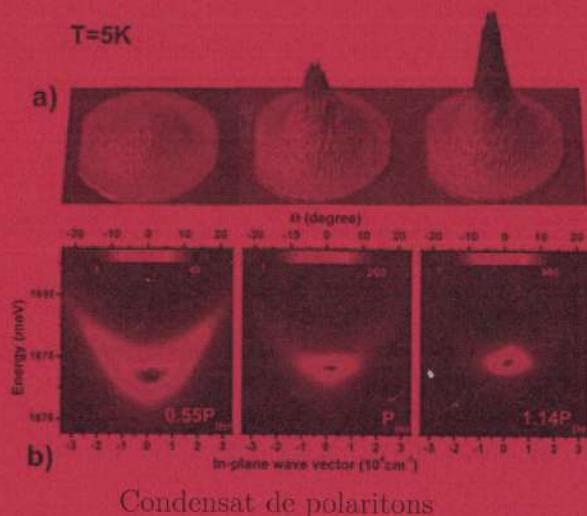


Introduction à la Mécanique Quantique



Deuxième partie

Asmaa Abada
– 2017 - 2018 –

Table des matières

1 Le moment cinétique de spin et description complète de l'atome d'hydrogène	7
1.1 Introduction	7
1.2 Expérience de Stern et Gerlach	9
1.3 Description classique de l'atome d'hydrogène	10
1.4 Confrontation de la description classique et des observations expérimentales	11
1.5 Description Quantique	11
1.6 Description complète des états de l'atome d'hydrogène	14
1.7 Atomes d'hydrogène dans un champ magnétique et précession de Larmor	15
2 Systèmes de particules identiques	17
2.1 Introduction	17
2.2 Système de particules identiques	18
2.2.1 Cas de deux particules identiques	19
2.3 Classification des particules	20
2.4 Principe de Pauli : énoncé général	21
3 Composition de moments cinétiques structure fine de l'atome	23
3.1 Introduction	23
3.2 Addition de deux moments cinétiques	24
3.2.1 Définition	24
3.2.2 Quel choix d'E.C.O.C. ?	25
3.2.3 Quelles sont les valeurs de j connaissant celles de j_1 et de j_2 ?	26
3.2.4 Application	30
3.3 Application à la spectroscopie	31
3.3.1 Structure fine des atomes monovalents	31

3.3.2	Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène	33
3.3.3	Atome d'Hydrogène dans un champ magnétique extérieur	36
4	Méthodes de traitement des Perturbations stationnaires	39
4.1	Introduction	39
4.2	Méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger	41
4.3	Technique de développement perturbatif des énergies et états propres associés	42
4.3.1	Normalisation	43
4.4	Résolution ordre par ordre	44
4.5	Perturbation d'un niveau non dégénéré	44
4.5.1	Correction au premier ordre	45
4.5.2	Correction au deuxième ordre	46
4.6	Perturbation d'un niveau dégénéré	47
4.6.1	Calcul à l'ordre (0) des états	48
4.6.2	Calcul à l'ordre (1) des niveaux d'énergie	48
4.7	Validité du développement perturbatif	50
4.8	Applications physiques	50
4.8.1	Corrections relativistes	50
4.8.2	Déplacement au premier ordre	51
5	Perturbations dépendantes du temps et évolution des systèmes	53
5.1	Introduction	53
5.2	Théorie des perturbations dépendantes du temps	54
5.2.1	Vecteurs d'états d'interaction et opérateurs d'interaction	54
5.2.2	Evolution en théorie des perturbations	55
5.3	Probabilité de transition	57
5.3.1	Equation d'évolution (image de Schrödinger)	57
5.3.2	Approximation de Born	59
5.4	Applications	60
5.4.1	Perturbation constante pendant un intervalle de temps	60
5.4.2	Perturbation harmonique	61

TABLE DES MATIÈRES

5

5.5 Désintégration d'un système et règle d'or de Fermi	62
--	----

Chapitre 1

Le moment cinétique de spin et description complète de l'atome d'hydrogène

Introduction

Expérience de Stern et Gerlach

Description classique de l'atome d'hydrogène

Confrontation de la description classique à l'expérience

Description quantique

Description complète de l'atome d'hydrogène

Atomes d'hydrogène dans un champ magnétique et précession de Larmor

1.1 Introduction

Une des avancées le plus spectaculaires de la mécanique quantique fut la découverte du *spin*. Afin d'expliquer que deux électrons peuvent occuper la même sous-couche d'un atome - ce qui est strictement interdit par le principe d'exclusion de Pauli - il a fallu introduire un nouveau degré de liberté interne pour les électrons, le *spin*. Deux électrons peuvent occuper le même niveau d'énergie d'un atome, car l'un d'eux a un "spin haut" et l'autre un "spin bas".

- ▶ La plus forte motivation pour adopter le formalisme de Dirac était le fait que la mécanique ondulatoire (Schrödinger) ne pouvait pas prendre en compte des nombres quantiques "internes" ou "intrinsèques" des particules élémentaires tels que le *spin* de l'électron.
- ▶ Le spin n'a pas d'équivalent classique et le principe de correspondance ne s'applique pas, ce qui le rend difficile à expliquer sans formalisme mathématique. Cependant, on peut le représenter comme le degré de liberté interne de rotation de l'électron sur lui-même ("spin" signifie "tourner" en anglais). Avec cette image, un électron dans l'état "spin haut" correspond à l'électron qui tourne sur lui-même dans un sens et un électron dans l'état "spin bas" correspond à un électron tournant sur lui-même en sens inverse. Notons que cette attribution "haut" et "bas" est arbitraire.

CHAPITRE 1. LE MOMENT CINÉTIQUE DE SPIN ET DESCRIPTION COMPLÈTE DE 8 L'ATOME D'HYDROGÈNE

- Le spin a la dimension d'une action ($[\hbar]$) et vérifie l'algèbre des moments cinétiques. Par conséquent (voir Chapitre 1), sa valeur peut être soit entière soit demi-entière, et pour une valeur donnée du spin, s , $2s + 1$ états de spin peuvent exister.
- En physique quantique, les objets (systèmes) sont séparés en deux catégories : les "bosons" (dont le spin est entier, 0, 1, 2, ...) et les "fermions" (dont le spin est demi-entier, $1/2, 3/2, \dots$)¹. Les particules élémentaires qui constituent la matière (électrons, neutrinos, quarks) ont toutes un spin $1/2$. Les particules élémentaires médiatrices des interactions fondamentales ont des spins entiers : le photon, ainsi que les "bosons" lourds W^\pm et Z^0 , ont un spin 1, et le boson de Higgs (hypothétiquement responsable de la brisure de la symétrie électrofaible) est de spin 0.
- On s'est vite rendu compte que tous les systèmes quantiques pouvaient avoir un spin, y compris des objets composés de particules élémentaires comme les atomes. Ainsi, il existe des systèmes ayant plusieurs états possibles de spin et non pas seulement deux valeurs possibles, comme c'est le cas de l'électron.
- Dans ce chapitre nous nous intéressons au spin $1/2$ de l'électron, à l'origine de la structure fine et hyperfine des atomes, du principe d'exclusion de Pauli, et finalement de la table périodique des éléments.

Historique :

- Le concept de spin a été proposé par Pauli en 1925 pour expliquer l'effet Zeeman² anomal³, et donc la structure hyperfine des raies spectrales, pour interpréter l'expérience de Stern et Gerlach⁴... Mais les premiers inventeurs du "spin" furent S. Goudsmit et G. Uhlenbeck en 1925 : leur idée était de voir l'électron avec un moment cinétique interne (en plus du moment orbital) mais la rotation de l'électron autour de lui-même étant purement quantique, son correspondant classique induirait une vitesse tangentielle de rotation qui dépasserait la vitesse de la lumière, étant donné la taille de l'électron, ce qui est impossible.
- Le concept théorique du spin, tel que proposé par Pauli pour expliquer l'effet Zeeman, a été depuis largement développé : dès 1927, Pauli modélisa le concept du spin par des opérateurs (les matrices de Pauli). Le spin prend tout son rôle fondamental en théorie quantique des champs lorsque le mouvement est non-relativiste. Même si la particule est au repos, un objet quantique de spin demi-entier a toujours un moment cinétique total non nul.
- Il est important de mentionner qu'aujourd'hui le spin joue un rôle essentiel en électronique, dans la spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire), dans la physique médicale (IRM), ...

1. Les noms "bosons" et "fermions" viennent des noms des physiciens Bose et Fermi, respectivement.

2. Cet effet a été découvert par Pieter Zeeman, physicien néerlandais qui reçut pour cette découverte le prix Nobel de Physique en 1902, prix partagé avec Hendrik Antoon Lorentz.

3. L'effet a pour origine la séparation des niveaux d'énergie des atomes (ou des molécules) plongés dans un champ magnétique : les raies spectrales se divisent en un nombre impair de composantes, auquel cas l'effet est dit "normal" (tel qu'il avait été prévu par Zeeman et Lorentz) ou bien en un nombre pair, auquel cas l'effet est dit "anomal".

4. À l'origine, Stern et Gerlach voulaient démontrer par leur expérience la théorie de la "quantification spatiale", théorie fortement mise en doute par Bohr, Einstein et Ehrenfest.

1.2 Expérience de Stern et Gerlach

L'expérience de Stern et Gerlach consiste à faire passer des électrons ou un jet d'atomes neutres⁵ ayant une vitesse défini (parallèle à l'axe Oy , voir la figure 1.1) par une zone à fort gradient magnétique dû à un champ magnétique variable. Sur l'écran placé dans le plan perpendiculaire à la direction des atomes, on détecte une déviation par rapport à la direction initiale du faisceau. Le dispositif d'une expérience de Stern et Gerlach (effectuée avec un faisceau d'atomes d'argent) est schématisé sur la figure 1.1.

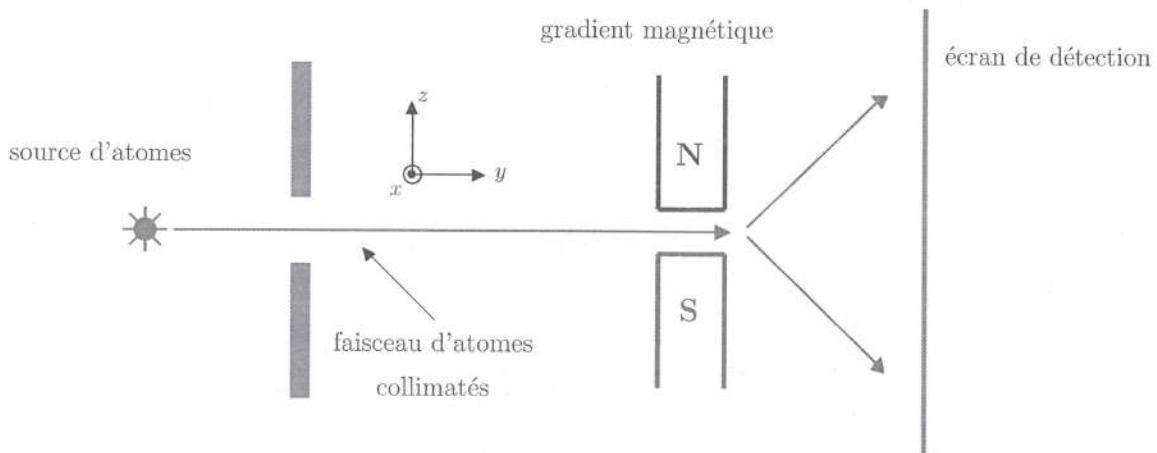


FIGURE 1.1 – Expérience de Stern et Gerlach avec des atomes neutres.

Observation : deux taches se forment à égale distance de l'axe du mouvement initial (plan $z = 0$), chacune pratiquement la même concentration d'impacts ; ainsi $\sim 50\% + \sim 50\%$ d'impacts sont collectés.

Interprétation classique : les atomes étant neutres, il ne subissent pas de force de Lorenz. Comme il y a tout de même une déviation par rapport à l'axe du faisceau lors du passage par le gradient $\frac{\partial B_z}{\partial z}$, les atomes subissent alors une force F_z proportionnelle à ce gradient, résultat établi expérimentalement. Ceci implique forcément que les atomes possèdent un moment magnétique μ_z de sorte que

$$F_z \vec{u}_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (1.1)$$

Lorsqu'un moment magnétique est placé en présence d'un champ magnétique \vec{B} , l'énergie d'interaction électromagnétique est donnée par :

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \quad (1.2)$$

et la force F_z qui dérive de cette énergie W s'écrit :

$$F_z = -\vec{\nabla} \left(-\vec{\mu} \cdot \vec{B} \right) = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (1.3)$$

5. Des particules neutres ne subissent pas de déviation de leur trajectoires par la force de Lorentz.

Résumé : l'atome (neutre ou toute autre particule) possède un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui lui est propre et qui interagit avec tout champ magnétique environnant.

1.3 Description classique de l'atome d'hydrogène

Considérons l'électron (de masse m_e) de l'atome d'hydrogène en rotation uniforme de vitesse v autour du noyau sur une orbite de rayon r . Le noyau, supposé ponctuel, étant considéré comme une charge $+e$ fixe, le moment cinétique orbital de ce système est

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = m_e r v \vec{u}, \quad (1.4)$$

où \vec{u} est le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de la trajectoire. Or, une boucle parcourue par un courant I (théorème d'Ampère)

$$I = \frac{-ev}{2\pi r}, \quad (1.5)$$

induit un moment magnétique :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}, \quad \gamma \text{ étant le facteur gyromagnétique} \quad \gamma = \frac{-e}{2m_e}. \quad (1.6)$$

Si l'atome d'hydrogène est en présence d'un gradient de champ magnétique, ce dernier modifie l'orbite et le facteur gyromagnétique γ doit être corrigé. Cependant, cette correction est négligeable en général et est donc considérée comme une petite perturbation.

► Il est à rappeler qu'en présence d'un champ magnétique \vec{B} , un couple de dipôle magnétique s'exerce sur $\vec{\mu}$:

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}, \quad \text{avec} \quad \vec{\Gamma} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (\text{voir Eq. (1.6)}), \quad (1.7)$$

et naïvement, on s'attendrait à ce que le moment magnétique $\vec{\mu}$ s'aligne avec \vec{B} , mais comme

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\Gamma} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}, \quad (1.8)$$

on observe une comportement différent :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma (\vec{\mu} \wedge \vec{B}). \quad (1.9)$$

L'équation (1.9) montre que le moment magnétique $\vec{\mu}$ précessse autour de l'axe du champ magnétique avec une fréquence de précession (appelée fréquence de Larmor) : $\omega = -\gamma B$.

1.4 Confrontation de la description classique et des observations expérimentales

Si les atomes portent un moment magnétique $\vec{\mu}$ (de norme $|\vec{\mu}|$ constante) orienté aléatoirement, on s'attend à ce que le gradient du champ magnétique implique une composante μ_z aléatoirement distribuée, et donc des taches sur l'écran de détection correspondant à des impacts aléatoirement répartis, avec une hauteur (sur la direction Oz , voir figure 1.1) maximale et minimale correspondant aux valeurs extrêmes $\pm\mu$.

