrt{2}z_{2,0}}{a^{3/2}\sqrt{1-\sin(2z_{2,0})/2z_{2,0}}}$$

Potentiel Central

Sphère de potentiel infini : Fonctions d'ondes

$$R_{n,\ell}(r) = A_{n,\ell}j_\ell(kr)$$

$$R_{1,0}(r) = A_{1,0}j_0\left(\frac{z_{1,0}r}{a}\right)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi r}{a}\right)}{r}$$

$$R_{2,0}(r) = A_{2,0}j_0\left(\frac{z_{2,0}r}{a}\right)$$

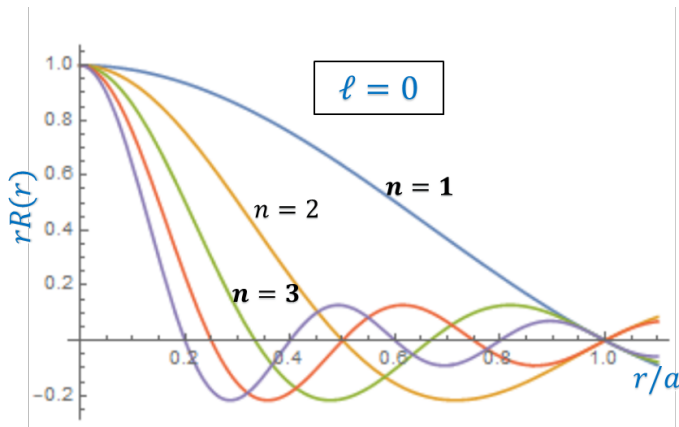
$$= \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{\sin\left(\frac{2\pi r}{a}\right)}{r}$$

$$\ell = 1$$

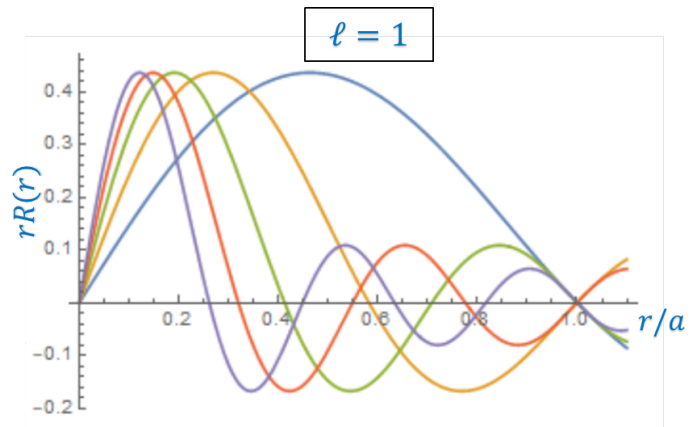
$$R_{n,\ell}(r) = A_{n,\ell}j_\ell(kr)$$

Potentiel Central

Sphère de potentiel infini : Fonctions d'ondes



$$R_{n,0}(r) = A_{n,0}j_\ell(kr)$$



$$R_{n,1}(r) = A_{n,1}j_\ell(kr)$$

le nombre quantique radial \mathbf{n} détermine le nombre de nœuds dans la fonction d'onde lorsque la variable radiale r varie entre 0 et a (sans compter les nœuds à $r = 0$ ou $r = a$). Ainsi, $\mathbf{n}=1$ correspond à aucun nœud, $\mathbf{n}=2$ à un seul nœud, $\mathbf{n}=3$ à deux nœuds, etc

La probabilité de trouver la particule entre r et $r + dr$ est proportionnelle à $r^2 |R_{n,\ell}(r)|$

Atome d'hydrogène

Introduction

Comme nous l'avons mentionné au début du chapitre, l'équation de Schrödinger décrivant l'atome d'hydrogène peut être résolue de manière exacte, elle admet une solution analytique. C'est une étude essentielle pour comprendre le comportement physique des systèmes atomiques à plusieurs électrons.

Atome d'hydrogène

Potentiel Coulombien

Dans cette section, nous considérons un problème réel à deux corps soumis à un potentiel central électrostatique, c'est le cas par exemple de l'atome de l'hydrogène. On note respectivement m_p et m_e la masse du proton et celle de l'électron, on a : $m_p = 1836,1527m_e$.

l'électron et le proton, interagissent via un potentiel Coulombien.

$$V(r) = -\kappa \frac{e^2}{r}, \quad \text{avec } \kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (3.21)$$

Le problème du mouvement de deux particules en interaction peut se ramener à celui d'une particule fictive, de masse réduite $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$, autour du centre de masse. Comme la masse du proton est supérieure à celle de l'électron :

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_p m_e}{m_p(1 + \frac{m_e}{m_p})} \approx m_e \quad (3.22)$$

Atome d'hydrogène

Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement relatif du système réduit est donnée par (??) :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r(\vec{r}) - \kappa \frac{e^2}{r} \psi_r(\vec{r}) = E_r \psi_r(\vec{r}) \quad (3.23)$$

On note $\nabla_r^2 := \nabla^2$ et $E_r := E$).

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (3.24)$$

La méthode des séparations des variables permet d'écrire $\psi(\vec{r})$ comme produit d'une harmonique sphérique $Y(\theta, \phi)$ et une partie radiale $R(r)$:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \phi). \quad (3.25)$$

Atome d'hydrogène

Équation de Schrödinger

Les états propres communs aux observables H, \mathbf{L}^2 et L_z sont de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

pour $\ell = 0, 1, \dots$ et $m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$. La partie radiale de l'équation de Schrödinger peut être écrite

$$R'' + \frac{2}{r}R' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R + \frac{2\lambda}{r}R = \kappa^2 R, \quad (3.26)$$

avec

$$\lambda = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}, \quad E = \frac{-\hbar^2 \kappa^2}{2m_e}.$$

Atome d'hydrogène

Comportement Asymptotique : $r \rightarrow \infty$

L'objectif de ce chapitre est de comprendre *toutes* les solutions (normalisables) de cette équation (3.26). Comme dans le cas de l'oscillateur harmonique, l'astuce pour résoudre cela est de voir ce qui se passe pour de grandes valeurs de r , et de "deviner" un facteur commun des solutions.

$$R'' \sim \kappa^2 R.$$

Cela implique que $R \sim e^{-\kappa r}$ pour de grandes valeurs de r .

Atome d'hydrogène

Comportement pour de petites valeurs de $r \rightarrow 0$

Pour de petites valeurs de r , nous savons par hypothèse que R est fini, tandis que R' et R'' divergent, multiplions donc par r^2 et négligeons les termes rR et $r^2 R$ pour obtenir

$$r^2 R'' + 2rR' - \ell(\ell+1)R \sim 0.$$

Cela donne la solution $R \sim r^\ell$.

Atome d'hydrogène

Solution proposée

En conséquence, on est amené à chercher une solution exacte de l'équation radiale (??) sous la forme :

$$R(r) = Cr^\ell e^{-\kappa r}.$$

Après substitution dans l'équation (3.26) on trouve l'expression suivante :

$$2(\ell r^{\ell-1})(-\kappa e^{-\kappa r}) + 2(r^{\ell-1})(-\kappa e^{-\kappa r}) + 2\lambda r^{\ell-1} e^{-\kappa r} = 0. \quad (3.27)$$

Après simplification on trouve :

$$(\ell + 1)\kappa = \lambda. \quad (3.28)$$

Ainsi, pour tout entier $n = \ell + 1 = 1, 2, 3, \dots$, il existe des états liés avec des énergies :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\lambda^2}{n^2} = -\frac{1}{2} m_e \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} = \frac{E_I}{n}$$

avec $E_I = -\frac{k^2 m_e^4}{2\hbar^2}$ est l'énergie de la première ionisation de l'atome d'hydrogène

Atome d'hydrogène

Solution générale

La solution précédente est une solution particulière de l'équation de Schrödinger décrivant l'atome de l'hydrogène qui nous a permis de calculer l'expression de l'énergie. Par la suite on donnera une solution générale qui permettra aussi de déterminer les fonctions d'onde décrivant le comportement quantique de l'atome d'hydrogène. Pour ce faire, considérons une solution générale donnée par :

$$R(r) = e^{-\kappa r} f(r). \quad (3.29)$$

En utilisant la relation (3.26), on trouve une équation différentielle :

$$f'' + \frac{2}{r} f' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f = 2 \left(\kappa f' + (\kappa - \lambda) \frac{f}{r} \right). \quad (3.30)$$

Atome d'hydrogène

Séries en puissance

Pour résoudre cette équation différentielle nous utilisons l'approche de Frobenius qui consiste à rechercher des solutions sous forme de séries. Pour cela, on considère :

$$f(r) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p r^{p+\sigma}, \quad a_0 \neq 0. \quad (3.31)$$

le paramètre σ est introduit pour permet d'ajouter une "correction" à la puissance de r , afin de mieux capturer le comportement de la solution près du point de singularité $r = 0$.