► Or, il se trouve qu'on observe seulement deux taches concentrées, avec des impacts correspondant à $\pm\mu$ sur l'axe Oz , avec, par exemple, dans le cas de l'expérience de Stern et Gerlach faite avec des atomes d'argent, $|\mu| = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$.

Une analyse dimensionnelle simple permet de construire un moment magnétique ayant cet ordre de grandeur : il suffit de faire le rapport $\frac{\hbar e}{m}$ et de prendre pour masse celle de l'électron ($m_e \sim 0.5 \text{ MeV}$) ce qui donnerait $|\mu| \sim 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$. Si on prenait comme masse celle du noyau ($m_p \sim 1 \text{ GeV}$) et non pas celle de l'électron, on aurait alors $|\mu| \sim 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$.

► L'expérience de Stern et Gerlach réalisée avec un faisceau d'électrons, indique un moment magnétique compatible avec le magnéton de Bohr μ_B :

$$\mu = \hbar\gamma = -\frac{\hbar e}{2m_e} \equiv -\mu_B, \text{ où } \mu_B \sim 0.9274 \times 10^{-23} \text{ J T}^{-1}. \quad (1.10)$$

(Il est à noter que μ utilisé ci-dessus est négatif - en raison du signe négatif de la charge $-e$ de l'électron - et correspond donc à $-||\vec{\mu}||$.)

► Si on refait l'expérience avec d'autres particules, on trouve également un nombre discret de taches (3, 4, ...) disposées de manière symétrique par rapport à la direction du faisceau incident d'atomes.

1.5 Description Quantique

La première explication des résultats décrits ci-dessus correspond à l'introduction d'un degré de liberté supplémentaire à celui de la translation (et de la rotation), correspondant à un moment magnétique *interne* de la particule, lequel est responsable de la séparation des trajectoires dans l'expérience de Stern et Gerlach.

► L'espace de Hilbert des états doit donc devenir

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{\text{espace}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}, \quad (1.11)$$

où les états qui appartiennent à $\mathcal{E}_{\text{espace}}$ suivent l'équation d'évolution de Schrödinger (mécanique ondulatoire), $\mathcal{E}_{\text{espace}} \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, et où l'espace $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ est de dimension 2 (dans le cas de l'expérience où **deux** taches d'impact sont observées sur l'écran de détection), pour les deux états propres de $\hat{\mu}_z$ qu'on note par habitude $|+\rangle_z$ et $|-\rangle_z$ (ou parfois $|\uparrow\rangle_z$ et $|\downarrow\rangle_z$), tels que :

$$\hat{\mu}_z |\pm\rangle_z = \pm\mu |\pm\rangle_z. \quad (1.12)$$

CHAPITRE 1. LE MOMENT CINÉTIQUE DE SPIN ET DESCRIPTION COMPLÈTE DE
12 L'ATOME D'HYDROGÈNE

En notation matricielle, l'opérateur moment magnétique s'écrit dans sa base propre :

$$\hat{\mu}_z = \mu \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \text{avec } |+\rangle_z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } |-\rangle_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

de sorte que l'état interne (l'état de spin sur \vec{u}_z) d'un atome (par exemple l'atome d'argent) ou d'un électron soit une combinaison linéaire (superposition) des deux états $|\pm\rangle_z$:

$$|\mu_z\rangle = \alpha|+\rangle_z + \beta|-\rangle_z, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (\text{si } |\mu_z\rangle \text{ est normalisé}). \quad (1.14)$$

Remarque : si on change l'orientation du champ magnétique, avec un gradient magnétique le long de Ox ou de Oy , par exemple, on observe sur l'écran de détection (placé perpendiculairement à Ox ou à Oy) la même chose : deux taches correspondant à deux états propres de $\hat{\mu}_x$ ou de $\hat{\mu}_y$.

Question : que peut-on dire sur les moments magnétiques $\hat{\mu}_x$ et $\hat{\mu}_y$ si le champ magnétique de l'expérience de Stern et Gerlach est dans la direction \vec{u}_z ?

Réponse : on peut commencer par écrire ces opérateurs, qui sont des observables au même titre que $\hat{\mu}_z$, dans la base propre de $\hat{\mu}_z$, $|\pm\rangle_z$:

$$\hat{\mu}_{x,y} = \mu \begin{pmatrix} a_{x,y} & b_{x,y} \\ c_{x,y} & d_{x,y} \end{pmatrix}, \quad (1.15)$$

$a_{x,y}$ et $d_{x,y}$ étant réels et $b_{x,y}^* = c_{x,y}$ (du fait de l'hermiticité des observables $\hat{\mu}_{x,y}^\dagger = \hat{\mu}_{x,y}$).

► Comme toute mesure de ces opérateurs donnera soit $+\mu$ soit $-\mu$ (l'une des valeurs propres de $\hat{\mu}_{x,y}$), ces opérateurs sont donc de trace nulle (somme des valeurs propres $-\mu + \mu = 0$), et donc $a_{x,y} + d_{x,y} = 0$. Le déterminant de ces opérateurs (produit des valeurs propres $\det \hat{\mu}_{x,y} = -\mu \times \mu = -\mu^2$) donnera une autre contrainte sur les éléments de matrice : $a_{x,y}d_{x,y} - b_{x,y}c_{x,y} = -1$.

► Si on sélectionne un atome sorti dans l'état $|+\rangle_z$ (par exemple) d'une première expérience de Stern et Gerlach, où le champ \vec{B} est le long de \vec{u}_z , la mesure de $\hat{\mu}_{x,y}$ dans cet état (grâce à un autre dispositif de Stern et Gerlach placé en série avec le premier où le champ magnétique est dans la direction $\vec{u}_{x,y}$) donnera $\pm\mu$ avec une probabilité de 1/2. Par conséquent,

$$\langle \hat{\mu}_{x,y} \rangle_{|+}\rangle_z = \langle +|\hat{\mu}_{x,y}|+\rangle_z = 1/2(+\mu) + 1/2(-\mu) = 0. \quad (1.16)$$

Les deux points précédents impliquent forcément que les opérateurs $\hat{\mu}_{x,y}$ s'écrivent dans la base $\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$ comme suit :

$$\hat{\mu}_{x,y} = \mu \begin{pmatrix} 0 & b_{x,y} \\ b_{x,y}^* & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{avec } |b_{x,y}|^2 = 1 \Rightarrow b_{x,y} = e^{-i\theta_{x,y}}. \quad (1.17)$$

► Enfin, pour calculer ces phases $e^{-i\theta_{x,y}}$, il suffit, par exemple, de placer en série trois dispositifs de Stern et Gerlach (SG) comme schématisé dans la figure 1.2, où les atomes sortant après le premier dispositif (SG1) sont sélectionnés, par exemple, dans l'état $|+\rangle_z$. Ces derniers sont dirigés sur un deuxième dispositif (SG2) où les atomes sortants sont sélectionnés dans l'état $|+\rangle_x$, l'un des deux états propres de $\hat{\mu}_x$, et enfin dirigés vers le troisième dispositif (SG3) qui sélectionne les atomes sortant dans l'état $|+\rangle_y$, l'un des deux états propres de $\hat{\mu}_y$.

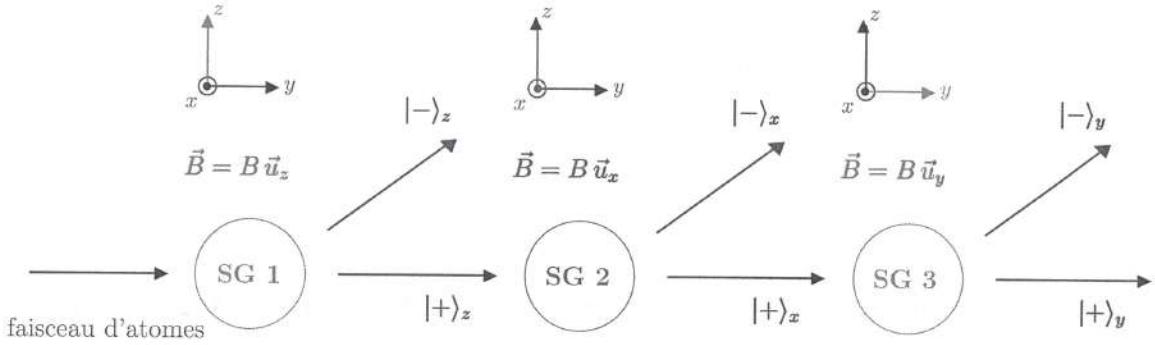


FIGURE 1.2 – Trois dispositifs de Stern et Gerlach placés en série.

Après (SG2), on peut montrer que dans la base $\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$, l'état propre $|+\rangle_x$ (normalisé) s'écrit :

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_z + e^{i\theta_x} |-\rangle_z), \quad (1.18)$$

et si enfin on mesure l'observable $\hat{\mu}_y$ sur cet état $|+\rangle_x$ de Eq. (1.18), on trouve une valeur nulle :

$$\langle \hat{\mu}_y \rangle_{|+\rangle_x} = \langle + | \hat{\mu}_y | + \rangle_x = \mu \cos(\theta_x - \theta_y) = 0, \quad \text{d'où} \quad \theta_x - \theta_y = \frac{\pi}{2}[\pi]. \quad (1.19)$$

► Finalement, en prenant, pour simplifier et sans perte de généralité, $\theta_x = 0$ et $\theta_y = \frac{\pi}{2}$, les opérateurs moments magnétiques $\hat{\mu}_{x,y,z}$ s'écrivent dans la base $\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$:

$$\hat{\mu}_x = \mu \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mu}_y = \mu \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mu}_z = \mu \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (1.20)$$

dont les vecteurs propres respectifs s'écrivent dans cette même base $(|+\rangle_z, |-\rangle_z)$:

$$|\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_z \pm |-\rangle_z), \quad |\pm\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_z \pm i |-\rangle_z), \quad |\pm\rangle_z. \quad (1.21)$$

Remarque : les observables $\hat{\mu}_i$ sont donc proportionnels aux matrices de Pauli $\sigma_i k$, $i = 1, 2, 3$ qui vérifient l'algèbre de Lie $[\sigma_\ell, \sigma_m] = i\varepsilon_{\ell m k} \sigma_k$. Le moment magnétique $\hat{\mu}$ vérifie donc l'algèbre des moments cinétiques.

► On peut généraliser cette étude simple en cherchant les états de moment magnétique sur une direction quelconque \vec{u} tel que, $\vec{u} \cdot \vec{u}_z = \cos \theta$ (et $\vec{u} \cdot \vec{u}_x = \sin \theta \cos \varphi$, $\vec{u} \cdot \vec{u}_y = \sin \theta \sin \varphi$). Pour cela on procède de la même manière en plaçant (en série), après un premier dispositif (SG1) qui sélectionne les atomes dans un état, par exemple, $|+\rangle_z$, un deuxième dispositif (SG2) où le gradient de champ magnétique est dans la direction \vec{u} . On peut facilement montrer que les états propres de $\hat{\mu}_{\vec{u}}$ s'écrivent dans la base $\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$:

$$\begin{aligned} |+\rangle_{\vec{u}} &= \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle_z + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} |-\rangle_z, \\ |-\rangle_{\vec{u}} &= \sin \frac{\theta}{2} |+\rangle_z - \cos \frac{\theta}{2} e^{i\varphi} |-\rangle_z. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Ainsi, sur l'écran de détection à la sortie du dispositif (SG2) et perpendiculaire à la direction \vec{u} , on observe (comme prévu) deux taches qui n'ont pas la même intensité en général⁶ étant donné que les probabilités que les atomes en sortie de (SG2) soient dans l'état $|+\rangle_{\vec{u}}$ ou $|-\rangle_{\vec{u}}$ sont respectivement données par

$$|z\langle +|+\rangle_{\vec{u}}|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad \text{et} \quad |z\langle +|-\rangle_{\vec{u}}|^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (1.23)$$

1.6 Description complète des états de l'atome d'hydrogène

En prenant en compte tous les degrés de liberté, l'espace de Hilbert des états décrivant l'atome d'hydrogène est le produit tensoriel de l'espace de Hilbert des états prenant en compte les degrés de liberté de l'espace $\varepsilon_{\text{espace}}$ et de celui prenant en compte les degré de liberté de spin $\varepsilon_{\text{spin}}$:

$$\varepsilon_H = \varepsilon_{\text{espace}} \otimes \varepsilon_{\text{spin}}, \quad (1.24)$$

et tout état $|\psi\rangle$ de ε_H s'écrit

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-\rangle \otimes |-\rangle, \quad (1.25)$$

où $|\psi_{\pm}\rangle \in \varepsilon_{\text{espace}}$ (autrement dit, $\langle \vec{r}|\psi_{\pm}\rangle \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ en représentation position).

► Si un opérateur \hat{O} agit dans $\varepsilon_{\text{espace}}$, il commute avec tout opérateur agissant dans $\varepsilon_{\text{spin}}$, tel que l'opérateur $\hat{\mu}$. Lorsqu'il agit dans ε_H , l'opérateur \hat{O} s'écrit $\hat{O} \otimes \mathbb{1}_2$. Par exemple, l'opérateur énergie cinétique s'écrit dans ε_H :

$$\begin{pmatrix} \frac{p^2}{2m} & 0 \\ 0 & \frac{p^2}{2m} \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

► Un état $|\psi(t)\rangle \in \varepsilon_H$ s'écrit en représentation position :

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \psi_+(\vec{r}, t) \otimes |+\rangle + \psi_-(\vec{r}, t) \otimes |-\rangle. \quad (1.27)$$

Soient deux états $|\psi\rangle$ et $|\chi\rangle$ de ε_H , leur produit scalaire s'écrit :

$$\langle \psi|\chi\rangle \equiv \langle \psi_+|\chi_+\rangle + \langle \psi_-|\chi_-\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r (\psi_+^* \chi_+ + \psi_-^* \chi_-), \quad (1.28)$$

les états de spin $|+\rangle$ et $|-\rangle$ étant orthogonaux ($\langle -|+\rangle$).

La condition de normalisation d'un vecteur d'état $|\psi\rangle$ de ε_H impose donc que

$$\int_{\mathbb{R}^3} (|\psi_+(\vec{r}, t)|^2 + |\psi_-(\vec{r}, t)|^2) d^3r = 1, \quad (1.29)$$

où $|\psi_{\pm}(\vec{r}, t)|^2$ représente la probabilité de trouver la particule ayant un spin \pm dans la position \vec{r} , à d^3r près. Le densité de probabilité de présence en \vec{r} est donc donnée par $|\psi_+(\vec{r}, t)|^2 + |\psi_-(\vec{r}, t)|^2$.

6. Pour $\theta = 90^\circ$, elles ont la même intensité.

1.7 Atomes d'hydrogène dans un champ magnétique et précession de Larmor

Considérons un atome d'hydrogène plongé dans un champ magnétique extérieur $\vec{B}(\vec{r})$. Le Hamiltonien décrivant le mouvement de l'atome contient une partie décrivant l'atome sans spin et un Hamiltonien d'interaction moment magnétique (spin) - champ magnétique :

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_{\text{espace}}}_{\downarrow} \otimes \mathbb{1}_{\text{spin}} + \underbrace{\hat{W}}_{\downarrow} . \quad (1.30)$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}) - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}(\vec{r}) \quad (1.31)$$

L'équation de Schrödinger que vérifie un vecteur d'état de l'espace de Hilbert pour ce système s'écrit :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle, \quad \text{où } |\psi\rangle = |\psi_+\rangle|+\rangle + |\psi_-\rangle|- \rangle, \quad (1.32)$$

ce qui correspond au système d'équations couplées suivant

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\hat{\vec{r}})\right)\psi_+(\vec{r}, t) + \langle +|\hat{W}|+\rangle\psi_+(\vec{r}, t) + \langle +|\hat{W}|- \rangle\psi_-(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial\psi_+(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\hat{\vec{r}})\right)\psi_-(\vec{r}, t) + \langle -|\hat{W}|- \rangle\psi_-(\vec{r}, t) + \langle -|\hat{W}|+ \rangle\psi_+(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial\psi_-(\vec{r}, t)}{\partial t} \end{cases}, \quad (1.33)$$

où les éléments de matrice $\langle \pm|\hat{W}|\pm \rangle$, $\langle \mp|\hat{W}|\pm \rangle$ dépendent uniquement du champ magnétique et du moment magnétique (spin).

Application

Prenons le cas où \vec{B} est un champ uniforme et $V(\hat{\vec{r}}) = 0$ (cas libre).

À $t = 0$, on prépare l'état dans $\psi(\vec{r}, 0) \otimes (a_0|+\rangle + b_0|- \rangle)$ (tel que $|a_0|^2 + |b_0|^2 = 1$). Le Hamiltonien qui décrit le mouvement de l'atome est donné par

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \otimes \mathbb{1}_{\text{spin}} - \mathbb{1}_{\text{espace}} \otimes \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}(\vec{r}) \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}(\vec{r}). \quad (1.34)$$

À $t \neq 0$, l'atome est dans l'état $\psi(\vec{r}, t) \times (a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle)$, $\psi(\vec{r}, t)$, $a(t)$ et $b(t)$ vérifiant :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t), \quad (1.35)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} (a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle) = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} (a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle). \quad (1.36)$$

Les équations (1.35, 1.36) montrent le découplage entre les états d'espace $\psi(\vec{r}, t)$ et les états de spin $(a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle)$. L'équation (1.35) correspond à la fonction d'onde de la particule libre (onde plane) tandis que l'Eq. (1.36) implique

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}(t) &= -\mu B a(t) \Rightarrow a(t) = a_0 \exp^{-i\omega_0 t/2}, \\ i\hbar \dot{b}(t) &= +\mu B b(t) \Rightarrow b(t) = b_0 \exp^{+i\omega_0 t/2}, \end{aligned}, \quad \text{où } \omega_0 = -\frac{2\mu B}{\hbar}. \quad (1.37)$$

CHAPITRE 1. LE MOMENT CINÉTIQUE DE SPIN ET DESCRIPTION COMPLÈTE DE
16 L'ATOME D'HYDROGÈNE

ω_0 représente la fréquence de **pulsation de Larmor**.

On peut aller plus loin et chercher l'aimantation \vec{M} de l'atome due au champ magnétique extérieur $\vec{B} = B\vec{u}_z$:

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad M_{x,y,z} = \langle \psi | \hat{\mu}_{x,y,z} | \psi \rangle. \quad (1.38)$$

En supposant a_0 et b_0 réels, on montre aisément que l'aimantation est finalement donnée par

$$M_x = 2\mu a_0 b_0 \cos(\omega_0 t), \quad (1.39)$$

$$M_y = 2\mu a_0 b_0 \sin(\omega_0 t), \quad (1.40)$$

$$M_z = \mu (|a_0|^2 - |b_0|^2). \quad (1.41)$$

Cette dernière équation montre clairement que $M_z = \langle \psi | \hat{\mu}_z | \psi \rangle$ (aimantation le long du champ magnétique) ne dépend pas du temps : en effet, c'est bien ce que prédit le théorème d'Ehrenfest puisque $\vec{B} = \|\vec{B}\| \vec{u}_z$ et \vec{B} est indépendant du temps et que $\langle [\hat{H}, \hat{\mu}_z] \rangle = 0$ et $\frac{\partial \mu_z}{\partial t} = 0$. Enfin, le système de l'équation (1.41) s'écrit aussi

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{M}_x = -\omega_0 M_y \\ \dot{M}_y = +\omega_0 M_x \\ \dot{M}_z = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \boxed{\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{M} \quad \text{avec} \quad \vec{\Omega} = \omega_0 \frac{\vec{B}}{\|\vec{B}\|} = \omega_0 \vec{u}_z.} \quad (1.42)$$

Ainsi, même si l'atome est au repos, son spin précessera autour de l'axe du champ magnétique \vec{B} avec la fréquence de précession de Larmor : $\omega = -2\gamma B$ (γ donné dans Eq. (1.6)).

Chapitre 2

Systèmes de particules identiques

Introduction

Systèmes de particules identiques

Postulats de symétrisation

2.1 Introduction

Ce chapitre est une brève introduction au comportement et au traitement quantique d'un système de particules identiques, avec une attention particulière au cas où les particules sont indiscernables. Pour de tels systèmes, la mécanique quantique prédit des effets spécifiques, confirmés par l'expérience, même dans le cas où les particules ont une interaction négligeable entre elles, tels le principe d'exclusion de Pauli et l'effet de condensation de Bose-Einstein.

- Deux particules sont identiques si toutes les grandeurs physiques telles que la masse, la charge d'interaction (e.g. la charge électrique dans le cas de l'interaction électromagnétique) et tout nombre quantique qui les définit, tel que le spin, sont identiques. Par exemple, deux électrons occupant le même état quantique (deux électrons appartenant à une même sous-couche d'un atome) ne seront discernables que si au moins un de leurs nombres quantiques qui les caractérisent (dans l'exemple ici, la projection de leur spin sur un axe) est différent.
- Les états autorisés pour un système de particules identiques sont des restrictions des états les plus généraux qu'on puisse avoir si les particules étaient discernables.
En mécanique classique, les particules identiques, ou pas, sont toujours discernables.
En mécanique quantique, étant donné les postulats et l'interprétation probabiliste, on a une ambiguïté dans la prévision des résultats d'une mesure (d'une observable) quelconque. Deux états différents pour un système de particules identiques ne conduisent pas à la même mesure d'une observable \hat{O} : $\langle \hat{O} \rangle_{\text{état 1}} \neq \langle \hat{O} \rangle_{\text{état 2}}$.
- Par ailleurs, la fonction d'onde décrivant un système de particules identiques présente une certaine symétrie de permutation - échange des variables dynamiques des particules (telles que la position et l'impulsion) - de façon à ce que les propriétés physiques du système de particules identiques restent invariantes sous des permutations des particules.
- Nous avons vu dans le Chapitre 1 (moments cinétiques) que la valeur du moment cinétique est soit entière soit demi-entière. Il en est de même pour le spin intrinsèque lui-même. Ainsi, en

mécanique quantique, on sépare les objets en deux catégories : les “bosons” (particules de spin entier) et les “fermions” (particules de spin demi-entier). Cette appellation vient des physiciens Bose¹ et Fermi.

► Des bosons identiques ont tendance à se regrouper dans le même état quantique alors que des fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique : c'est le *principe d'exclusion de Pauli* lequel a des conséquences extrêmement importantes. La “rigidité” de la matière s'explique par le fait que les électrons des atomes, qui sont des particules de spin 1/2, et donc des fermions, se repoussent, ce qui fait que les atomes restent en cohésion et ne s'interpénètrent pas. Ce principe est à la base de la structure de la matière et de la table périodique des éléments. Par ailleurs, un faisceau laser est constitué de photons, qui sont des particules de spin 0, donc des bosons, qui occupent le même état quantique (même fréquence), ce qui procure au faisceau une bonne homogénéité et des propriétés plus intéressantes qu'un faisceau lumineux ordinaire (photons de plusieurs fréquences). La mécanique statistique de Maxwell est profondément enrichie par la mécanique quantique : la mécanique statistique de Fermi-Dirac pour les particules fermioniques identiques permet de traiter de nombreux problèmes tels que celui des semi-conducteurs ; celle de Bose-Einstein pour les particules bosoniques permet de traiter, par exemple, les propriétés du rayonnement du corps noir (gaz de photons), les condensats de Bose-Einstein, etc.. Encore plus subtil, la nature fermionique ou bosonique d'un système composé de particules identiques (quarks, électrons, ...) dépend du type d'interaction entre ces particules. Par exemple, les paires de Cooper - association de deux électrons d'un métal formées à basse température - sont de nature bosonique et peuvent se condenser pour produire un état supraconducteur.

2.2 Système de particules identiques

L'espace de Hilbert ε_H d'un système de N particules identiques est le produit tensoriel des espaces de Hilbert des états de chacune des particules.

$$\varepsilon_H \equiv \varepsilon_{(1)} \otimes \varepsilon_{(2)} \otimes \varepsilon_{(3)} \cdots \otimes \varepsilon_{(N)}.$$

On caractérise l'état de chacune de ces particules (qu'elles soient identiques ou pas) par un ket $|n_i\rangle$ où n_i résume l'information (position, impulsion, charge, spin, ...) sur l'état quantique de la particule i (état individuel). Soient $\{|n_i\rangle\}$, $i = 1, \dots, N$, les bases respectives des espaces de Hilbert individuels $\varepsilon_{(i)}$. Un état du système, $|\psi\rangle \in \varepsilon$, s'écrit donc comme une combinaison linéaire des vecteurs de la base $\{|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \cdots \otimes |n_N\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots} C_{n_1 n_2 \dots n_N} |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \cdots \otimes |n_N\rangle.$$

Si les particules sont identiques, elles peuvent donc être interchangeables et pour pouvoir décrire un tel système on numérote ces particules de sorte que

$$|\psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots} C_{n_1 n_2 \dots n_N} |1 : n_1\rangle \otimes |2 : n_2\rangle \cdots \otimes |N : n_N\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots} C_{n_1 n_2 \dots n_N} |1 : n_1 ; 2 : n_2 ; \dots N : n_N\rangle.,$$

1. Satyendranath Bose (1894-1974) était un physicien indien spécialiste de la physique mathématique. Bose a réussi à publier son travail sur la statistique quantique des photons “la loi de Planck et l'hypothèse des quanta” grâce à Einstein ; S.N. Bose. "Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese", Zeitschrift für Physik 26 (1924), 178-181. Einstein a étendu l'idée de Bose aux atomes et prédit l'existence de condensats, phénomène observé ultérieurement et qui est appelé condensat de Bose-Einstein.

où les coefficients $C_{n_1 n_2 \dots n_N}$ sont en général des nombres complexes.

2.2.1 Cas de deux particules identiques

Soit $|\psi\rangle \in \varepsilon_H = \varepsilon_{(1)} \otimes \varepsilon_{(2)}$ un état décrivant deux particules identiques sans interaction :

$$|\psi\rangle = \sum_{n_1, n_2} C_{n_1 n_2} |n_1\rangle |n_2\rangle = \sum_{n_1, n_2} C_{n_1 n_2} |1 : n_1\rangle |2 : n_2\rangle. \quad (2.1)$$

Cette numérotation “1” et “2” de l’Eq. (2.1) n’a pas de sens absolu : la “physique” - c’est à dire les mesures des observables physiques - ne doit pas dépendre de cette numérotation ; $|\psi\rangle = |1 : n_1\rangle |2 : n_2\rangle$ doit exister en tant qu’état (ket) autant que $|\psi\rangle = |2 : n_1\rangle |1 : n_2\rangle \equiv |1 : n_2\rangle |2 : n_1\rangle$. Ceci nous conduit à définir l’opérateur d’échange \hat{P}_{12} , qu’on appelle aussi l’opérateur permutation tel que

$$\hat{P}_{12} |1 : n_1\rangle |2 : n_2\rangle = |1 : n_2\rangle |2 : n_1\rangle, \quad (2.2)$$

et qui doit vérifier :

$$\hat{P}_{12} \hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^2 = \mathbb{1}. \quad (2.3)$$

Exemple

Considérons un état individuel $|n_i\rangle$ décrivant les degrés de liberté de mouvement ($|\psi_{\text{espace},i}\rangle$) et de spin ($|\psi_{\text{spin},i}\rangle$) d’une particule i :

$$|n_i\rangle \equiv |\psi_{\text{espace},i}\rangle |\psi_{\text{spin},i}\rangle. \quad (2.4)$$

Un état quantique décrivant le système de deux particules identiques s’écrit :

$$|\psi\rangle = |\psi_{\text{espace},1}\rangle |\psi_{\text{spin},1}\rangle \otimes |\psi_{\text{espace},2}\rangle |\psi_{\text{spin},2}\rangle. \quad (2.5)$$

L’opérateur permutation peut se décomposer ainsi :

$$\begin{array}{ccc} \hat{P}_{12} & \equiv & \hat{P}_{12}^{\text{espace}} \otimes \hat{P}_{12}^{\text{spin}} \\ & & \begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ \text{position} & \text{spin} \end{array} \end{array} \quad \text{tel que} \quad [\hat{P}_{12}^{\text{espace}}, \hat{P}_{12}^{\text{spin}}] = 0. \quad (2.6)$$

► Si on veut que les résultats d’une mesure d’une observable quelconque faite sur l’état $|\psi\rangle$ et sur $\hat{P}_{12}|\psi\rangle$ soient les mêmes, il suffit d’imposer

$$\hat{P}_{12}|\psi\rangle = e^{i\delta}|\psi\rangle, \quad (2.7)$$

où $e^{i\delta}$ est une phase globale. Cependant, grâce à l’Eq. (2.3), cette phase vérifie

$$\begin{aligned} (\hat{P}_{12})^2 |\psi\rangle &= (e^{i\delta}) e^{i\delta} |\psi\rangle \\ &\Rightarrow e^{2i\delta} = 1 \rightarrow e^{i\delta} = \pm 1, \end{aligned}$$

ce qui impose alors :

$$\widehat{P}_{12}|\psi\rangle = \pm |\psi\rangle . \quad (2.8)$$

Conclusion : les seuls vecteurs d'états physiquement acceptables sont soit **symétriques** soit **antisymétriques**, sous l'opération d'échange de deux particules ; autrement dit les coefficients $C_{n_1 n_2}$ et $C_{n_2 n_1}$ vérifient :

$$C_{n_1 n_2} = \pm C_{n_2 n_1}. \quad (2.9)$$

Résumé : les états quantiques $|\psi\rangle$ décrivant un système de deux particules identiques physiquement acceptables **sont soit symétriques** ($|\psi_S\rangle$) soit **antisymétriques** ($|\psi_A\rangle$), sous l'opération d'échange de deux particules :

$$\begin{cases} |\psi_S\rangle = \sum_{n_1, n_2} C_{n_1 n_2} (|1 : n_1\rangle |2 : n_2\rangle + |1 : n_2\rangle |2 : n_1\rangle); & \widehat{P}_{12}|\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle, \\ |\psi_A\rangle = \sum_{n_1, n_2} C_{n_1 n_2} (|1 : n_1\rangle |2 : n_2\rangle - |1 : n_2\rangle |2 : n_1\rangle); & \widehat{P}_{12}|\psi_A\rangle = -|\psi_A\rangle. \end{cases} \quad (2.10)$$

2.3 Classification des particules

Toutes les particules de la Nature appartiennent à l'une ou l'autre des deux classes suivantes :

- si le vecteur d'état $|\psi\rangle$ décrivant le système de deux particules identiques, “*i*” et “*j*”, est **symétrique** sous l'opération de permutation \widehat{P}_{ij} , ces particules sont des **Bosons**.
 - si le vecteur d'état $|\psi\rangle$ décrivant le système de deux particules identiques, “*i*” et “*j*”, est **antisymétrique** sous l'opération de permutation \widehat{P}_{ij} , ces particules sont des **Fermions**.
- Ainsi, $|\psi_S\rangle$ décrit un système de **bosons** qui sont particules de **spin entier** comme par exemple les photons, les mésons (étas liés de quark-antiquark tels les mésons π , K), ... De même, $|\psi_A\rangle$ décrit un système de **fermions** qui sont les particules de **spin demi-entier** ($1/2$, $3/2$, $5/2$, ...) comme l'électron, les quarks, les nucléons, l' H_e^3 , ...