Après substitution dans (3.30) on trouve :

$$\sum_{p \geq 0} ((p + \sigma)(p + \sigma - 1) - \ell(\ell + 1)) a_p r^{p+\sigma-2} = \sum_{p \geq 0} 2(\kappa(p + \sigma + 1) - \lambda) a_p r^{p+\sigma-1}. \quad (3.32)$$

Atome d'hydrogène

Équation indicelle

Le terme de plus bas puissance en r donne une équation dite indicelle :

$$\sigma(\sigma + 1) - \ell(\ell + 1) = (\sigma - \ell)(\sigma + \ell + 1) = 0.$$

Ainsi, soit $\sigma = \ell$ soit $\sigma = -(\ell + 1)$. Nous rejetons la solution $\sigma = -(\ell + 1)$ car cela rendrait f et donc R singuliers en $r = 0$. On garde $\sigma = \ell$.

En tenant compte des ordres supérieures en $r^p, p \geq 1$, on trouve une relation récurrente entre les coefficients a_p :

$$a_p = \frac{2(\kappa(p + \ell) - \lambda)}{p(p + 2\ell + 1)} a_{p-1}, \quad p \geq 1. \quad (3.33)$$

pour les valeurs de p assez larges, on a

$$\frac{a_p}{a_{p-1}} \sim \frac{2\kappa}{p}$$

Atome d'hydrogène

Équation indicielle

ou encore

$$\frac{a_p}{a_0} \sim \frac{(2k)^p}{p!}$$

lorsque $p \rightarrow \infty$, ce qui correspond au comportement de

$$R(r) \sim r^\ell e^{\kappa r}$$

cela signifie que la fonction $R(r)$ diverge quand $r \rightarrow \infty$ ce qui n'est pas acceptable physiquement, donc il est nécessaire de tronquer la série (3.31) et donc il doit exister une valeur maximale $p_{max} \geq 0$, telle que $a_{p_{max}} \neq 0$ et $a_{p_{max}+1} = 0$ c'est à dire :

$$a_{p_{max}+1} = \frac{2(\kappa(p_{max} + 1 + \ell) - \lambda)}{(p_{max} + 1)(p_{max} + 2\ell + 2)} a_{p_{max}} = 0. \quad (3.34)$$

ou encore

$$\kappa(p_{max} + 1 + \ell) - \lambda = 0$$

Atome d'hydrogène

Niveaux d'énergie

Par conséquent, les valeurs possibles de λ sont

$$\kappa n = \lambda \text{ et } n \geq \ell + 1$$

Les niveaux d'énergie résultants sont exactement ceux que nous avons trouvés auparavant :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \kappa^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\lambda^2}{n^2}.$$

C'est à dire pour chaque n on a plusieurs valeurs de ℓ et pour chacune de ces valeurs correspondent $2\ell + 1$ valeurs possibles de m ($-\ell \leq m \leq \ell$). La dégénérescence totale g_n d'un niveau E_n se calcule en faisant la somme de toutes les valeurs possible de ℓ :

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (3.35)$$

Atome d'hydrogène

Nombres Quantiques

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (3.36)$$

- Le nombre $n = 1, 2, \dots$ est appelé nombre quantique principal et caractérise couche électronique.
- Le nombre $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ est appelé nombre quantique orbitale et caractérise une sous-couche électronique.
- Chaque sous-couche comporte $2\ell+1$ états distincts caractérisés par le nombre quantique m .

Atome d'hydrogène

Fonctions d'ondes

La fonctions radiales, solution de l'équation radiales (3.26), sont les fonctions propres correspondant aux énergies E_n et sont données par :

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{x}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi),$$

avec

$$R_{n\ell}(r) = r^\ell F_{n\ell}(r) e^{-\lambda r/n}, \quad (3.37)$$

où les fonctions $F_{n\ell}(r)$ sont reliées aux polynômes de Laguerre associés. D'après ce qui précède $F_{n\ell}(r) = \sum_{i=0}^{n-\ell-1} c_i r^i$

ainsi on peut écrire

$$F_{n\ell}(r) = N_{n\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right),$$

avec $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$ un polynôme de Laguerre associé, et $x = \frac{2r}{na_0}$, où a_0 est le rayon de Bohr.

Atome d'hydrogène

Fonctions d'ondes

Les polynômes de Laguerre associés sont définis par :

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} \left(e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \right),$$

ou, en termes des polynômes de Laguerre ordinaires $L_n(x)$:

$$L_n^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{n+k}(x).$$

Ainsi, $g_{n\ell}(r)$ s'exprime en termes de ces polynômes comme :

$$F_{n\ell}(r) = N_{n\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right).$$

Atome d'hydrogène

Fonctions d'ondes

La constante de normalisation $N_{n\ell}$ pour la fonction radiale $R_{n\ell}(r)$ est déterminée en imposant que la fonction d'onde totale soit normalisée :

$$\int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr = 1.$$

La fonction radiale est donnée par :

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} r^\ell e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right).$$

ou encore

$$\int_0^\infty \left| N_{n\ell} r^\ell e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \right|^2 r^2 dr = 1.$$

Atome d'hydrogène

Fonctions d'ondes

On sait que :

$$\int_0^\infty x^k e^{-x} [L_n^k(x)]^2 dx = \frac{(n+k)!}{n!},$$

où $x = \frac{2r}{na_0}$.

on obtient finalement la constante de normalisation $N_{n\ell}$:

$$N_{n\ell} = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}}.$$

Ainsi, la constante de normalisation $N_{n\ell}$ pour la fonction radiale est :

$$N_{n\ell} = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}}.$$

Atome d'hydrogène

Fonctions d'ondes

Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène sont le produit des fonctions radiales $R_{n,\ell}(r)$ par les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$:

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (3.38)$$

où

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (3.39)$$

et

$$R_{n,\ell}(r) = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{\ell+3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n(\ell+n)!}} r^\ell e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2r/na_0) \quad (3.40)$$

Atome d'hydrogène

Fonctions d'ondes

L'état de l'atome d'hydrogène est défini par les nombres quantiques n , ℓ et m :

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

Les fonctions d'ondes (3.38) des atomes sont également appelées des orbitales atomiques. Souvent on adopte la notation spectroscopique pour écrire les orbitales : $\psi_{n,\ell,m} \equiv nO_m$ où O est la lettre associée à l'orbitale selon la valeur de ℓ .

ℓ	0	1	2	3	...
Nom de l'orbitale (O)	s	p	d	f	...

Par exemple l'état $\psi_{1,0,0}$ est appelé orbitale $1s_0$, l'état $\psi_{2,1,1}$ est appelé orbitale $2p_1, \dots$

Chapitre 4

Théorie de perturbation indépendante du temps

Théorie de la perturbation

Introduction

- Méthode utilisée en mécanique quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger qui ne peut pas être résolue exactement.
- Elle s'applique à des systèmes où l'Hamiltonien total est décomposable en deux parties :
 - \hat{H}_0 : l'Hamiltonien non perturbé dont les solutions sont connues.
 - \hat{H}' : un terme perturbateur supposé faible.

$$H = H_0 + H'$$

Objectif : Calculer les corrections aux états propres et aux énergies du système.

Théorie de la perturbation

Introduction

Perturbation indépendante du temps

Le terme perturbateur \hat{H}' ne dépend pas explicitement du temps.

- Effet Zeeman : $H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}B$,
- Effet Stark : $H' = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$
- Couplage $\vec{L} \cdot \vec{S} \dots$

Chapitre 5

Théorie de perturbation indépendante du temps

Perturbation dépendante du temps

Le terme perturbateur \hat{H}' dépend du temps.

- Interaction d'un atome avec un champ électromagnétique oscillant,
- Dynamique des systèmes quantiques sous l'effet de perturbations temporelles rapides

Théorie de la perturbation

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \quad (5.1)$$

L'hamiltonien H_0 est appelé l'hamiltonien non perturbé et V est une perturbation supposée faible devant H_0 (c'est à dire les éléments de la matrice associée à V sont petits ou faibles par rapport à ceux de H_0). λ est un paramètre de perturbation $0 \leq \lambda \leq 1$. On suppose qu'on connaît le spectre et les états propres de H_0 :

$$H_0 \left| k^{(0)} \right\rangle = E_k^{(0)} \left| k^{(0)} \right\rangle, \quad k = 0, 1, \dots \quad (5.2)$$

On suppose que les valeurs propres sont ordonnées comme suit

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \dots \leq E_k^{(0)} \leq \dots \quad (5.3)$$

Théorie de la perturbation

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

les vecteurs propres de H_0 constituent une base orthonormée complète :

$$\langle k^{(0)} | l^{(0)} \rangle = \delta_{k,l} \quad \sum_k |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}| = 1. \quad (5.4)$$

considérons un état propre $n^{(0)}$ de H_0 d'énergie $E_n^{(0)}$ qui satisfait l'ordre suivant :

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \dots \leq E_{n-1}^{(0)} < \textcolor{red}{E_n^{(0)}} < E_{n+1}^{(0)} \leq \dots \quad (5.5)$$

c'est à dire $E_{n-1}^{(0)} \neq \textcolor{red}{E_n^{(0)}} \neq E_{n+1}^{(0)}$ est non dégénérée.

Théorie de la perturbation

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

objectif

Résoudre l'équation suivante :

$$H(\lambda)|n\rangle_\lambda = E_n(\lambda)|n\rangle_\lambda \quad (5.6)$$

$$(5.7)$$

avec $|n\rangle_\lambda$ est le vecteur propre de H associé à la valeur propre $E_n(\lambda)$.

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Développement perturbatif

On suppose que $|n\rangle_\lambda$ et $E_n(\lambda)$ sont développables en série :

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5.8)$$

$$|n\rangle_\lambda = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \quad (5.9)$$

$E_n^{(p)}$ et $|n^{(p)}\rangle$ sont respectivement les corrections de p^{eme} ordre de l'énergie $E_n^{(0)}$ et de l'état $|n^{(0)}\rangle$, ils sont indépendants de λ .

quand $\lambda \rightarrow 0$ $E_n(\lambda) \rightarrow E_n^0$.

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Développement perturbatif

On remplace les séries (5.8) et (5.9) dans l'équation (??), il vient :

$$\left(H_0 + \lambda V - E_n^{(0)} - \lambda E_n^{(1)} - \lambda^2 E_n^{(2)} \dots \right) \left(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \right) = 0 \quad (5.10)$$

On regroupe les termes selon les puissances successives de λ et on identifie les termes de même puissance de λ pour obtenir les équations suivantes

$$(\lambda^0) : \left(H_0 - E_n^{(0)} \right) |n^{(0)}\rangle = 0 \quad (5.11)$$

$$(\lambda^1) : \left(H_0 - E_n^{(0)} \right) |n^{(1)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - V \right) |n^{(0)}\rangle \quad (5.12)$$

$$(\lambda^2) : \left(H_0 - E_n^{(0)} \right) |n^{(2)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - V \right) |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \quad (5.13)$$

\vdots

$$(\lambda^k) : \left(H_0 - E_n^{(0)} \right) |n^{(k)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - V \right) |n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k)} |n^{(0)}\rangle$$

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Correction de l'énergie au premier ordre

la correction de l'énergie à l'ordre 1, il faut résoudre l'équation (5.12).

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) |n^{(1)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - V \right) |n^{(0)}\rangle \quad (5.14)$$

Pour ce faire, projetons cette équation sur le ket $|n^{(0)}\rangle$, il vient :

$$\langle n^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)} | E_n^{(1)} - V | n^{(0)} \rangle \quad (5.15)$$

compte tenu de l'hermiticité de H_0 , $\langle n^{(0)} | H_0 = (H_0 | n^{(0)} \rangle)^* = E_n^{(0)} \langle n^{(0)} |$. Le premier terme de (5.15) est nul, on en déduit alors :

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \quad (5.16)$$

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Correction de l'énergie au premier ordre

Ainsi, la correction apportée à l'énergie non perturbée est égale à la valeur moyenne de la perturbation V :

$$E_n(\lambda) \approx E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle + O(\lambda^2) \quad (5.17)$$

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Correction des états propres au premier ordre

Projection de l'équation (5.14) sur un état arbitraire $|k_\alpha^{(0)}\rangle$ de H_0 ($k \neq n$, et $E_k^{(0)}$ supposée dégénérée α fois) :

$$\langle k_\alpha^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle k_\alpha^{(0)} | E_n^{(1)} - V | n^{(0)} \rangle \quad (5.18)$$

ce qui permet d'écrire :

$$\langle k_\alpha^{(0)} | n^{(1)} \rangle = - \frac{\langle k_\alpha^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (5.19)$$

En utilisant la relation de fermeture pour écrire :

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k,\alpha} |k_\alpha^{(0)}\rangle \langle k_\alpha^{(0)} | n^{(1)} \rangle \quad (5.20)$$

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Correction des états propres au premier ordre

Ainsi, la correction apportée à l'état $|n^{(0)}\rangle$ est donnée par :

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n, \alpha} - \frac{\langle k_\alpha^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |k_\alpha^{(0)}\rangle \quad (5.21)$$

Finalement l'état perturbé corrigé au premier ordre peut s'écrire :

$$|n\rangle_\lambda = |n^{(0)}\rangle - \lambda \sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\langle k_\alpha^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |k_\alpha^{(0)}\rangle + O(\lambda^2). \quad (5.22)$$

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Correction des énergies au deuxième ordre

Partons de l'équation (5.13) :

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) |n^{(2)}\rangle = \left(E_n^{(1)} - V \right) |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \quad (5.23)$$

La projection cette équation sur $|n^{(0)}\rangle$:

$$\langle n^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = \langle n^{(0)} | E_n^{(1)} - V | n^{(1)} \rangle + \langle n^{(0)} | E_n^{(2)} | n^{(0)} \rangle \quad (5.24)$$

permet de déduire :

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(1)} \rangle \quad (5.25)$$

En utilisant l'expression (5.21), il vient :

$$E_n^{(2)} = - \sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\left| \langle k_\alpha^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (5.26)$$

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Correction des énergies au deuxième ordre

Finalement l'énergie $E_n(\lambda)$ de l'hamiltonien H s'écrit au deuxième ordre, pour une perturbation V :

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\left| \langle k_\alpha^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + O(\lambda^3)$$

$$\begin{aligned}
|n(\lambda)\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \sum_{i \neq n} \left[\frac{V'_{in}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} - \frac{V'_{nn} V'_{in}}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{k \neq n} \frac{V'_{ik} V'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \right] |i^{(0)}\rangle
\end{aligned}$$

Perturbation indépendante du temps non dégénérée

Remarques

Remarque 1.