Le Principe d'exclusion de Pauli consiste à restreindre l'espace de Hilbert pour le système de deux particules identiques à un sous-espace constitué soit des états symétriques $|\psi_S\rangle$, soit des états antisymétriques $|\psi_A\rangle$, **selon leur nature fermionique ou bosonique**.

- Le principe d'exclusion de Pauli² interdit donc à tout fermion appartenant à un système de fermions identiques d'avoir les mêmes nombres quantiques qu'un autre fermion du système. Par exemple, dans l'atome, les électrons sont caractérisés par les nombres quantiques (n, ℓ, m, s_z) correspondant aux sous-couches (orbitales) qu'ils occupent. Si un des électron occupe, par exemple,

2. De nombreux auteurs réservent le terme “principe de Pauli” à la condition d'antisymétrie associée aux fermions identiques.

l'état $(2, 0, 0, +1/2)$, il sera nécessairement le seul occupant de cet état. Cela limite donc le nombre d'électrons par couche.

2.4 Principe de Pauli : énoncé général

Dans cette section, on généralise la propriété trouvée dans le cas de deux particules identiques (Section 2.2.1) :

- Le vecteur d'état d'un système de N **bosons** identiques est totalement **symétrique** par rapport à l'échange de deux particules quelconques.
- Le vecteur d'état d'un système de N **fermions** identiques est totalement **antisymétrique** par rapport à l'échange de deux particules quelconques.
- Pour construire ces états symétriques et antisymétriques, on effectue l'opération suivante :
 1. D'abord, on étiquette les particules (d'une manière ou d'une autre, par exemple, par des numéros), comme s'il s'agissait de particules discernables,
 2. Ensuite, on applique aux états ainsi déterminés l'opérateur de symétrisation \hat{S} s'il s'agit de bosons, ou d'antisymétrisation \hat{A} s'il s'agit de fermions, définis ci-dessous ;

$$\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}, \quad \hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}. \quad (2.11)$$

La somme a lieu sur toutes les $N!$ permutations \hat{P}_{α} possibles, ϵ_{α} étant la parité de la permutation : $\epsilon_{\alpha} = +1(-1)$, si le nombre de permutations P_{α} est pair (impair).

3. Enfin, on norme l'état ainsi obtenu (pour les bosons : $\langle \psi | \hat{S}^{\dagger} \hat{S} | \psi \rangle = 1$; pour les fermions : $\langle \psi | \hat{A}^{\dagger} \hat{A} | \psi \rangle = 1$).
- Les observables doivent être, quant à elles, symétriques, donc invariantes par rapport à toute permutation des particules, qu'il s'agisse de bosons ou de fermions.

Remarque : les conséquences physiques de ce postulat de symétrisation sont à l'origine de nombreux phénomènes et applications. Citons par exemple la structure électronique des atomes, des molécules, des solides, les comportements de gaz de photons, de phonons,

État de N Bosons identiques : résumé

$$|\psi\rangle = \frac{c}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha} P_{\alpha} |1 : n_1; 2 : n_2; \dots; N : n_N\rangle, \quad (2.12)$$

où c est un facteur de normalisation. Il est à noter que dans ce cas, les états individuels n_i ne sont pas forcément distincts.

État de N Fermions identiques : résumé

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} P_{\alpha} |1:n_1; 2:n_2; \dots; N:n_N\rangle. \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha} &= +1, \text{ si le nombre de permutations } P_{\alpha} \text{ est pair} \\ &= -1, \text{ si le nombre de permutations } P_{\alpha} \text{ est impair.} \end{aligned}$$

Dans ce cas **tous** les n_i doivent être différents (pour que l'état soit complètement antisymétrique). Une autre façon d'écrire un état de N fermions identiques consiste à utiliser le déterminant suivant (appelé **déterminant de Slater**³⁾ :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:n_1\rangle & |1:n_2\rangle & \cdots & |1:n_N\rangle \\ |2:n_1\rangle & |2:n_2\rangle & \cdots & |2:n_N\rangle \\ |3:n_1\rangle & |3:n_2\rangle & \cdots & |3:n_N\rangle \\ \vdots & & & \vdots \\ |N:n_1\rangle & |N:n_2\rangle & \cdots & |N:n_N\rangle \end{vmatrix}. \quad (2.14)$$

Remarque : on peut vérifier que si deux états individuels sont égaux, $n_i = n_j$, alors le déterminant de Slater s'annule.

3. John Slater a proposé en 1929 une méthode efficace pour exprimer des fonctions d'onde antisymétriques (pour les fermions) sous forme de déterminants. Ces fonctions d'onde sont connues sous le nom de déterminants de Slater.

Chapitre 3

Composition de moments cinétiques structure fine de l'atome

Introduction

Addition de moments cinétiques

Définitions et choix d' E.C.O.C.

Applications à la spectroscopie

Structure fine des atomes monovalents - Interaction “spin-orbite”

Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène - Interaction “spin-spin”

3.1 Introduction

En mécanique quantique, il existe de nombreux systèmes physiques où plusieurs moments cinétiques peuvent être impliqués en même temps. Il arrive que ces moments cinétiques contribuent au Hamiltonien par leur produit scalaire, e.g., $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$, où $\hat{\vec{L}}$ et $\hat{\vec{S}}$ sont les moments cinétiques orbital et de spin d'une particule.

- Avec des spectromètres de plus en plus précis, on observe que les raies $1s$, $2s$, $3s$, ..., des atomes monovalents sont dédoublées avec un même élargissement d'énergie ΔE . Ce dédoublement, qui est également observé pour des orbitales np , est présent même si aucun champ magnétique extérieur n'est appliqué.
- Nous allons voir que ces dédoublements sont dûs à la prise en compte du spin des électrons et de leurs interactions magnétiques dans l'atome. On doit donc considérer les interactions de couplage entre moments cinétiques et apprendre à “composer” des moments cinétiques afin de pouvoir former un ensemble complet d'observables commutantes (E.C.O.C.) optimal et donc de construire une base de vecteurs propres idéale pour l'étude de ces problèmes. Par exemple, la structure fine des atomes qui est due à l'interaction “spin-orbite”, peut être décrite par un terme de couplage proportionnel à $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$, et en l'absence de champ magnétique extérieur, les quantités conservées (constantes du mouvement) sont $\langle \hat{J}^2 \rangle$ et $\langle \hat{J}_z \rangle$ où $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$.
- Le but de ce chapitre est tout d'abord d'acquérir une méthode qui permet d’“ajouter” (composser) deux moments cinétiques génériques, c'est à dire quelconque. Comme application,

nous allons considérer le couplage d'un moment cinétique orbital avec un spin (couplage spin-orbite) responsable de la structure fine des atomes, ainsi que le couplage spin-spin responsable de la structure hyper-fine des atomes.

► Dans le cas général où on a plus de deux moments cinétiques, le moment cinétique total est obtenu par la l'addition de deux moments cinétiques, puis par l'addition des suivants, l'un après l'autre. C'est pour cela que la section qui suit traite le cas général de la composition de deux moments cinétiques.

3.2 Addition de deux moments cinétiques

Soient deux moments cinétiques \widehat{J}_1 et \widehat{J}_2 agissant dans des espaces de Hilbert différents ε_1 et ε_2 , ce qui se traduit par $[\widehat{J}_1, \widehat{J}_2] = 0$. Ces moments cinétiques peuvent représenter, par exemple, les moments cinétiques de spin d'un système de deux électrons, \widehat{S}_1 et \widehat{S}_2 , ou des moments cinétiques orbitaux \widehat{L}_1 et \widehat{L}_2 d'un système de deux particules en mouvement par rapport à un point fixe. On appellera l'espace de Hilbert du système global $\varepsilon_H = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2$.

3.2.1 Définition

L'observable moment cinétique total d'un système régi par deux moments cinétiques \widehat{J}_1 et \widehat{J}_2 tels que $[\widehat{J}_1, \widehat{J}_2] = \vec{0}$ est

$$\widehat{J} = \widehat{J}_1 + \widehat{J}_2 \equiv \widehat{J}_1 \otimes \mathbb{1}_{(2)} + \mathbb{1}_{(1)} \otimes \widehat{J}_2, \quad (3.1)$$

où $\mathbb{1}_{(1,2)}$ représente l'opérateur identité de l'espace $\varepsilon_{1,2}$.

► Comme \widehat{J}_1 et \widehat{J}_2 sont des observables moment cinétique, alors \widehat{J} est aussi une observable moment cinétique. En effet, on peut facilement vérifier les deux conditions suivantes (que doit vérifier tout moment cinétique) :

- l'**hermiticité** : $\widehat{J}^\dagger = \widehat{J}$
- les **règles de commutation** : (la démonstration est évidente puisque \widehat{J}_1 et \widehat{J}_2 commutent et que chacune des observables \widehat{J}_1 et \widehat{J}_2 vérifie l'algèbre des moments cinétiques),

$$[\widehat{J}_i, \widehat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \widehat{J}_k, \quad (3.2)$$

que l'on écrit parfois comme suit :

$$\widehat{J} \wedge \widehat{J} = i\hbar \widehat{J}. \quad (3.3)$$

► La dimension de l'espace de Hilbert $\varepsilon_H \equiv \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2$ est le produit des dimensions de $\varepsilon_{1,2}$: $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$.

3.2.2 Quel choix d'E.C.O.C. ?

Afin de pouvoir traiter un problème qui fait appel (dans le même Hamiltonien) à deux observables moments cinétiques distinctes, on a besoin de choisir une “représentation” ou base de l'espace de Hilbert dont les vecteurs de base contiennent toutes les informations pouvant caractériser l'état quantique du système. Il faut donc construire un ensemble d'observables qui commutent (E.C.O.C.).

a) Le premier choix (naturel) est de considérer l'ensemble

$$\left\{ \hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2 \right\}, \quad (3.4)$$

on peut aisément vérifier que l'ensemble de l'Eq. (3.4) forme bien un ensemble complet d'observables qui commutent. La base orthonormée de vecteurs propres communs à toutes les observables, qu'on appellera **base couplée**, est formée des vecteurs :

$$\{|j_1, j_2, j, m\rangle\} \quad (\text{en notation abrégée } \{|j, m\rangle\}), \quad (3.5)$$

de sorte que

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \\ \hat{J}_{1,2}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j_{1,2}(j_{1,2}+1) |j, m\rangle \end{cases}. \quad (3.6)$$

Remarque : la notation $|j_1, j_2, j, m\rangle$ est elle-même déjà abrégée. En effet, d'autres nombres quantiques devraient figurer mais on les omet pour ne pas alourdir l'écriture et surtout parce qu'on ne s'intéresse ici qu'aux états de moments cinétiques.

b) Un autre E.C.O.C., tout aussi naturel, correspondant aux degrés de liberté j_1, m_1 et j_2, m_2 et décrivant l'état des deux moments cinétiques \hat{J}_1 et \hat{J}_2 , respectivement, est l'ensemble

$$\left\{ \hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z} \right\}. \quad (3.7)$$

La base orthonormée de vecteurs propres communs à toutes les observables de cet ensemble, qu'on appellera **base découpée**, est

$$\{|j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle\} \equiv \{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\} \quad (\text{en notation abrégée : } \{|m_1; m_2\rangle\}). \quad (3.8)$$

► On peut rapidement vérifier que dans cette base, les opérateurs $\hat{J}_1^2 \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ sont des matrices diagonales.

c) Changement de base : **coefficients de Clebsch-Gordan**¹

Comment comparer des mesures faites sur des états développés dans sur la base couplée et les mêmes mesures effectuées sur les états décrits à l'aide de la base découpée ?

1. R. Clebsch, mathématicien, 1833-1872. Il collabora avec Gordan - mathématicien (1837- 1912) - sur la théorie de la représentation des groupes orthogonaux qui a conduit à la définition des coefficients de Clebsch-Gordan, qu'on utilise en mécanique quantique.

Pour pouvoir le faire, il faudrait connaître le lien entre les deux bases (changement de base), définies dans les Eqs. (3.5) et (3.8) :

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1; j_2 m_2| jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \quad (3.9)$$

En d'autres termes, il faudrait connaître les éléments de la matrice de passage,

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm} = \langle j_1 m_1; j_2 m_2| j, m\rangle \quad (3.10)$$

appelés les **coefficients de “Clebsch-Gordan”**.

3.2.3 Quelles sont les valeurs de j connaissant celles de j_1 et de j_2 ?

L'objectif de cette section est de montrer que la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ associée à l'état $|jm\rangle$ de \hat{J}^2 est telle que j ne prend que les valeurs possibles suivantes :

$$j \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| + 2, \dots, j_1 + j_2\}. \quad (3.11)$$

Pour cela, nous allons considérer tous les cas possibles pour m . Comme $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$, les valeurs possibles de $m = m_1 + m_2$ sont nombreuses étant donné que $m_1 \in [-j_1, +j_1]$ et que $m_2 \in [-j_2, +j_2]$. Nous considérons d'abord l'une des valeurs extrêmes de m qui est $j_1 + j_2$ (pour les valeurs maximales de m_1 et m_2) ou bien $-j_1 - j_2$ (pour les valeurs minimales de m_1 et m_2). Prenons par exemple la valeur $m = j_1 + j_2$. Puisque $m \in [-j, +j]$, $j = j_1 + j_2$ est une des valeurs possibles de j , en réalité sa valeur maximale. C'est précisément par cette valeur que nous débutons le raisonnement.