L'énergie corrigée au premier ordre est toujours supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental : $E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} \geq E_0(\lambda)$

En effet :

$$E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} = \langle 0^{(0)} | (H_0 + \lambda V) | 0^{(0)} \rangle = \langle 0^{(0)} | H(\lambda) | 0^{(0)} \rangle. \quad (5.27)$$

D'après le principe variationnel, $\langle H \rangle_\psi > E_0(\lambda)$ donc :

$$E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} = \langle 0^{(0)} | H(\lambda) | 0^{(0)} \rangle \geq E_0(\lambda). \quad (5.28)$$

Par conséquent, la correction au second ordre de l'énergie de l'état fondamental est toujours négative. En effet :

$$E - \lambda^2 \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle k^{(0)} | V | 0^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (5.29)$$

et chaque terme est négatif car les énergies des états excités non perturbés $E_k^{(0)} > E_0^{(0)} \forall k \neq 0$

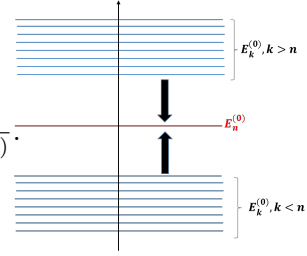
Perturbation indépendante du temps non dégénérée

Remarques

Remarque 2.

La correction de l'énergie au deuxième ordre de l'état propre $|n^{(0)}\rangle$ met en évidence un phénomène de répulsion des niveaux $k > n$ vers le bas sur l'état et ceux de $k < n$ vers le haut.

En effet :
$$-\lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\lambda^2 \sum_{k > n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} + \lambda^2 \sum_{k < n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$



Perturbation indépendante du temps dégénérée

Introduction

Considérons une valeur propre $E_n^{(0)}$, g_n fois dégénérées. notons par \mathcal{E}_n le sous espace propre correspondant :

$$\mathcal{E}_n = \left\{ \left| n_i^{(0)} \right\rangle \text{ telque } H_0 \left| n_i^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n_i^{(0)} \right\rangle, i = 1, \dots, g_n \right\} \quad (5.30)$$

avec

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \dots \leq E_{n-1}^{(0)} < \textcolor{red}{E_n^{(0)}} \leq E_{n+1}^{(0)} \leq \dots \quad (5.31)$$

L'approche utilisée dans le cas la perturbation non dégénérée n'est plus valable, car l'expression :

$$E_n^{(2)} = - \sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\left| \left\langle k_\alpha^{(0)} \right| V \left| n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (5.32)$$

n'est plus définie pour $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$

Perturbation indépendante du temps dégénérée

Introduction

Puisque le ket $\left| n^{(0)} \right\rangle \in \mathcal{E}_n$ alors il peut s'écrire comme combinaison linéaire des vecteurs $\left| n_i^{(0)} \right\rangle$:

$$\left| n^{(0)} \right\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_{ni} \left| n_i^{(0)} \right\rangle \quad (5.33)$$

On substitue l'expression de $|n_i^{(0)}\rangle$ dans l'équation (5.12) :

$$(H_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|n^{(0)}\rangle \quad (5.34)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_{ni} (E_n^{(1)} - V)|n_i^{(0)}\rangle \quad (5.35)$$

Projetons cette équation sur le ket $|n_j^{(0)}\rangle, i \neq j$:

$$\overbrace{\langle n_j^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | n^{(1)} \rangle}^{=0} = \sum_{i=1}^{g_n} c_{ni} \langle n_j^{(0)} | E_n^{(1)} - V | n_i^{(0)} \rangle \quad (5.36)$$

Donc

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_{ni} \langle n_j^{(0)} | E_n^{(1)} - V | n_i^{(0)} \rangle = 0 \quad (5.37)$$

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_{ni} (E_n^{(1)} \langle n_j^{(0)} | n_i^{(0)} \rangle - \langle n_j^{(0)} | V | n_i^{(0)} \rangle) = 0 \quad (5.38)$$

Perturbation indépendante du temps dégénérée

Correction de l'énergie au premier ordre

l'équation précédente peut se réécrire comme suit :

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_i \langle n_j^{(0)} | E_n^{(1)} - V | n_i^{(0)} \rangle = 0 \quad (5.39)$$

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_i (E_n^{(1)} \langle n_j^{(0)} | n_i^{(0)} \rangle - \overbrace{\langle n_j^{(0)} | V | n_i^{(0)} \rangle}^{V_{ji}}) = 0 \quad (5.40)$$

pour chaque n fixé, on obtient un système de g_n équations, homogènes, linéaires et de coefficients c_{ni} , qui peut être représentée par la matrice :

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \dots & V_{1g_n} \\ V_{21} & V_{22} & \dots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \dots & \vdots \\ V_{g_n 1} & \dots & \dots & V_{g_n g_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{n1} \\ c_{n2} \\ \vdots \\ c_{ng_n} \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} c_{n1} \\ c_{n2} \\ \vdots \\ c_{ng_n} \end{pmatrix} \quad (5.41)$$

Perturbation indépendante du temps dégénérée

Correction de l'énergie au premier ordre

Cette équation peut être écrite sous la forme compacte comme suit :

$$\tilde{V}\tilde{C} = E_n^{(1)}\tilde{C} \quad (5.42)$$

La matrice \tilde{V} est appelée la “restriction” de V au sous-espace propre \mathcal{E} engendré par les $\left\{ \left| n_i^{(0)} \right\rangle, i = 1, \dots, g_n \right\}$. Ce système d'équation possède des solutions si le déterminant

$$|\tilde{V} - E_n^{(1)}\mathbf{1}| = 0 \quad (5.43)$$

:

avec $\tilde{V}_{ij} = \left\langle n_i^{(0)} \left| V \right| n_j^{(0)} \right\rangle$. Ce déterminant permet de déterminer les corrections d'énergie au premier ordre. L'équation (5.43) est appelée équation séculaire. Les racines de cette équation peuvent être simples ou multiples :

1. Si les racines sont distinctes, donc les valeurs propres sont non dégénérées. On dit que la perturbation lève complètement la dégénérescence.
2. Si la racine est d'ordre g_n , la dégénérescence n'est pas modifiée.
3. Cas intermédiaire, on dit que la dégénérescence du niveau non perturbé est levée partiellement .

Perturbation indépendante du temps dégénérée

Exemples : Amphi

1. Oscillateur harmonique à deux dimensions
2. Oscillateur anharmonique : $V = \alpha \hat{x}^4$
3. Effet Stark sur l'atome d'hydrogène sans spin

Théorie de la perturbation

Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude de la perturbation dans le cas où l'hamiltonien dépend explicitement du temps. cette dépendance est contenue dans $V(t)$

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + V(t) \quad (5.44)$$

H_0 est l'hamiltonien du système non perturbé dont le spectre est déterminé par les énergies E_n et les états propres $|n\rangle$, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$.

La dynamique du système est déterminée par l'équation de Schrödinger :

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = (H_0 + V)|\psi(t)\rangle \quad (5.45)$$

Perturbation indépendante du temps dégénérée

Introduction

Questions :

1. Si le système est préparé dans un état $|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(0)|n\rangle$, quel serait l'état du système à un instant ultérieur $t > 0$.
2. Quelle est la probabilité de transition entre deux états.

Réponses :

1. Si $V(t) = 0$, l'état physique du système à $t > 0$, $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|n\rangle$
2. Si $V(t) \neq 0$, l'état physique du système à $t > 0$, $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}|n\rangle$, $c_n(t) = ?$

Perturbation indépendante du temps dégénérée

Représentation

Pour développer la théorie de la perturbation, il est commode de passer à la représentation d'interaction (appelée aussi représentation de Dirac)

Pour ce faire, on définit respectivement les états et les opérateurs dans le schéma d'interaction par :

$$|\psi_I(t)\rangle \equiv e^{iH_0t}|\psi(t)\rangle \quad O_I(t) \equiv e^{iH_0t}Oe^{-iH_0t}, \quad (5.46)$$

où $|\psi(t)\rangle$ est l'état dans le schéma de Schrödinger et O est l'opérateur dans le schéma de Schrödinger. A $t = 0$ les schéma de Schrodinger et de l'interaction se coïncident

$$|\psi_I(0)\rangle = |\psi(0)\rangle$$

.

Dans le schéma d'interaction, la dynamique est déterminée par l'équation :

Perturbation dépendante du temps

Représentation d'interaction

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = V_I|\psi_I(t)\rangle \quad (5.47)$$

Il est important de noter que le terme de perturbation indépendant du temps V dans l'image de Schrödinger se transforme en une perturbation dépendante du temps $V_I(t)$ dans l'image d'interaction. L'évolution dans le temps des opérateurs évoluent dans le schéma d'interaction selon l'équation suivante :

$$i\frac{d}{dt}O_I(t) = [O_I(t), H_0]. \quad (5.48)$$

Dans la représentation d'interaction l'évolution des états satisfait :

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = e^{iH_0t} \left(i\frac{\partial}{\partial t} - H_0 \right) |\psi(t)\rangle_S \quad (5.49)$$

$$= e^{iH_0t} (H - H_0) |\psi(t)\rangle \quad (5.50)$$

$$(5.51)$$

Perturbation dépendante du temps

Représentation d'interaction

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = e^{iH_0t} \left(i\frac{\partial}{\partial t} - H_0 \right) |\psi(t)\rangle_S \quad (5.52)$$

$$= e^{iH_0t} (H - H_0) |\psi(t)\rangle \quad (5.53)$$

$$= \underbrace{e^{iH_0t} V(t) e^{-iH_0t}}_{V_I(t)} |\psi_I(t)\rangle. \quad (5.54)$$

Par conséquent on a :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I |\psi_I(t)\rangle, \quad V_I(t) = e^{iH_0t} V(t) e^{-iH_0t} \quad (5.55)$$

Perturbation dépendante du temps

Formalisme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle, \quad V_I(t) = e^{iH_0t} V(t) e^{-iH_0t} \quad (5.56)$$

la décomposition de $|\psi_I(t)\rangle$ sur les états propres $|n\rangle$ de H_0 est donnée par :

$$|\psi_I(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (5.57)$$

avec $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) |n\rangle &= V_I(t) \sum_n c_n(t) |n\rangle \\ i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) |n\rangle &= e^{i\hat{H}_0t} V(t) e^{-i\hat{H}_0t} \sum_n c_n(t) |n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) e^{i\hat{H}_0t/\hbar} V(t) e^{-i\hat{H}_0t/\hbar} |n\rangle \end{aligned} \quad (5.58)$$

Perturbation dépendante du temps

Formalisme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle, \quad V_I(t) = e^{iH_0 t} V(t) e^{-iH_0 t} \quad (5.59)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) |n\rangle &= V_I(t) \sum_n c_n(t) |n\rangle \\ i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) |n\rangle &= e^{i\hat{H}_0 t} V(t) e^{-i\hat{H}_0 t} \sum_n c_n(t) |n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} V(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} V(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} |n\rangle \end{aligned} \quad (5.60)$$

On projette sur $\langle \varphi_m |$ pour obtenir :

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} c_n(t) \quad (5.61)$$

Perturbation dépendante du temps

Formalisme

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} c_n(t) \quad (5.62)$$

$$= \sum_n V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} c_n(t) \quad (5.63)$$

avec $V_{mn}(t) = \langle m|V(t)|n\rangle$ et $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. En utilisant l'écriture matricielle :

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_1(t) \\ \dot{c}_2(t) \\ \vdots \\ \dot{c}_k(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11}(t) & e^{i\omega_{12}t}V_{12}(t) & \dots & e^{i\omega_{1k}t}V_{1k}(t) & \dots \\ e^{-i\omega_{mn}t}V_{21}(t) & V_{22}(t) & \dots & e^{i\omega_{2k}t}V_{2k}(t) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ e^{-i\omega_{1k}t}V_{k1}(t) & e^{-i\omega_{2k}t}V_{k2}(t) & \dots & V_{kk}(t) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \\ c_k(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

Perturbation dépendante du temps

Formalisme

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_1(t) \\ \dot{c}_2(t) \\ \vdots \\ \dot{c}_k(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11}(t) & e^{i\omega_{12}t}V_{12}(t) & \dots & e^{i\omega_{1k}t}V_{1k}(t) & \dots \\ e^{-i\omega_{mn}t}V_{21}(t) & V_{22}(t) & \dots & e^{i\omega_{2k}t}V_{2k}(t) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ e^{-i\omega_{1k}t}V_{k1}(t) & e^{-i\omega_{2k}t}V_{k2}(t) & \dots & V_{kk}(t) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \\ c_k(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.65)$$

- Résoudre ce système pour déterminer l'expression des coefficients $c_k(t)$.
- calculer la probabilité de transition, à un instant t entre deux états de H_0 , par exemple d'un état initial $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$.

Perturbation dépendante du temps

Système à deux niveaux

Considérons un atome à deux niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ associés respectivement aux énergies E_1 et E_2 :

$$\begin{aligned} H_0|1\rangle &= E_1|1\rangle \\ H_0|2\rangle &= E_2|2\rangle \end{aligned}$$

On suppose que Le système est soumis à une perturbation $V(t)$:

$$V(t) = \begin{pmatrix} 0 & \hbar\gamma e^{i\omega t} \\ \gamma e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.66)$$

γ et ω sont deux constantes. le système (5.65) donne deux équations :

$$\begin{cases} i\dot{c}_1(t) = \hbar\gamma e^{i(\omega-\omega_{21})t}c_2(t) \\ i\dot{c}_2(t) = \hbar\gamma e^{-i(\omega-\omega_{21})t}c_1(t) \end{cases} \quad (5.67)$$

avec $\omega_{21} = \frac{E_2-E_1}{\hbar}$

Perturbation dépendante du temps

Système à deux niveaux

$$\begin{cases} i\dot{c}_1(t) = \gamma e^{i(\omega-\omega_{21})t}c_2(t) \\ i\dot{c}_2(t) = \gamma e^{-i(\omega-\omega_{21})t}c_1(t) \end{cases} \quad (5.68)$$

En combinant les deux équations pour obtenir :

$$\ddot{c}_2(t) - i(\omega - \omega_{21})\dot{c}_2(t) + \gamma^2 c_2(t) = 0 \quad (5.69)$$

C'est une équation différentielle de second ordre dont les solutions sont déterminées en utilisant les conditions initiales : $c_1(0) = 1$ et $c_2(0) = 0$:

$$\begin{cases} c_2(t) = -\frac{i\gamma}{\Omega} e^{-i\frac{(\omega-\omega_{21})t}{2}} \sin(\Omega t) \\ c_1(t) = -\frac{i(\omega-\omega_{21})}{2\Omega} e^{-i\frac{(\omega-\omega_{21})t}{2}} \end{cases}$$

avec $\Omega = \sqrt{\frac{\gamma^2 + (\omega - \omega_{21})^2}{4}}$ est la **fréquence de Rabi**.

Perturbation dépendante du temps

Système à deux niveaux

La probabilité de trouver l'atome, à un instant $t > 0$, dans l'état excité $|2\rangle$ est donnée par :

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\gamma^2}{\Omega^2} \sin^2(\Omega t) \quad (5.71)$$

C'est une solution périodique qui décrit la transition de l'atome de l'état $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, sa valeur maximale est :

$$|c_2(t)|_{max}^2 = \frac{\gamma^2}{\Omega^2} \quad (5.72)$$

- La transition de l'état $|1\rangle$ à l'état $|2\rangle$ correspond à un processus d'absorption : le système, initialement dans l'état $|1\rangle$, absorbe une énergie $\hbar\omega_{21}$ provenant de la perturbation et passe à l'état $|2\rangle$.
- Inversement, la transition de l'état $|2\rangle$ à l'état $|1\rangle$ correspond à une émission induite : le système, dans l'état $|2\rangle$, émet une énergie $\hbar\omega_{12}$.