■ Cas $j = j_1 + j_2$

1) On commence donc par considérer l'état extrême de la base couplée de l'Eq. (3.5) ; tel que $m = j_1 + j_2$. Cet état $|j_1, j_2, j, j_1 + j_2\rangle$ est **unique** car

$$\begin{aligned} m_{\max} &= m_{1\max} + m_{2\max} = j_1 + j_2, \\ \hat{J}_z |j_1, j_2, j, j_1 + j_2\rangle &\equiv \hat{J}_z |j, j_1 + j_2\rangle = \hbar(j_1 + j_2) |j, j_1 + j_2\rangle. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Si $\hbar(j_1 + j_2)$ est la valeur propre maximale de \hat{J}_z , et puisque $m \in \{-j, -j+1, \dots, +j\}$, alors la valeur maximale de \hat{J}^2 est $\hbar^2 j_{\max}(j_{\max} + 1)$:

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2, j, j_1 + j_2\rangle \equiv \hat{J}^2 |j, j_1 + j_2\rangle = \hbar^2 j_{\max}(j_{\max} + 1) |j, j_1 + j_2\rangle, \quad j = j_{\max} = j_1 + j_2. \quad (3.13)$$

Rappelons que cette propriété ne dépend que des règles de commutation des moments cinétiques, elle est donc valable pour \hat{J} , tout comme elle l'est pour \hat{J}_1 et \hat{J}_2 .

► Comme le vecteur propre de \hat{J}_z associé à $m = j_1 + j_2$ est unique, ce vecteur est donné (après normalisation) par :

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle (\equiv |j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle) = |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle (\equiv |j_1; j_2\rangle); \quad (3.14)$$

autrement dit, le coefficient de Clebsch-Gordan correspondant est :

$$C_{j_1 j_1 j_2 j_2}^{j_1 + j_2, j_1 + j_2} = 1.$$

► Pour être complet, il faut vérifier que le vecteur d'état de l'Eq. (3.14) est bien un vecteur propre de \hat{J}^2 , avec la valeur propre $\hbar^2(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1)$. Pour cela, il suffit d'utiliser :

$$\hat{J}^2 = (\hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2 \times \hat{J}_{1z} \hat{J}_{2z} + \hat{J}_{1+} \hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-} \hat{J}_{2+}, \quad (3.15)$$

et de l'appliquer sur le ket $|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle$.

2) À partir de l'Eq. (3.14), on peut appliquer \hat{J}_- sur $|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ afin d'obtenir tous les vecteurs propres tel que $j = j_1 + j_2$ et $-j_1 - j_2 \leq m \leq j_1 + j_2$, ce qui fera $2 \times (j_1 + j_2) + 1$ vecteurs. Dans cette démarche, on utilise les opérateurs

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y \quad (3.16)$$

$$= \hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm}, \quad (3.17)$$

dont l'action sur un état $|j, m\rangle$ de la base couplée est :

$$\hat{J}_\pm |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle, \quad \forall j, m. \quad (3.18)$$

Cette équation s'applique aussi aux opérateurs $\hat{J}_{1,2\pm}$ lorsqu'ils agissent sur les vecteurs (de la base découpée) $|m_1; m_2\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{J}_{1\pm} |m_1; m_2\rangle &= \hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} |m_1 \pm 1; m_2\rangle, \\ \hat{J}_{2\pm} |m_1; m_2\rangle &= \hbar \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} |m_1; m_2 \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ainsi, pour avoir le sous-espace propre associé à \hat{J}_z , toujours pour la valeur de j , $j = j_1 + j_2$, on applique successivement \hat{J}_- sur l'état $|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ et, grâce à l'Eq. (3.18), on obtient tous les vecteurs de la base

$$\{|j_1 + j_2, -(j_1 + j_2)\rangle, |j_1 + j_2 - (j_1 + j_2) + 1\rangle, \dots, |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle, |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle\}, \quad (3.20)$$

laquelle est constituée de $2 \times (j_1 + j_2) + 1$ vecteurs propres.

Par exemple, pour avoir le vecteur $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$, d'une part on applique \hat{J}_- sur le ket $|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$:

$$\hat{J}_- |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = \hbar \sqrt{(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) - (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 - 1)} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle,$$

et d'autre part, puisque

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle \text{ (de la base couplée)} \equiv |j_1; j_2\rangle \text{ (de la base découpée)}$$

et comme $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$, on peut montrer à l'aide des équations Eqs. (3.19) et (3.20) que

$$\sqrt{j_1 + j_2} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{j_1} |j_1 - 1; j_2\rangle + \sqrt{j_2} |j_1; j_2 - 1\rangle. \quad (3.21)$$

► Remarques sur la dimension :

- le sous-espace de Hilbert $\varepsilon(m = j_1 + j_2)$ associé à la valeur propre $m = j_1 + j_2$ de \hat{J}_z est de dimension 1,
- le sous-espace de Hilbert $\varepsilon(m = j_1 + j_2 - 1)$, associé à la valeur propre $m = j_1 + j_2 - 1$ de \hat{J}_z est de dimension 2,
- et ainsi de suite, on procède par itération et on finit par appliquer \hat{J}_z^p sur le ket $|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ (Eq. (3.21)) pour obtenir le ket $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - p\rangle$ (où p peut prendre les valeurs de 1 à $2 \times (j_1 + j_2)$).

► Remarques sur la dégénérescence :

- On rappelle qu'on est toujours dans le cas où $j = j_1 + j_2$, où l'espace $\varepsilon_H(m)$ de Hilbert des états propres de \hat{J}_z ($j = j_1 + j_2$) est de dimension $2(j_1 + j_2) + 1$.
- Pour $m = \pm(j_1 + j_2)$, on a un seul vecteur propre associé $|j_1 + j_2, \pm(j_1 + j_2)\rangle = |\pm j_1; \pm j_2\rangle$, et donc pas de dégénérescence, comme déjà dit avant.
- Pour $m = \pm(j_1 + j_2) \mp 1$, on a deux vecteurs propres associés : $|j_1 + j_2, \pm(j_1 + j_2) \mp 1\rangle = f(|j_1, \pm j_1 \mp 1\rangle |j_2, \pm j_2\rangle, |j_1, \pm j_1\rangle |j_2, \pm j_2 \mp 1\rangle)$ ce qui fait une dégénérescence d'ordre 2.
- Et ainsi de suite ; le sous-espace de Hilbert $\varepsilon_H(m = j_1 + j_2 - p)$, associé à la valeur propre $m = j_1 + j_2 - p$ de \hat{J}_z est de dimension $p + 1$.

► Bilan : jusque-là on a construit $(2j + 1)$ vecteurs de la base couplée pour $j = j_1 + j_2$. Mais on n'a cerné que le sous-espace de Hilbert associé à \hat{J}^2 et \hat{J}_z lorsque $j = j_1 + j_2$; or on sait que l'espace total associé à \hat{J}^2 et \hat{J}_z , pour toute valeur de j obtenue à partir de valeurs fixées de j_1, j_2 , est de dimension $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Pour avoir l'ensemble de tous les vecteurs propres constituant la base couplée, on procède de la même manière à partir de la valeur $m = j_1 + j_2 - 1$ qui, lorsqu'elle représente la valeur maximale pour \hat{J}_z , ceci veut dire que la valeur du moment cinétique total correspond à $j = j_1 + j_2 - 1$.

■ Cas $j = j_1 + j_2 - 1$

Avec le même raisonnement, on applique successivement \hat{J}_- sur $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ et on peut monter que

$$\sqrt{(j_1 + j_2)} |j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{j_2} |j_1 - 1; j_2\rangle - \sqrt{j_1} |j_1; j_2 - 1\rangle.$$

Il s'agit, bien sûr, d'une combinaison orthogonale à $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ de l'Eq. (3.21) : ces vecteurs appartiennent à des espaces de Hilbert différents, puisque la valeur de j est différente (i.e. $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle \in \varepsilon_H(m = j_1 + j_2 - 1)$ alors que $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \in \varepsilon_H(m = j_1 + j_2)$), ils sont par conséquent orthogonaux).

► Une autre façon de faire : soit la valeur propre $m = j_1 + j_2 - 1$ de \hat{J}_z/\hbar . Quelle est la valeur de j associée à \hat{J}^2 pour cette valeur de m fixée ?

On sait que $-j \leq m \leq j$ et donc $j \geq |m|$. On applique successivement \hat{J}_- sur le ket $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ pour avoir la base de vecteurs propres associée à la valeur $j_1 + j_2 + 1$ de j et à la valeur $m = j_1 + j_2 - 1$, $\varepsilon(m = j_1 + j_2 - 1)$ (de dimension 2), qui est une base complètement orthogonale à celle de l'espace de Hilbert correspondant à la valeur $j_1 + j_2$ de j et à la valeur $m = j_1 + j_2$, $\varepsilon(m = j_1 + j_2)$ (de dimension 1).

Ainsi de suite, on applique successivement \hat{J}_- sur $|j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle$ pour construire la

base de $\varepsilon(m = j_1 + j_2 - 2)$, qui est de dimension 3 puisque $m = j_1 + j_2 - 2 = (j_1 - 2) + j_2 = (j_1 - 1) + (j_2 - 1) = j_1 + (j_2 - 2)$.

La dimension du sous-espace propre de \hat{J}_z ($\varepsilon(m = j_1 + j_2 - 2)$) est la dimension de $\varepsilon(m = j_1 + j_2 - 1) + 1$.

■ Cas $j = j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 3, \dots$

► Pour les cas suivants : $j = j_1 + j_2 - 3, j = j_1 + j_2 - 4, \dots, j = |j_1 - j_2|$, on procède avec la même démarche jusqu'à ce que les vecteurs $|m_1; m_2\rangle$ aient tous servi pour construire la base couplée $|jm\rangle$.

► On a fini d'utiliser toutes les valeurs possibles de m_1 et de m_2 lorsque la dimension de $\varepsilon(m)$ (où $m = m_1 + m_2$) devient inférieure ou égale à celle de $\varepsilon(m + 1)$.

Valeurs de j et dimension du sous-espace propre associé à \hat{J}_z :

valeurs de j	$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, j_1 + j_2 - 2 \text{ Min}(j_1, j_2)$
dimension de $\varepsilon(m)$:	1, 2, 3, ..., $2 \text{ Min}(j_1, j_2) + 1$
avec	$j_1 + j_2 - 2 \text{ Min}(j_1, j_2) = j_1 - j_2 = j_2 - j_1 $. (3.22)

► On vérifie que la dimension totale de ε_H doit être $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$:

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 2(j_1 + j_2) + 1 + 2(j_1 + j_2) - 1 + \dots + 2|j_1 - j_2| + 1$$

$$\varepsilon_H(j_1) \otimes \varepsilon_H(j_2) \equiv \sum_j \varepsilon_H(j) \quad \text{pour } j = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|.$$

Résumé : pour j_1 et j_2 fixés, j prend les valeurs

$$j \in [j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2|]. \quad (3.23)$$

(Pour chaque valeurs de j , m prend les valeurs dans l'intervalle $[-j, +j]$).

Le nombre de vecteurs de la base couplée est exactement le même que celui de la base découpée. L'espace de Hilbert conséquent au produit tensoriel $\varepsilon_H(j_1) \otimes \varepsilon_H(j_2)$, de dimension $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$ se décompose en une somme directe d'espaces de Hilbert de dimension $2(j_1 + j_2) + 1, 2(j_1 + j_2 - 1) + 1, 2(j_1 + j_2 - 2) + 1, \dots, 2|j_1 - j_2| + 1$.

3.2.4 Application

Dans le cas des atomes monoélectroniques et dans le cas des hydrogénoides, la prise en compte de l'interaction du spin de l'électron ($s = 1/2$) avec le moment cinétique orbital (ℓ) - interaction "spin-orbite" - suggère de traiter le problème en travaillant soit dans la base couplée, soit dans la base découpée. La dimension de l'espace de Hilbert est $(2\ell + 1)(2s + 1) = 2 \times (2\ell + 1)$.

► Dans le cas de l'atome d'hydrogène, les états propres de \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z étaient $|n, \ell, m_\ell\rangle$ ($n \geq 1$ étant le nombre quantique principal). Pour n donné, ℓ peut prendre les valeurs $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$, et pour chaque valeur possible de ℓ , $m \in [-\ell, +\ell]$. En prenant en compte le spin de l'électron, le moment cinétique total devient $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. L'interaction spin-orbite proportionnelle à $\hat{L} \cdot \hat{S}$ permet de lever la dégénérescence de spin ; une fois celle-ci levée, les états qui décrivent l'atome d'hydrogène sont une combinaison linéaire,

- soit des vecteurs

$$|n, j, m_j\rangle = |n, \ell, s, j, m_j\rangle \quad (3.24)$$

qui forment la base couplée de l'E.C.O.C. $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ avec

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}, \quad \begin{cases} j = \ell \pm \frac{1}{2} & \forall \ell \neq 0 \\ j = \frac{1}{2} & \text{pour } \ell = 0 \end{cases}, \quad (3.25)$$

- soit des vecteurs

$$|n, \ell, m_\ell, s, m_s\rangle \quad (3.26)$$

qui forment la base découpée de l'E.C.O.C. $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$.

Pour traiter la levée de la dégénérescence, on travaille le plus souvent dans la base couplée.

► On complète la notation spectroscopique des sous-couches ns , np , nd ... de l'atome d'hydrogène (n étant le nombre quantique principal) en étiquetant l'état par la valeur de j (puisque celle de ℓ est déjà prise en compte dans la notation des sous-couches $s, p, d \dots$) symbolisée par un indice. Par exemple :

couche,	sous-couche	notation
$n = 1$,	$\ell = 0$	$1s_{1/2}$

$n = 2$,	$\ell = 0$	$2s_{1/2}$
	$\ell = 1$	$2p_{3/2} \rightarrow j = \frac{3}{2} = 1 + \frac{1}{2}$
		$2p_{1/2} \rightarrow j = \frac{1}{2} = 1 - 1/2$

$n = 3$,	$\ell = 2$	$3d_{5/2} \rightarrow j = \frac{5}{2} = 2 + 1/2$
		$3d_{3/2} \rightarrow j = \frac{3}{2} = 2 - 1/2$

$n = 4, \dots$

3.3 Application à la spectroscopie

On a observé que les raies des atomes qui ne possèdent qu'un électron périphérique (atomes monovalents) sont dédoublées. Par exemple, dans le cas de l'atome de l'hydrogène, on observe un dédoublement du niveau $1s_{1/2}$ correspondant à une raie à 21 cm de longueur d'onde. Cet élargissement est dû à une interaction spin-spin (entre le spin de l'électron et celui du proton qui constitue le noyau de l'hydrogène). Dans le cas de l'atome de sodium (Na), on observe que la transition entre les sous-couches $3p \rightarrow 3s$, et qui correspond à la raie jaune du sodium, est dédoublée avec deux longueurs d'onde proches $\lambda_1 = 589.6$ nm, $\lambda_2 = 589.0$ nm. Ce dédoublement a pour origine physique l'interaction "spin-orbite".