Perturbation dépendante du temps

Cas général : développement perturbatif

- Dans le cas général, l'utilisation de la méthode analytique est pratiquement impossible pour résoudre l'équation de Schrödinger.
- Utilisation le développement perturbatif comme une méthode alternative semble adéquat pour accomplir la tâche.

Considérons l'hamiltonien

$$H(\lambda, t) = H_0 + \lambda V(t)$$

avec $V(t) \ll H_0$



l'état qui décrit le système à un instant $t > 0$ est

$$|\psi_I(\lambda, t)\rangle = \sum_n c_n(\lambda, t) |n\rangle \quad (5.73)$$

où les coefficients $c_n(t)$ vérifient l'équation séculaire :

$$i\hbar\dot{c}_n(\lambda, t) = \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k(\lambda, t) \quad (5.74)$$

Perturbation dépendante du temps

Cas général : développement perturbatif

$$i\hbar\dot{c}_n(\lambda, t) = \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k(\lambda, t) \quad (5.75)$$

Le développement des coefficients en puissance de λ :

$$c_k(\lambda, t) = c_k^{(0)}(t) + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \dots \quad (5.76)$$

En insérant cette expression dans l'équation (5.73), on obtient :

$$i\hbar \left(\dot{c}_k^{(0)}(t) + \lambda \dot{c}_k^{(1)}(t) + \lambda^2 \dot{c}_k^{(2)}(t) + \dots \right) = \sum_n V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} \left(c_k^{(0)}(t) + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \dots \right)$$

La comparaison des termes de même ordre en puissance de λ permet d'écrire le système

suivant :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{c}_n^{(0)}(t) = 0 \\ i\hbar \dot{c}_n^{(1)}(t) = \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(0)}(t) \\ i\hbar \dot{c}_n^{(2)}(t) = \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(1)}(t) \\ \vdots \end{cases} \quad (5.74)$$

Perturbation dépendante du temps

Cas général : développement perturbatif

$$\begin{cases} i\hbar \dot{c}_n^{(0)}(t) = 0 \\ i\hbar \dot{c}_n^{(1)}(t) = \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(0)}(t) \\ i\hbar \dot{c}_n^{(2)}(t) = \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(1)}(t) \\ \vdots \end{cases} \quad (5.78)$$

— d'après l'équation (35-a) on déduit que $c_n^{(0)}(t) = cte = c_n^{(0)}(0)$, en particulier si le système est préparé dans l'état $|\psi(0)_I\rangle = |\psi(0)\rangle = |i\rangle$ alors $c_n^{(0)}(0) = \delta_{ni}$

— la deuxième équation du système :

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_n^{(1)}(t) &= \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(0)}(t) \\ &= \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} \delta_{ki} \\ &= \sum_k V_{ni}(t) e^{i\omega_{ni}t} \end{aligned}$$

Perturbation dépendante du temps

Cas général : développement perturbatif

$$\begin{cases} i\hbar\dot{c}_n^{(0)}(t) = 0 \\ i\hbar\dot{c}_n^{(1)}(t) = \sum_k V_{nk}(t)e^{i\omega_{nk}t}c_k^{(0)}(t) \\ i\hbar\dot{c}_n^{(2)}(t) = \sum_k V_{nk}(t)e^{i\omega_{nk}t}c_k^{(1)}(t) \\ \vdots \end{cases} \quad (5.79)$$

— équation de perturbation au premier ordre :

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{ni}t'/\hbar} V_{ni}(t') \quad (5.80)$$

— équation de perturbation au deuxième ordre :

$$c_n^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'/\hbar + i\omega_{mi}t''/\hbar} V_{nm}(t') V_{mi}(t'')$$

— pour les coefficients $c_n(t)$, $\lambda = 1$, on a

$$c_n(t) = \delta_{ni} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle n|V_I(t')|i \rangle - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \sum_m \langle n|V_I(t')|m \rangle \langle m|V_I(t'')|i \rangle + \dots \quad (5.82)$$

Perturbation dépendante du temps

Probabilité de transition

— Probabilité de transition d'un état initial $|i\rangle$ à un état $|n\rangle$ notée par $P_{i \rightarrow n}(t)$ est donnée par :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow n}(t) &= |\langle n|\psi_I(t)\rangle|^2 \\ &= \left| \delta_{ni} + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots \right|^2 \end{aligned} \quad (5.83)$$

— Taux de transition est la probabilité par unité du temps :

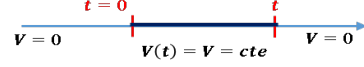
$$R_{i \rightarrow f} = P_{i \rightarrow f}/t \quad (5.84)$$

Perturbation dépendante du temps

Exemple : Perturbation Constante

Une perturbation constante désigne un changement continu qui agit sur un système quantique, cela peut être une interaction avec un environnement et elle est représentée par une observable qui ne dépend pas explicitement du temps. La dépendance du temps de la perturbation vient du fait que la perturbation se déclenche à un instant $t \geq 0$.

$$V(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ V & t \geq 0 \end{cases} \quad (5.85)$$



On suppose que le système est préparé dans un état $|i\rangle$ et transite vers un état final $|f\rangle \neq |i\rangle$.

$$\begin{aligned} c_n^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{ni}t'/\hbar} V_{ni}(t'), \quad \int_0^t dt' e^{i\omega t'} = 2 \frac{e^{i\omega t/2} \sin(\omega t/2)}{\omega} \\ c_n^{(1)}(t) &= 2i\hbar V_{ni} e^{i\omega_{ni}t/2} \left(\frac{\sin(\omega_{ni}t/2)}{\omega_{ni}} \right) \end{aligned}$$

Perturbation dépendante du temps

Exemple : Perturbation Constante

$$c_n^{(1)}(t) = 2\frac{i}{\hbar} V_{ni} e^{i\omega_{ni}t/2} \left(\frac{\sin(\omega_{ni}t/2)}{\omega_{ni}} \right)$$

la probabilité de transition est donnée par :

$$P_{i \rightarrow f} = |c_n(t)|^2 \quad (5.86)$$

$$= \left| \delta_{if} + \frac{2i}{\hbar} V_{fi} e^{i\omega_{fi}t/2} \left(\frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}} \right) \right|^2 \quad (5.87)$$

$\delta_{if} = 0$ car $i \neq f$

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{4}{\hbar^2} |V_{fi}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}^2} \quad (5.88)$$

$$= \frac{|V_{fi}|^2 \sin^2(\omega_{fi}t/2)}{\hbar^2 \left(\frac{\omega_{fi}}{2} \right)^2} \quad (5.89)$$

Perturbation dépendante du temps

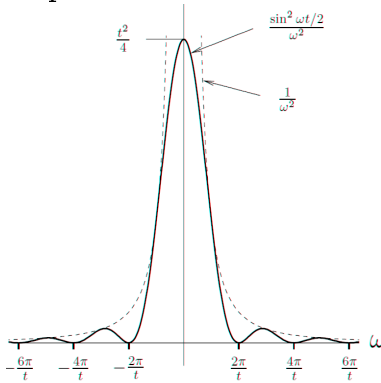
Exemple : Perturbation Constante

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \sin^2(\omega_{fi}t/2) / \left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2 \quad (5.90)$$

- On constate que la probabilité de trouver le système dans l'état $|f\rangle$ dépend de l'amplitude V_{fi} et de la différence d'énergie $E_f - E_i$.
- $P_{i \rightarrow f} = f(\omega_{fi})$ est une fonction en cloche qui possède un maximum au point $\omega_{fi} = 0$.
- Le comportement de la probabilité est déterminé par la fonction $\sin^2(\omega_{fi}t/2) / \left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2$.
- Cette fonction $\sin^2\alpha/\alpha^2$ est caractérisée par la valeur maximale de $\frac{t}{2}$ et une largeur de l'ordre de $1/t$, donnant ainsi une aire proportionnelle à t .
- La fonction s'évanouit en présentant d'autres pics aux points à $\omega_{fi}t = (2k+1)\pi$.

Perturbation dépendante du temps

Exemple : Perturbation Constante



Perturbation dépendante du temps

Exemple : Perturbation Constante

- $\lim_{t \rightarrow \infty} P_{i \rightarrow f}(t) = \pi t \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \delta\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)$
- avec $\delta(x) = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(ax)}{\pi ax^2}$ et $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$

- $\lim_{t \rightarrow \infty} P_{i \rightarrow f}(t) = 2\pi t \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar} \delta(E_f - E_i).$
- le taux de transition $R_{i \rightarrow f} = \frac{1}{t} \lim_{t \rightarrow \infty} P_{i \rightarrow f}(t).$
- $R_{i \rightarrow f} = 2\pi \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar} \delta(E_f - E_i).$: **Règle d'or de Fermi**
- la présence de $\delta(E_f - E_i)$ garantit la conservation d'énergie du système.
- une perturbation constante ne provoque ni gain ni perte d'énergie pour le système.
- la transition est permise seulement entre des états de même énergie.

Perturbation dépendante du temps

Exemple : Perturbation Harmonique

Problème

Considérons un oscillateur harmonique quantique,

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

préparé dans l'état fondamental $|0\rangle$. A l'instant $t = -\infty$, le système est soumis à une perturbation par un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ faible et transitoire,

$$V(t) = -e\mathcal{E}xe^{-t^2/\tau^2}$$

- quelle est la probabilité de le trouver le système dans le premier état excité, $|1\rangle$, à l'instant $t = +\infty$?

Chapitre 6

Particules identiques

Particules identiques

- Jusqu'à présent, notre étude s'est concentrée sur la mécanique quantique des particules individuelles.
- La plupart des systèmes physiques impliquent l'interaction d'un grand nombre de particules, typiquement de l'ordre de 10^{23} , par exemple :
 - Des électrons dans un solide.
 - Des atomes dans un gaz.
- En mécanique classique, les particules sont toujours distinguables :
 - Les "trajectoires" dans l'espace des phases peuvent être retracées.
- En mécanique quantique, les particules peuvent être identiques et indiscernables :
 - Exemple : Les électrons dans un atome ou un métal.
- L'incertitude intrinsèque sur la position et l'impulsion nécessite une distinction entre :
 - Particules quantiques distinguables.
 - Particules quantiques indiscernables.
- Dans ce chapitre, nous définirons la mécanique quantique des systèmes à plusieurs particules et examinerons quelques implications de l'indiscernabilité des particules.

Particules Identiques dans une Boîte Unidimensionnelle

- Considérons deux particules identiques confinées dans une boîte unidimensionnelle.
- Par « identiques », nous entendons des particules qui ne peuvent pas être discriminées par un nombre quantique interne, par exemple :
 - Électrons de même spin.
- La fonction d'onde à deux particules $\psi(x_1, x_2)$ n'a de sens que si :

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2 \Rightarrow \psi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \psi(x_2, x_1) \quad (6.1)$$

- En introduisant l'opérateur d'échange \hat{P}_{ex} tel que :

$$\hat{P}_{\text{ex}} \psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) \quad (6.2)$$

- Étant donné que $\hat{P}_{\text{ex}}^2 = I$, nous avons :

$$e^{2i\alpha} = 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0 \text{ ou } \pi \quad (6.3)$$

- Donc, on obtient :
 - $\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1)$ pour les bosons.
 - $\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$ pour les fermions.
- Remarque : En deux dimensions (comme dans le fluide de Hall quantique fractionnaire), les « quasi-particules » peuvent se comporter comme si $\alpha \neq 0$ ou π – on les appelle des anyons !

Statistiques Quantiques : Préalables

- **Choix du signe :**
 - Pour les bosons : $\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1)$

- Pour les fermions : $\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$
- **Classification des particules élémentaires :**
 - **Fermions :**
 - Particules avec un spin demi- entier.
 - Leur fonction d'onde doit être antisymétrique lors de l'échange des particules.
 - Exemples : électron, positron, neutron, proton, quarks, muons, etc.
 - **Bosons :**
 - Particules avec un spin entier (y compris zéro).
 - Leur fonction d'onde doit être symétrique lors de l'échange des particules.
 - Exemples : pion, kaon, photon, gluon, etc.

Relation entre Spin et Statistiques

- **Cadre de la Mécanique Quantique Non-Relativiste :**
 - La corrélation entre le spin et les statistiques peut être considérée comme une loi empirique.
- **Unification de la Mécanique Quantique et de la Relativité Restreinte :**
 - La relation spin-statistiques émerge naturellement de cette unification.
- **Règle Générale :**
 - Les fermions possèdent un spin demi-entier,
 - Les bosons possèdent un spin entier.
- **Exemple :**
 - Deux noyaux identiques, composés de n nucléons (fermions), peuvent avoir un spin entier ou demi-entier.
 - La transformation dépend de la parité de n :
 - Si n est pair, ils se comportent comme un boson,
 - Si n est impair, ils se comportent comme un fermion.

Construction des fonctions d'onde pour trois fermions ou plus

- Considérons trois fermions ou plus, supposés ne pas interagir, confinés par un potentiel indépendant du spin.
- Le Hamiltonien du système est donné par :

$$H = \sum_i H_s[p_i, r_i], \quad H_s[p, r] = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (6.4)$$

- Les fonctions propres de l'équation de Schrödinger impliquent des produits d'états du Hamiltonien à une particule, H_s .
- Cependant, les produits simples de type $\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3)\cdots$ ne respectent pas l'antisymétrie requise lors de l'échange de deux particules.
- Ici, a, b, c, \dots représentent les états propres de H_s , et 1, 2, 3, ... désignent à la fois les coordonnées spatiales et de spin (c.-à-d., 1 représente (r_1, s_1) , etc.).

Antisymétrisation des fonctions d'onde pour les fermions

- Pour antisymétriser par rapport aux particules 1 et 2, on peut soustraire le même produit avec 1 et 2 échangés :

$$\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) \rightarrow [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\psi_c(3) \quad (6.5)$$

- Cependant, la fonction d'onde doit être antisymétrisée pour tous les échanges possibles.
- Pour trois particules, nous devons ajouter les 3! permutations de 1, 2, 3 dans les états a, b, c avec un facteur -1 pour chaque échange.
- Cette somme est connue sous le nom de déterminant de Slater :

$$\psi_{abc}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \psi_c(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \psi_c(2) \\ \psi_a(3) & \psi_b(3) & \psi_c(3) \end{vmatrix} \quad (6.6)$$

- Cette construction peut être généralisée à N particules, $\psi_{i_1, i_2, \dots, i_N}(1, 2, \dots, N) = \det(\psi_{i_j}(n))$.

Statistiques quantiques : Fermions

- La fonction d'onde des fermions pour trois particules peut être exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_{abc}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \psi_c(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \psi_c(2) \\ \psi_a(3) & \psi_b(3) & \psi_c(3) \end{vmatrix} \quad (6.7)$$

- L'antisymétrie de la fonction d'onde lors de l'échange de deux particules découle de l'antisymétrie du déterminant de Slater : $\psi_{abc}(1, 2, 3) = -\psi_{abc}(1, 3, 2)$.
- De plus, le déterminant est non nul uniquement si les trois états a , b , c sont différents, ce qui est une manifestation du principe d'exclusion de Pauli : deux fermions identiques ne peuvent pas occuper le même état.
- La fonction d'onde est exacte pour les fermions non-interagissants et constitue une base utile pour étudier les systèmes faiblement interagissants à l'aide d'un schéma perturbatif.

Statistiques quantiques : Bosons

- Dans les systèmes bosoniques, la fonction d'onde doit être symétrique lors de l'échange de deux particules.
- Une telle fonction d'onde peut être obtenue en développant tous les termes contribuant au déterminant de Slater et en remplaçant tous les signes par des signes positifs.
- Autrement dit, la fonction d'onde bosonique décrit une superposition uniforme (de phase égale) de toutes les permutations possibles des états produits.