3.3.1 Structure fine des atomes monovalents

Reprendons l'atome d'hydrogène et considérons l'étude de l'électron en mouvement central autour du noyau lourd (source ponctuelle sans mouvement de recul) qui crée un champ électrique :

$$\vec{E} = +\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \vec{u}_r.$$

Dans le centre de masse de l'électron, le proton est en mouvement central autour de l'électron avec une vitesse $-\vec{v}$ (\vec{v} étant la vitesse de l'électron par rapport au noyau) qui donne lieu à un champ magnétique

$$\vec{B} = -\vec{v} \wedge \frac{\vec{E}}{c^2} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2 r^3} \vec{L}, \quad (3.27)$$

où c représente la vitesse de la lumière et où \vec{L} est le moment cinétique orbital dans la référentiel du laboratoire :

$$\vec{L} = m_e \vec{r} \wedge \vec{v}. \quad (3.28)$$

Remarque : il faut rappeler ici que l'Eq. (3.27) n'est valable que dans le cadre de l'approximation non relativiste, $v \ll c$.

Hamiltonien d'interaction spin-orbite

- Le moment magnétique propre (intrinsèque) de l'électron

$$\widehat{\vec{\mu}}_e = -\frac{e}{m_e} \widehat{\vec{S}}, \quad (3.29)$$

interagit avec le champ magnétique de l'Eq. (3.27), donnant lieu à une énergie potentielle magnétique - **interaction spin-orbite** - qui s'écrit dans la référentiel du laboratoire comme suit :

$$\widehat{H}_{\text{spin-orbite}} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}, \quad (3.30)$$

et que l'on peut écrire en fonction de quantités constantes connues, telles que le rayon de Bohr a_1 et l'énergie d'ionisation E_I de l'atome d'hydrogène (définis dans le Chapitre 2) comme suit,

$$\hat{H}_{\text{spin-orbite}} = \alpha^2 E_I \left(\frac{a_1}{r}\right)^3 \frac{\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}}{\hbar^2}, \quad (3.31)$$

où la constante de structure fine $\alpha = \frac{V_0}{\hbar c} = \frac{V_e}{c} \ll 1$, $V_e \equiv \frac{V_0}{\hbar} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$ étant la vitesse moyenne de l'électron sur son orbite, $\alpha \simeq \frac{1}{137} \ll 1$.

Résumé : le Hamiltonien d'interaction spin-orbite qui agit dans l'espace de Hilbert associé à l'atome d'hydrogène est

$$\hat{H}_{\text{spin-orbite}} = \alpha^2 E_I \left(\frac{a_1}{r}\right)^3 \frac{\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}}{\hbar^2}. \quad (3.32)$$

► $\hat{H}_{\text{spin-orbite}}$, correspond à la prise en compte du terme d'ordre α^2 dans le traitement non relativiste de l'atome d'hydrogène. Il s'agit donc d'une correction en $(\frac{V_e}{c})^2 = \alpha^2$ à l'approximation non relativiste, et on parle dans ce cas d'une **correction à l'approximation non relativiste**².

► **Cas $\ell = 0$** : dans ce cas, le Hamiltonien $\hat{H}_{\text{spin-orbite}}$ est nul. On montre cependant que les couches ns se dédoublent même dans ce cas avec un élargissement Δ qu'on appelle terme de "Darwin", proportionnel à la densité de probabilité de présence en $\vec{r} = \vec{0}$:

$$\Delta_D = \frac{\pi^2 e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2. \quad (3.33)$$

Cependant, ce terme s'annule pour $\ell \neq 0$ car la fonction d'onde doit s'annuler un certain nombre de fois lorsqu'on a affaire à des états excités, notamment en $r = 0$ ($\psi(0) = 0$), contrairement à la fonction d'onde correspondant à l'état fondamental ($l = 0$).

► De manière générale, l'interaction spin-orbite, Eqs. (3.30) ou (3.31), est mieux étudié à l'aide de la théorie des perturbations (voir Chapitre 6), pour $n > 1$ ($\ell \neq 0$).

► La structure fine des atomes est finalement gouvernée par la constante de structure fine α . C'est Sommerfield (1920) qui a appelé le terme $\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ "constante de structure fine" de l'atome d'hydrogène. À l'époque, Sommerfield n'avait pas pris en compte l'interaction $\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}$ et croyait que cette correction des raies n'était qu'un effet relativiste dû à l'excentricité des orbites, traitement qui aboutit, finalement, au même résultat³.

2. Il est à rappeler que le traitement relativiste de l'équation de Schrödinger, lequel correspond à l'équation de Dirac, ne se fera pas dans le cadre de ce cours.

3. En réalité, la découverte du spin de l'électron et du principe de Pauli ont mis beaucoup de temps avant d'être acceptés par la communauté des physiciens et d'être intégrés en mécanique quantique : Pauli n'a obtenu le prix Nobel qu'en 1945 alors que ses collègues de la même époque tels que Schrödinger, Heisenberg, Dirac, l'ont obtenu au début des années 30.

3.3.2 Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

La structure hyperfine s'explique par l'interaction entre deux dipôles magnétiques associés aux spins ($1/2$) de l'électron et du noyau. C'est pour cela qu'on appelle aussi cette interaction **l'interaction "spin-spin"**. Dans le cas de l'atome d'hydrogène - constitué d'un proton - le spin nucléaire est aussi $1/2$. On considère ici l'effet de cette interaction lorsque l'atome se trouve sur son état fondamental, correspondant à l'électron sur la couche $1s$ ($n = 1, \ell = 0$). Les moments magnétiques de l'électron et du proton sont donnés par

$$\begin{cases} \widehat{\vec{\mu}}_p = \gamma_p \widehat{\vec{S}}_p \\ \widehat{\vec{\mu}}_e = \gamma_e \widehat{\vec{S}}_e \end{cases}, \quad (3.34)$$

où γ_e , γ_p sont appelés les rapports gyromagnétiques de l'électron et du proton et son donnés par :

$$\begin{aligned} \gamma_e &= -e/m_e, \\ \gamma_p &= 2.79 e/m_p, \end{aligned} \quad (3.35)$$

m_e , m_p étant les masses de l'électron et du proton et e est la charge élémentaire 1.6×10^{-19} C.

Remarque : le facteur gyromagnétique est lié au facteur de Landé g par la relation $\gamma_{e,p} = g_{e,p} \frac{e}{2m_{e,p}}$. Les valeurs $g_e = 2$ et $g_p = 2 \times 2.79$ dérivent de l'équation de Dirac (traitement relativiste de l'équation de Schrödinger).

► On traite le proton comme étant une particule ponctuelle⁴ localisée en un point fixe ($O = (0, 0, 0)$) puisque son recul est négligeable devant le mouvement de l'électron (voir le Chapitre 2 sur l'atome d'hydrogène). On peut calculer le champ magnétique créé en un point M (tel que $\overrightarrow{OM} = \vec{r}$) par un dipôle magnétique $\vec{\mu}_p$ localisé en O :

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{-\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{\mu}_p - \frac{3(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^2} \right) + \frac{2\mu_0}{3} \vec{\mu}_p \delta(\vec{r}), \quad (3.36)$$

μ_0 étant la permittivité magnétique du vide. L'énergie d'interaction magnétique entre ce champ magnétique $\vec{B}(\vec{r})$ et le dipôle magnétique de l'électron est donnée par

$$\widehat{H}_{\text{spin-spin}} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}(\vec{r}). \quad (3.37)$$

Séparons l'étude en deux cas, $\vec{r} = \vec{0}$ et $\vec{r} \neq \vec{0}$.

► Cas $\vec{r} \neq \vec{0}$

$$\widehat{H}_{\text{spin-spin}}(\vec{r} \neq \vec{0}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\widehat{\vec{\mu}}_e \cdot \widehat{\vec{\mu}}_p - \frac{3(\widehat{\vec{\mu}}_e \cdot \widehat{\vec{r}})(\widehat{\vec{\mu}}_p \cdot \widehat{\vec{r}})}{r^2} \right). \quad (3.38)$$

4. On ne considère pas la structure interne du proton qui est en réalité constitué de quarks confinés par l'interaction forte.

Cette interaction dipôle-dipôle, Eq. (3.38), ne contribue cependant pas car, pour toute fonction régulière $g(r)$, on a

$$\int g(r) \hat{H}_{\text{spin-spin}}(\vec{r}) d^3r = 0, \forall \text{ la fonction régulière } g(r). \quad (3.39)$$

La fonction $g(r)$ peut représenter, par exemple, la densité de probabilité de présence au point \vec{r} , $\psi^*\psi$, où, $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$, le ket $|\psi\rangle$ décrivant un état du système.

► Cas $\vec{r} = \vec{0}$

Dans ce cas, le champ $B(\vec{r} = \vec{0})$ de l'Eq. (3.38) est singulier à cause du pic de Dirac $\delta(\vec{r})$ par lequel une interaction de contact est induite comme suit :

$$\hat{H}_{\text{spin-spin}}(\vec{r} = \vec{0}) = \hat{H}_{\text{contact}} \equiv -\frac{2\mu_0}{3} \gamma_p \gamma_e \hat{\vec{S}}_p \cdot \hat{\vec{S}}_e \delta(\vec{r}). \quad (3.40)$$

Remarque 1 : on devrait également prendre en compte la contribution de l'interaction entre la boucle parcourue par le courant de l'électron (mouvement d'une charge sur l'orbite 1s) et le dipôle magnétique $\hat{\vec{\mu}}_p$. Cette contribution est proportionnelle à \hat{L} et puisqu'on ne considère que \hat{H}_{contact} qui corrige le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène (défini par $n = 1$ et donc $\ell = 0$ -onde s-), cette dernière ne compte pas.

Remarque 2 : l'origine de la singularité en $\vec{r} = \vec{0}$ vient du fait qu'on a décrit le proton comme une particule ponctuelle (sans structure interne, comme l'électron). De ce fait, toutes les lignes de champ convergent en un même point, qui correspond au centre de masse du proton. Cependant, un calcul plus complet qui prend en compte le rayon du proton R_p aboutit pratiquement au même résultat car la taille du proton est très petite devant la taille de la distribution de probabilité électronique de l'état fondamental (état 1s).

Hamiltonien d'interaction spin-spin

Connaissant le spectre de l'atome d'hydrogène, on corrige les états et les niveaux associés en utilisant la méthode des **perturbations** ou variationnelles⁵. Le Hamiltonien total pour décrire l'atome d'hydrogène s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{spin-spin}}, \quad (3.41)$$

où \hat{H}_0 est le Hamiltonien coulombien de l'atome d'hydrogène sans prise en compte du spin de l'électron (ni de celui du proton). Pour pouvoir utiliser la méthode perturbative, il faudrait vérifier le critère de perturbativité, à savoir que les valeurs moyennes du Hamiltonien $\hat{H}_{\text{spin-spin}}$ sur les états propres de \hat{H}_0 (éléments de matrice diagonaux) soient très petites devant les niveaux d'énergie de \hat{H}_0 et que les éléments de matrice non diagonaux de $\hat{H}_{\text{spin-spin}}$ soient petits devant toute différence entre deux niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

5. Cette méthode sera l'objet du Chapitre 6 de cette deuxième partie du cours.

► Considérons l'état fondamental ($1s$) de l'atome d'hydrogène : si $\hat{H}_{\text{spin-spin}} = 0$, cet état correspond au niveau d'énergie $-E_I$ (on rappelle que E_I est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, $E_I = 13,6 \text{ eV}$). La prise en compte des spins du proton et de l'électron fait que cet état $1s$ est **quatre fois dégénéré**, puisque le proton peut être dans un état propre \uparrow ou \downarrow (de S_z) et de même pour l'électron.

► $\hat{H}_{\text{spin-spin}}$ de l'Eq. (3.38) agit sur les variables d'espace \vec{r} et sur les variables de spin.

► Si on mesure $\hat{H}_{\text{spin-spin}}$ sur l'état $|\psi\rangle = |\psi_{100}(\vec{r})\rangle \otimes |S\rangle$, où $|\psi_{100}(\vec{r})\rangle$ est le ket propre correspondant à l'énergie $-E_I$ et $|S\rangle$ représente l'état de spin, on a

$$\langle \psi | \hat{H}_{\text{spin-spin}} | \psi \rangle = \langle S | \underbrace{\int d^3r \psi_{100}(\vec{r})^* \hat{H}_{\text{spin-spin}} \psi_{100}(\vec{r})}_{\hat{h}_{\text{spin-spin}}} | S \rangle. \quad (3.42)$$

L'opérateur $\hat{h}_{\text{spin-spin}}$ représente le Hamiltonien réduit qui n'agit plus que dans l'espace de Hilbert de spin.

Puisque la fonction d'onde $\psi_{100}(\vec{r})$ s'écrit comme

$$\psi_{100}(\vec{r}) = e^{-|\vec{r}|/a_1} / \sqrt{\pi a_1^3}, \quad (3.43)$$

la densité de probabilité $\psi_{100}^*(\vec{r})\psi_{100}(\vec{r})$ liée à l'état fondamental est une fonction régulière et isotrope, et on se rend compte que, grâce à l'Eq. (3.39), seul le terme de contact contribue dans le calcul de $\langle S | \hat{h}_{\text{spin-spin}} | S \rangle$, puisque le terme de l'interaction dipolaire de l'Eq. (3.38) s'annule (voir Eq. (3.39)) ;

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{spin-spin}} &= -2 \frac{\mu_0}{3} \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p \underbrace{\int \psi_{100}^*(\vec{r}) \psi_{100}(\vec{r}) \delta(\vec{r}) d^3r}_{|\psi_{100}(0)|^2} \\ &= -\frac{2}{3} \mu_0 \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p |\psi_{100}(0)|^2. \end{aligned} \quad (3.44)$$

En remplaçant $\hat{\vec{\mu}}_{e,p}$ par $\hat{\vec{S}}_{e,p}$, en prenant en compte les facteurs gyromagnétiques respectifs (Eq. (3.35)), et la norme $|\psi_{100}(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_1^3}$, on arrive à

$$\hat{h}_{\text{spin-spin}} = C \frac{\hat{\vec{S}}_e \cdot \hat{\vec{S}}_p}{\hbar^2}, \quad (3.45)$$

où C est une énergie donnée par

$$C = +\frac{2}{3} \mu_0 \frac{(e^2)}{m_e m_p} \frac{2.79}{\pi a_1^2} \hbar^2, \quad (3.46)$$

que l'on peut exprimer en fonction des constantes connues telles que la constante de structure fine $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\hbar c$, le rayon de Bohr $a_1 = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\hbar}{m_e c} \right)$ et l'énergie d'ionisation $E_I = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2$:

$$C = \frac{16}{3} \times 2.79 \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 E_I.$$

- On constate que, comme dans le cas de la structure fine avec $\hat{H}_{\text{spin-orbite}}$ (Eq. (3.31)), l'interaction spin-spin est aussi une perturbation d'ordre α^2 , c'est à dire une correction en $(\frac{V_e}{c})^2 = \alpha^2$ à l'approximation non relativiste.