Fonctions d'onde spatiales et de spin

- Lorsque le Hamiltonien est indépendant du spin, la fonction d'onde peut être factorisée en composantes spatiales et de spin.
- Pour deux électrons (fermions), il existe quatre états de base dans l'espace de spin :

— L'état singulet (antisymétrique) de spin $S = 0$:

$$|\chi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle) \quad (6.8)$$

— Les trois états triplets (symétriques) de spin $S = 1$:

$$|\chi_1^T\rangle = |\uparrow_1\uparrow_2\rangle, \quad |\chi_0^T\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\uparrow_2\rangle), \quad |\chi_{-1}^T\rangle = |\downarrow_1\downarrow_2\rangle \quad (6.9)$$

Fonctions d'onde spatiales et de spin

— Pour un état général, la fonction d'onde totale de deux électrons est donnée par :

$$\Psi(r_1, s_1; r_2, s_2) = \psi(r_1, r_2)\chi(s_1, s_2) \quad (6.10)$$

où $\chi(s_1, s_2) = \langle s_1, s_2 | \chi \rangle$.

- La fonction d'onde totale Ψ doit être antisymétrique sous l'échange des deux électrons.
- Ainsi, l'état de spin singulet (antisymétrique) doit avoir une fonction d'onde spatiale symétrique, tandis que les états triplets (symétriques) doivent avoir une fonction d'onde spatiale antisymétrique.
- Pour trois électrons, la construction des fonctions d'onde devient plus complexe... voir les notes pour plus de détails.
- Les conditions d'antisymétrie de la fonction d'onde impliquent des corrélations dépendantes du spin, même lorsque le Hamiltonien est indépendant du spin, avec de nombreuses manifestations physiques.

Exemple I : Capacité calorifique du gaz d'hydrogène (H_2)

- Avec deux degrés de liberté de protons de spin $1/2$, H_2 peut adopter une fonction d'onde de spin singulet (parahydrogène) ou de spin triplet (orthohydrogène).

- Bien que l'interaction des spins des protons soit négligeable, la statistique de spin contraint les états disponibles :
- Puisque la parité d'un état avec moment angulaire de rotation ℓ est donnée par $(-1)^\ell$, le parahydrogène, ayant une fonction d'onde spatiale symétrique, a ℓ pair, tandis que pour l'orthohydrogène, ℓ doit être impair.
- L'énergie du niveau de rotation avec moment angulaire ℓ est :

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \hbar^2 \ell(\ell + 1) \quad (6.11)$$

où I désigne le moment d'inertie.

- Cela conduit à des capacités calorifiques très différentes (cf. IB).

Exemple II : Spectre des états excités de l'hélium

- Bien que l'hélium soit l'atome le plus simple après l'hydrogène ($Z = 2$), avec deux protons, deux neutrons et deux électrons liés, l'équation de Schrödinger est analytiquement intraitable.
- En l'absence d'interaction électron-électron, l'Hamiltonien électronique est donné par :

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{n=1}^2 \left(\frac{\hat{p}_n^2}{2m} + V(r_n) \right) \quad (6.12)$$

où $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$.

- Cet Hamiltonien est séparable, et les états peuvent être exprimés à travers les états propres $\psi_{n,m}$ de l'Hamiltonien ressemblant à celui de l'hydrogène.

Exemple II : Spectre des états excités de l'hélium

- L'Hamiltonien est donné par :

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{n=1}^2 \left(\frac{\hat{p}_n^2}{2m} + V(r_n) \right) \quad (6.13)$$

- Dans cette approximation, la fonction d'onde de l'état fondamental implique que les deux électrons sont dans l'état 1s, avec une fonction d'onde de spin singulet antisymétrique :

$$|\Psi'_{\text{g.s.}} = (|100\rangle \otimes |100\rangle) |\chi'_S \quad (6.14)$$

- Auparavant, nous avons utilisé la théorie des perturbations pour déterminer comment l'énergie de l'état fondamental est perturbée par l'interaction électron-électron :

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (6.15)$$

Implications de la statistique des particules

- La fonction d'onde de l'état fondamental appartient à la classe des états avec des fonctions d'onde spatiales symétriques et des fonctions d'onde de spin antisymétriques (singlet) – parahélium.
- En l'absence de l'interaction électron-électron $\hat{H}^{(1)}$, les premiers états excités dans la même classe sont dégénérés :

$$|\psi'_{\text{para}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle \otimes |2m'\rangle + |2m'\rangle \otimes |100\rangle) |\chi'_S \quad (6.16)$$

- La deuxième classe a une fonction d'onde spatiale antisymétrique et une fonction d'onde de spin symétrique (triplet) – orthohélium. Les états excités sont également dégénérés :

$$|\psi'_{\text{ortho}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle \otimes |2m'\rangle - |2m'\rangle \otimes |100\rangle) |\chi_{m_S}^{T'} \quad (6.17)$$

Énergie des états excités

- Malgré la dégénérescence, étant donné que les éléments de matrice hors-diagonaux entre des valeurs différentes de m et ℓ s'annulent, nous pouvons invoquer la théorie des perturbations du premier ordre pour déterminer le décalage d'énergie pour ortho- et parahélium :

$$\begin{aligned} \Delta E_{p,o}^{n''} &= \langle \psi_{p,o} | \hat{H}^{(1)} | \psi'_{p,o} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(r_1)\psi_{n''0}(r_2) \pm \psi_{n''0}(r_1)\psi_{100}(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} \end{aligned} \quad (6.18)$$

- (+) pour parahélium et (−) pour orthohélium.
- Remarque : étant donné que l'élément de matrice est indépendant de m , la valeur de $m = 0$ considérée ici s'applique à toutes les valeurs de m .

Exemple II : Spectre des états excités de l'hélium

- Le décalage d'énergie pour parahélium et orthohélium est donné par :

$$\Delta E_{p,o}^{n''} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(r_1)\psi_{n''0}(r_2) \pm \psi_{n''0}(r_1)\psi_{100}(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|}$$

Exemple II : Spectre des états excités de l'hélium

- En réorganisant cette expression, on obtient :

$$\Delta E_{p,o}^{n''} = J_{n''} \pm K_{n''} \quad (6.20)$$

où les termes diagonaux et croisés sont donnés par :

$$J_{n''} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(r_1)|^2 |\psi_{n''0}(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} > 0. \quad (6.21)$$

Exemple II : Spectre des états excités de l'hélium

— Le terme $K_{n''}$ est défini comme suit :

$$K_{n''} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\psi_{100}^*(r_1) \psi_{n''0}^*(r_2) \psi_{100}(r_2) \psi_{n''0}(r_1)}{|r_1 - r_2|}. \quad (6.22)$$

- Physiquement, $K_{n''}$ représente le terme d'échange qui reflète l'antisymétrie de la fonction d'onde totale.
- Comme $K_{n''} > 0$ et $\Delta E_{p,o}^{n''} = J_{n''} \pm K_{n''}$, il y a un décalage d'énergie positif pour le parahélium et un décalage négatif pour l'orthohélium.

Gazes quantiques idéaux : fermions

- Dans un système tridimensionnel, chaque état est associé à un volume dans l'espace des k :

$$N = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3, \quad (6.23)$$

ce qui donne une densité de particules :

$$n = \frac{N}{L^3} = \frac{k_F^3}{6\pi^2}. \quad (6.24)$$

- L'énergie de Fermi est exprimée par :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2 n)^{2/3}. \quad (6.25)$$

- La densité d'états en fonction de l'énergie est donnée par :

$$n(E) = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (6.26)$$

— Cela se traduit par une densité d'états par unité de volume :

$$g(E) = \frac{1}{L^3} \frac{dN}{dE} = \frac{dn}{dE} = \frac{1}{6\pi^2} \frac{d}{dE} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}. \quad (6.27)$$

— La densité d'énergie totale est :

$$\frac{E_{\text{tot}}}{L^3} = \frac{1}{L^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{20\pi^2 m} k_F^5 (6\pi^2 n)^{5/3} = \frac{3}{5} n E_F. \quad (6.28)$$