Résumé : le Hamiltonien d'interaction spin-spin qui agit dans l'espace de Hilbert de spin de l'atome d'hydrogène est donné par

$$\hat{h}_{\text{spin-spin}} = C \frac{\widehat{\vec{S}}_e \cdot \widehat{\vec{S}}_p}{\hbar^2} \quad \text{où} \quad C = \frac{16}{3} \times 2.79 \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 E_I. \quad (3.47)$$

- On montre en théorie des perturbations (Chapitre 6) que le terme d'interaction spin-spinlève partiellement la dégénérescence du niveau $1s$ (lequel est 4 fois dégénéré lorsque l'interaction spin-spin est négligée) séparant ce niveau en deux sous-niveaux : le premier correspondant à l'état singulet $|00\rangle$, et le deuxième à l'état triplet de spin, lequel est trois fois dégénéré $|1m\rangle$, $m = -1, 0, +1$, de la base couplée $\{|sm\rangle\}$. Ceci est assez simple à voir puisque le terme de couplage $\widehat{\vec{S}}_e \cdot \widehat{\vec{S}}_p$ peut s'écrire comme $(\widehat{S}^2 - \widehat{S}_e^2 - \widehat{S}_p^2)/2$ où $\widehat{S} = \widehat{\vec{S}}_e + \widehat{\vec{S}}_p$.

- Pour lever complètement la dégénérescence, il suffit d'appliquer un champ magnétique extérieur.

Ordre de grandeur de l'énergie d'interaction spin-spin

- Le terme $\frac{\widehat{\vec{S}}_e \cdot \widehat{\vec{S}}_p}{\hbar^2}$ est d'ordre 1 puisque les spins de l'électron et du proton valent chacun $1/2$ en unité de \hbar .

- Cherchons à présent l'ordre de grandeur de la constante C qui sera celui des mesures de $\hat{h}_{\text{spin-spin}}$ sur l'état du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène :

$$C \sim \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 E_I \ll E_I,$$

car $m_e \simeq 0.5 \text{ MeV} \ll m_p \simeq 1 \text{ GeV}$ et $\alpha \simeq 1/137$.

Par conséquent, la correction du niveau d'énergie de l'état fondamental est très petite devant l'énergie d'ionisation. Plus précisément :

$$C \simeq 5.87 \times 10^{-6} \text{ eV.}$$

Cette valeur de C correspond à la fameuse raie à $\lambda = 21 \text{ cm}$ de l'atome d'hydrogène :

$$C = h\nu \rightarrow \nu = \frac{C}{h} = 1417 \text{ MHz} \Rightarrow \lambda \equiv \frac{c}{\nu} = 21 \text{ cm.}$$

3.3.3 Atome d'Hydrogène dans un champ magnétique extérieur

Nous allons montrer comment un champ magnétique extérieur permet de lever complètement la dégénérescence discutée dans la section précédente. Considérons l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ($1s$) (c'est dire $\ell = 0$, lequel est dégénéré quatre fois à cause des spins $1/2$

de l'électron et du proton) et plaçons-le dans un champ magnétique constant \vec{B}_{ext} . En plus de l'interaction spin-spin, Eq. (3.47), il faut tenir compte de l'interaction des moments magnétiques entre le spin de l'électron et celui du proton avec le champ \vec{B}_{ext} . On corrige donc le Hamiltonien de l' Eq. (3.47) par

$$\hat{H}_{\text{Mag}} = C \frac{\widehat{\vec{S}}_e \cdot \widehat{\vec{S}}_p}{\hbar^2} - \widehat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{B}_{\text{ext}} - \widehat{\vec{\mu}}_p \cdot \vec{B}_{\text{ext}}. \quad (3.48)$$

- On a déjà intégré les variables d'espace \vec{r} (voir Eqs. (3.44) et (3.45)), et \vec{B}_{ext} est suffisamment faible pour que le Hamiltonien de l'Eq. (3.48) puisse être traité comme une petite perturbation.
- Comme $m_p \gg m_e$ et par conséquent $\|\widehat{\vec{\mu}}_p\| \ll \|\widehat{\vec{\mu}}_e\|$, on néglige en général la contribution $\widehat{\vec{\mu}}_p \cdot \vec{B}_{\text{ext}}$ devant celle de $\widehat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{B}_{\text{ext}}$.
- La prise en compte de $\widehat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{B}_{\text{ext}}$ lève complètement la dégénérescence du niveau $1s$.

Bilan

1) **Fondamental** : $\hat{H}_0|1s\rangle = -E_I|1s\rangle$, sans prise en compte de l'effet des spins (Chapitre 2).

2) **Interaction spin-spin** : $\hat{H} = \hat{H}_0 + C \frac{\widehat{\vec{S}}_e \cdot \widehat{\vec{S}}_p}{\hbar^2}$. Si on écrit le produit scalaire $\widehat{\vec{S}}_e \cdot \widehat{\vec{S}}_p$ comme

$$\widehat{\vec{S}}_e \cdot \widehat{\vec{S}}_p = \frac{1}{2} \left(\widehat{S}^2 - \widehat{S}_e^2 - \widehat{S}_p^2 \right), \quad (3.49)$$

on se rend compte qu'il est diagonal dans la base couplée $\{|s, m\rangle\} = \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 0\rangle\}$ avec les valeurs propres E_{\pm} (dégénérée trois fois et correspondant à l'état triplet de spin $S = 1$, $(|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle)$) et E_- (non dégénérée et correspondant à l'état singulet de spin $S = 0$, $|0, 0\rangle$) telles que :

$$\begin{cases} E_+ = -E_I + \frac{C}{4} \rightarrow |1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle \\ E_- = -E_I - \frac{3}{4} C \rightarrow |0, 0\rangle \end{cases}. \quad (3.50)$$

C'est la différence entre ces deux énergies, $\Delta E = \frac{C}{4} + \frac{3}{4} C = C = 5.87 \times 10^{-6}$ eV, qui est à l'origine de la raie caractéristique de l'hydrogène de longueur d'onde $\lambda \sim 21$ cm.

3) **Enfin, avec le champ extérieur \vec{B}_{ext} constant, la dégénérescence est totalement levée.** Il s'agit de l'**effet Zeeman**. Les énergies propres et les vecteurs propres associés sont résumés ci-dessous et schématisés sur le diagramme d'énergie de la figure 3.1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C}{4} + \frac{e\hbar B_{\text{ext}}}{2m_e} \rightarrow |1, 1\rangle \\ \frac{C}{4} - \frac{e\hbar B_{\text{ext}}}{2m_e} \rightarrow |1, -1\rangle \\ -\frac{C}{4} + \sqrt{C^2/4 + \left(\frac{e\hbar B_{\text{ext}}}{2m_e}\right)^2} \rightarrow \cos\theta|1, 0\rangle + \sin\theta|0, 0\rangle \\ -\frac{C}{4} - \sqrt{C^2/4 + \left(\frac{e\hbar B_{\text{ext}}}{2m_e}\right)^2} \rightarrow -\sin\theta|1, 0\rangle + \cos\theta|0, 0\rangle \\ \theta \text{ est tel que : } \tan(2\theta) = \frac{e\hbar B_{\text{ext}}}{m_e C}. \end{array} \right. \quad (3.51)$$

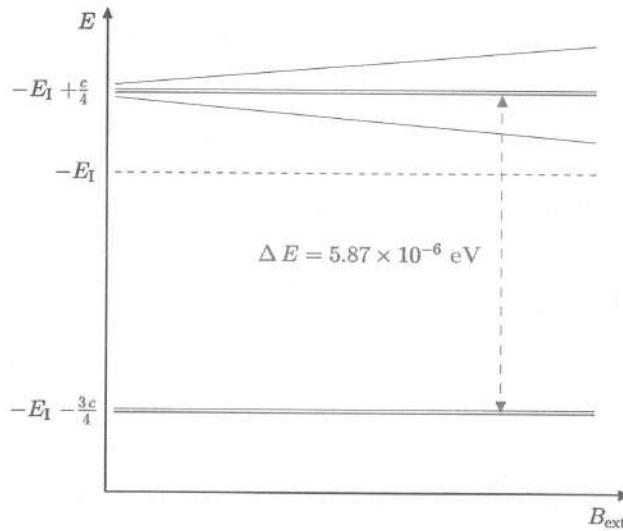


FIGURE 3.1 – Séparation des raies par effet Zeeman.

Chapitre 4

Méthodes de traitement des Perturbations stationnaires

Introduction aux méthodes variationnelles

Méthodes perturbatives de Rayleigh-Schrödinger

Perturbation d'un état non dégénéré : Correction des niveaux d'énergies et des états propres associés

Traitements des corrections des niveaux d'énergie présentant une dégénérescence

Applications

4.1 Introduction

Nous discuterons dans ce chapitre les diverses approches perturbatives aux problèmes de la mécanique quantique, et leurs applications les plus simples (mais importantes) comprenant, par exemple, l'effet Stark linéaire et l'effet Zeeman, ce dernier ayant été abordé dans le chapitre précédent.

En réalité, il n'y a qu'un petit nombre de problèmes de mécanique quantique qui peuvent être résolus analytiquement de façon exacte. Nous avons résolu un bon nombre d'entre eux dans les chapitres précédents, notamment dans le cadre des systèmes simples à une particule. Les systèmes à plusieurs particules qui sont exactement solubles (analytiquement) sont en nombre réduit.

► Dans le cas où on ne peut pas résoudre exactement un problème, on fait appel aux méthodes dites d'approximation qui sont d'importance fondamentale pour obtenir des prédictions de la mécanique quantique. En général, on a recours à une résolution numérique qui constitue la façon la plus simple d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger sans faire trop d'approximation. Cependant, une approximation analytique réaliste, lorsqu'elle est possible, permet de comprendre les particularités physiques importantes du problème étudié.

► La méthode des perturbations (théorie perturbative) s'applique lorsque le problème à étudier n'est pas trop différent d'un problème qu'on sait résoudre exactement (par exemple trouver le spectre et les états propres correspondants). Si une perturbation est appliquée sur un système, elle a pour effet de déformer le Hamiltonien qui le régi, ce qui entraîne une déformation de

ses valeurs propres (c'est à dire une distortion de son spectre d'énergie) et de ses états propres associés. Si l'effet de cette perturbation n'est pas un trop important, on fait appel à une technique pour pouvoir estimer la déformation des niveaux d'énergie et des états propres associés du Hamiltonien ainsi perturbé. Dans la pratique, cela signifie qu'on devra identifier un paramètre λ dans le Hamiltonien, suffisamment petit pour permettre un développement en série systématique de puissances de λ , appelé *paramètre de la perturbation*. C'est la petitesse de ce paramètre que nous allons exploiter ici et qui constitue la base de la méthode des perturbations de **Rayleigh-Schrödinger** que nous traitons dans ce chapitre.

► Dans ce chapitre, on n'abordera que des problèmes où les perturbations **ne dépendent pas du temps** - on ne considérera donc que des **perturbations statiques** -. Un exemple typique pour représenter ces problèmes est celui de l'oscillateur anharmonique à une dimension, décrit par le Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p, \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2, \quad \hat{H}_p = \alpha \hat{x}^3 + \gamma \hat{x}^4 + \dots,$$

où les effets des termes anharmoniques (c'est à dire leurs éléments de matrice sur les états propres de l'oscillateur harmonique) sont très petits devant l'écart entre les niveaux d'énergie propres de \hat{H}_0 , (dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension, cet écart est universel et vaut $\hbar\omega$).

► Finalement, dans le cas où le problème à résoudre ne peut être relié à aucun problème connu (c'est à dire que l'on sait résoudre de manière exacte), on fait appel à d'autres méthodes d'approximation telles que :

- i) les **méthodes variationnelles** qui permettent d'estimer les premiers niveaux d'énergie d'un système en partant d'une forme qualitative de la fonction d'onde associée au niveau de l'état fondamental : méthode variationnelle de Ritz¹ ;
- ii) la **méthode BKW**² (Brillouin, Kramers, Wentzel) qui permet l'étude semi-classique du problème quantique : la fonction d'onde est développée asymptotiquement au premier ordre en \hbar .

1. Walter Ritz (1878-1909) était un physicien suisse spécialiste de la physique théorique. En mécanique quantique, un système de particules peut être décrit grâce au Hamiltonien qui mesure l'énergie de plusieurs configurations possibles pour ce système. Certaines de ces configurations sont plus probables que d'autres en terme d'analyse des valeurs propres du Hamiltonien, et comme il est impossible de calculer le spectre en énergie pour toutes les configurations (parfois en nombre infini) de ce système pour trouver laquelle correspond au niveau fondamental (minimum d'énergie), il est essentiel de pouvoir approximer le Hamiltonien afin d'en déduire l'état fondamental à partir duquel on peut (numériquement) estimer les niveaux d'énergie (et les états propres correspondants) suivants. La méthode de Ritz peut être utilisée dans cet objectif. En langage mathématiques, il s'agit de la méthode des éléments finis, très utile pour calculer les valeurs propres et vecteurs propres associés d'un système décrit par un Hamiltonien.

2. L'approximation BKW (Brillouin, Kramers, Wentzel) est une méthode développée en 1926 qui permet d'étudier le régime semi-classique d'un système quantique. La fonction d'onde est développée asymptotiquement au premier ordre de la puissance de \hbar . Cette méthode est basée sur une analogie avec la mécanique ondulatoire où, lorsque la longueur d'onde $\lambda \rightarrow 0$ dans la théorie ondulatoire, on retrouve l'optique géométrique ; ici l'idée de base de la méthode BKW est que l'équation de Schrödinger - basée sur la mécanique ondulatoire - se transforme, dans la limite $\hbar \rightarrow 0$, en équation de la mécanique classique (trajectoire).

4.2 Méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger

La classe la plus simple des théories des perturbations statiques (**indépendantes du temps**) aborde des problèmes de valeurs propres et états propres décrits par un Hamiltonien indépendant du temps.

Soit donc un problème décrit par un Hamiltonien \hat{H} tel que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p, \quad (4.1)$$

où \hat{H}_0 est le Hamiltonien pour lequel on connaît la solution exacte et qu'on qualifiera de Hamiltonien **non perturbé**; \hat{H}_p est le Hamiltonien qui décrit une **perturbation**³ comme celles étudiées dans le chapitre précédent, i.e., l'interaction spin-orbite et les interactions spin-spin, qui se sont avérées être des corrections au premier ordre à l'approximation non relativiste lors du traitement de l'atome d'hydrogène.

► La perturbation est considérée *petite*⁴ si son effet sur les niveaux d'énergie (valeurs propres de \hat{H}_0) ainsi que sur les états propres associés peut être considéré petit. Dans l'exemple de l'interaction spin-orbite (ou de l'interaction spin-spin), étudiée dans le chapitre 5, cette dernière peut être traitée comme une perturbation que subit le système de l'atome d'hydrogène. On a estimé que les corrections des niveaux (sous-couches) due à cette dernière sont de l'ordre de $\sim 10^{-6} E_I$ (ce qui est très petit devant par exemple $E_{200} - E_{100} = 3/4 E_I$, sachant que l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est $E_I \sim 13.6$ eV).

► Afin de pouvoir déterminer si \hat{H}_p constitue bien une perturbation (critère perturbatif) du système régi par le Hamiltonien \hat{H}_0 , on peut réécrire le Hamiltonien \hat{H}_p en définissant un paramètre **adimensionné** λ tel que :

$$\hat{H}_p = \lambda \hat{W} \quad \text{avec } [\lambda] = 1 \text{ et } \lambda \ll 1. \quad (4.2)$$

Si les éléments de matrice de l'opérateur \hat{W} sont du même ordre de grandeur que ceux de \hat{H}_0 (et par conséquent, du même ordre que les valeurs propres de \hat{H}_0), alors λ est suffisamment petit pour que \hat{H}_p n'apporte que de petites corrections au spectre de \hat{H}_0 , ainsi qu'aux états propres associés. La petitesse du paramètre permet donc d'estimer l'ordre du calcul perturbatif.

► Pour simplifier l'introduction de la méthode, nous allons dans ce qui suit considérer le cas où le spectre du Hamiltonien \hat{H}_0 est **discret**⁵ et on dénotera les valeurs propres et états propres associés (qui constituent une base hilbertienne) de \hat{H}_0 , E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$, respectivement, tels que :

$$\hat{H}_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle. \quad (4.3)$$

L'équation aux valeurs propres à résoudre pour le système perturbé est :

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (4.4)$$

3. \hat{H}_p a la dimension d'une énergie, i.e., $[\hat{H}_p] = [\hat{H}_0] = [\hat{H}] = [\hbar/t]$.

4. Il existe un critère - dit *critère de perturbativité* - qui détermine si la perturbation est *petite*. qu'on ne va énoncer qu'à la section 4.7. Pour l'instant, on suppose qu'on se base sur une observation phénoménologique comme par exemple, une petite déformation du spectre.

5. Le cas du spectre continu se déduit facilement du cas de spectre discret en remplaçant, entre autre, les sommes discrètes par des intégrales et les symboles de Kronecker par des distributions de Dirac.

Le but étant de déterminer les valeurs propres E_n et les états propres associés $|\psi_n\rangle$ à partir de E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$.

► Les valeurs propres E_n^0 peuvent être dégénérées ; on notera g_n le degré de dégénérescence du niveau d'énergie E_n^0 . Nous allons traiter d'abord l'effet d'une perturbation sur un état non dégénéré $g_n = 1$ puis sur un état dégénéré $g_n \neq 1$.

La section qui suit permet de fixer la méthode ainsi que les notations.

4.3 Technique de développement perturbatif des énergies et états propres associés

La méthode des perturbations consiste à développer les niveaux d'énergie E_n ainsi que les états propres associés de \hat{H} , $|\psi_n\rangle$, en puissances du paramètre λ :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots, \quad (4.5)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots. \quad (4.6)$$

► En principe, on devrait contrôler la validité du développement perturbatif (critère de perturbativité, voir section 4.7) pour chaque problème spécifique car la convergence de cette expansion en puissances de λ n'est pas toujours garantie.

Évidemment, si $\lambda = 0$, on retrouve que $|\psi_n^0\rangle$ et E_n^0 correspondent (bien) aux états propres et valeurs propres associées de \hat{H}_0 (Hamiltonien non perturbé).

L'équation aux valeurs propres Eq. (4.4), devient après substitution de $|\psi_n\rangle$ et E_n des Eqs. (4.5, 4.6),

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) (|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots) &= \\ \left(E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) (|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (4.7)$$

► Étant donné que l'espace de Hilbert des états décrivant le problème doit rester le même, on peut donc utiliser la même représentation et développer les états $|\psi_n^i\rangle$ sur la base des états propres de \hat{H}_0 :

$$|\psi_n^i\rangle = \sum_p \sum_{g=1}^{g_p} C_{p,g}^i |\psi_p^{0,g}\rangle, \quad (4.8)$$

où g_p est le degré de dégénérescence associé au niveau d'énergie E_p^0 de \hat{H}_0 .

Prenons à présent l'Eq. (4.7) et identifions, terme à terme, les puissances de λ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda^0 : \hat{H}_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle, \\ \lambda^1 : \lambda \hat{H}_0 |\psi_n^1\rangle + \lambda \hat{W} |\psi_n^0\rangle = \lambda E_n^{(1)} |\psi_n^0\rangle + E_n^0 \lambda |\psi_n^1\rangle, \\ \lambda^2 : \lambda^2 \hat{H}_0 |\psi_n^2\rangle + \lambda^2 \hat{W} |\psi_n^1\rangle = E_n^0 \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \lambda^2 E_n^{(1)} |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 E_n^{(2)} |\psi_n^0\rangle, \\ \vdots \end{array} \right.$$

Ainsi, les équations couplées à résoudre sont données ci-dessous :

$$\hat{H}_0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle, \quad (4.9)$$

$$\hat{H}_0|\psi_n^1\rangle + \hat{W}|\psi_n^0\rangle = E_n^{(1)}|\psi_n^0\rangle + E_n^0|\psi_n^1\rangle, \quad (4.10)$$

$$\hat{H}_0|\psi_n^2\rangle + \hat{W}|\psi_n^1\rangle = E_n^0|\psi_n^2\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^1\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^0\rangle, \quad (4.11)$$

⋮

et ainsi de suite, en fonction de l'ordre du calcul perturbatif désiré.

Résoudre ce système d'équations revient à trouver les $E_n^{(i)}$ et $|\psi_n^i\rangle$, $i = 0, 1, 2, \dots, m$, lorsqu'on cherche les solution de l'équation de Schrödinger par le calcul perturbatif à l'ordre m . On dira que E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$ sont les solutions à l'**ordre (0)**, $E_n^0 + \lambda E_n^{(1)}$ et $|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle$ sont l'énergie et état propre associé, solution l'équation de Schrödinger à l'**ordre (1)** (de la perturbation), et ainsi de suite, jusqu'à l'**ordre (m)**.

4.3.1 Normalisation

Avant de calculer les corrections d'**ordre (i)**, $E_n^{(i)}$ et $|\psi_n^i\rangle$, dans le cadre de la théorie des perturbations, exploitons déjà la normalisation des états finals⁶, c'est-à-dire des états perturbés, calculés à l'ordre (i) , ceci afin d'obtenir des informations sur les coefficients $C_{p,g}^i$ de l'Eq. (4.8).

► Le point de départ est que le spectre du l'Hamiltonien \hat{H}_0 et les états propres associés sont connus et les états **normalisés** et orthogonaux :

$$\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^{0,j} \rangle = \delta_{np} \delta_{ij}, \quad (4.12)$$

où $i = 1, \dots, g_p$, $j = 1, \dots, g_n$ où g_n, g_p sont les degrés de dégénérence des niveaux E_n^0 et E_p^0 , respectivement.

Supposons à présent que les états propres de \hat{H} soient calculés à l'**ordre (2)**, et qu'on a des raisons de croire que le calcul à l'ordre suivant ne changera pas le résultat de manière significative, i.e. le calcul à l'ordre (2) suffit pour avoir une solution acceptable et relativement complète. Calculons le carré de la norme de l'état $|\psi_n\rangle$ (Eq. (4.5)) ainsi obtenu :

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + \lambda \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + \lambda \langle \psi_n^1 | \psi_n^0 \rangle \\ &\quad + \lambda^2 \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^2 | \psi_n^0 \rangle + \dots \\ &= \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + 2\lambda \operatorname{Re} \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + 2\lambda^2 \operatorname{Re} \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle + \dots \end{aligned}$$

En imposant la normalisation des états ainsi obtenus $|\psi_n\rangle$, on obtient à cet ordre les contraintes suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \operatorname{Re} (\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle) = 0, \\ 2\operatorname{Re} (\langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle) + \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle = 0, \\ \vdots \end{array} \right. \quad (4.13)$$

6. On peut aussi n'imposer la normalisation qu'une fois le calcul - à tous les ordres - terminé.

Les relations de l'équation (4.13) impliquent ainsi des contraintes sur les composantes $C_{p,g}^i$ de l'Eq. (4.8) et donc sur les corrections $|\psi_n^i\rangle$ d'ordre (i) des différents états.

4.4 Résolution ordre par ordre

L'équation aux valeurs propres $\hat{H}_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle$ est considérée comme étant déjà résolue exactement.

► On reporte dans l'Eq. (4.10) les solutions connues E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$ (ordre (0) de la perturbation), ce qui permet d'avoir $|\psi_n^1\rangle$ et $E_n^{(1)}$, et donc d'obtenir une approximation aux valeurs propres et aux états propres associés de \hat{H} :

$$\begin{cases} |\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle, \\ E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)}. \end{cases} \quad (4.14)$$

Si on s'arrête là, on aura déterminé le spectre et les états associés de \hat{H} au premier ordre (l'ordre (1)) de la théorie des perturbations, les corrections à cet ordre, $|\psi^1\rangle$ et $E_n^{(1)}$, vérifiant les équations Eqs. (4.10) et (4.13).

► Pour avoir la solution valable jusqu'à l'ordre (2), on reporte dans l'Eq. (4.11) les expressions pour E_n^0 , $|\psi_n^0\rangle$ ainsi que les corrections du premier ordre $E_n^{(1)}$ et $|\psi_n^1\rangle$ ainsi obtenues, pour déterminer les corrections $|\psi_n^2\rangle$ et $E_n^{(2)}$, et ainsi compléter la solution jusqu'à l'ordre (2) :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle; \quad E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}.$$

On procéde ainsi de suite, jusqu'à obtenir la solution finale à l'ordre raisonnable lequel est déterminé en fonction de la petitesse du paramètre λ .

► **Notations :** on note souvent la correction (calculée à l'ordre (i)) du niveau d'énergie E_n^0 , $\Delta E_n^{(i)}$. Si par exemple, le calcul perturbatif est effectué à l'ordre (2) :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3), \\ \text{alors } \Delta E_n^{(2)} &= E_n - E_n^0 = \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

$\Delta E_n^{(2)}$ représente le déplacement du niveau E_n^0 à l'ordre (2) en λ .

4.5 Perturbation d'un niveau non dégénéré

Soit E_n^0 un niveau non dégénéré, il lui est donc associé un seul état propre $|\psi_n^0\rangle$. Nous allons calculer de manière générique les déplacements du niveau E_n^0 ainsi que celui de son état propre associé $|\psi_n^0\rangle$ au premier et au second ordre de la perturbation, $\Delta E_n^{(1)}$ et $\Delta E_n^{(2)}$.

4.5.1 Correction au premier ordre

Déplacement du niveau

Pour obtenir la correction au premier ordre, il suffit de multiplier à gauche les deux membres de l'Eq. (4.10) par le bra $\langle \psi_n^0 |$:

$$\langle \psi_n^0 | \hat{H}_0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle}_{1} + E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle.$$

\hat{H}_0 étant hermitien, les valeurs propres E_n^0 sont réelles ($\langle \psi_n^0 | \hat{H}_0^\dagger = E_n^0 \langle \psi_n^0 |$), alors

$$E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle}_{1} + E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle,$$

$$\text{d'où } E_n^{(1)} = \langle \psi_n^0 | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle. \quad (4.16)$$

La correction au premier ordre de la perturbation d'un niveau non dégénéré E_n^0 est donnée par :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} = E_n^0 + \overbrace{\lambda \langle \psi_n^0 | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle}^{\Delta E_n^{(1)}}. \quad (4.17)$$

Correction au premier ordre de l'état propre associé à un niveau non dégénéré

On cherche à présent l'état $|\psi_n^1\rangle$, c'est à dire l'effet de la perturbation au premier ordre sur $|\psi_n^0\rangle$. Pour cela il suffit d'utiliser la relation de fermeture $\sum_p \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_p^{0,i}\rangle \langle \psi_p^{0,i}| = \mathbb{1}$, appliquée à $|\psi_n^1\rangle$ (l'indice muet p porte sur tous les niveaux lesquels sont dégénérés g_p fois⁷) :

$$|\psi_n^1\rangle = \mathbb{1} |\psi_n^1\rangle = \left(\sum_p \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_p^{0,i}\rangle \langle \psi_p^{0,i}| \right) |\psi_n^1\rangle = \sum_p \sum_{i=1}^{g_p} \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle |\psi_p^{0,i}\rangle, \quad (4.18)$$

et pour obtenir les produits scalaires $\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle$, on multiplie à gauche les deux membres de l'Eq. (4.10) par le bra $\langle \psi_p^{0,i} |$:

$$\langle \psi_p^{0,i} | \hat{H}_0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_p^{0,i} | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^0 \rangle}_{\delta_{pn}} + E_n^0 \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle,$$

$$E_p^0 \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_p^{0,i} | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \delta_{np} + E_n^0 \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle,$$

$$\text{d'où } \langle \psi_p^{0,i} | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle - E_n^{(1)} \delta_{np} = (E_n^0 - E_p^0) \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle.$$

7. Le niveau dont il est question ici, $p = n$ n'est pas dégénéré, $g_n = 1$.

► Cas $n = p$ ($g_p = g_n = 1$ - car E_n^0 est non dégénéré -) :

$$\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle - E_n^{(1)} = 0 \quad (\text{on retrouve bien l'Eq. (4.16)}).$$

► Cas $n \neq p$ ($E_p^0 \neq E_n^0$) :

$$\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle = \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0}. \quad (4.19)$$

En reportant l'Eq. (4.19) dans l'Eq. (4.18), on obtient enfin :

La correction au premier ordre de la perturbation d'un état propre correspondant à un niveau non dégénéré E_n^0 est donnée par :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle, \text{ avec } |\psi_n^1\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\psi_p^{0,i}\rangle. \quad (4.20)$$

4.5.2 Correction au deuxième ordre

Déplacement du niveau non dégénéré au second ordre

Ayant obtenu $E_n^{(1)}$, on peut procéder de la même manière que précédemment pour obtenir la correction du deuxième ordre $E_n^{(2)}$, i.e., on multiplie (à gauche) les deux membres de l'Eq. (4.11) par le bra $\langle \psi_n^0 |$:

$$\underbrace{\langle \psi_n^0 | \widehat{H}_0 | \psi_n^2 \rangle}_{E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle} + \underbrace{\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^1 \rangle}_{E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle} = \underbrace{\langle \psi_n^0 | E_n^0 | \psi_n^2 \rangle}_{E_n^{(1)} \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle} + \underbrace{\langle \psi_n^0 | E_n^{(1)} | \psi_n^1 \rangle}_{E_n^{(1)} \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle} + \underbrace{\langle \psi_n^0 | E_n^{(2)} | \psi_n^0 \rangle}_{E_n^{(2)} \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle}.$$

En reportant $E_n^{(1)}$ de l'Eq. (4.16) et $|\psi_n^1\rangle$ de l'Eq. (4.20) dans le résultat précédent, on obtient :

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^0 | \widehat{W} \left(\sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \right) | \psi_p^{0,i} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^0 | \left(\sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \right) | \psi_p^{0,i} \rangle \\ &= \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle \langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} - E_n^{(1)} \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \underbrace{\langle \psi_n^0 | \psi_p^{0,i} \rangle}_{\delta_{np}} \\ &= \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}. \end{aligned}$$

La correction au deuxième ordre perturbatif du niveau non dégénéré est :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} = E_n^0 + \lambda \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}. \quad (4.21)$$

Résumé sur le déplacement des niveaux non dégénérés à l'ordre (2) :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \underbrace{\lambda \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}_{\substack{\downarrow \\ \text{niveau non dégénéré}}} + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}, \\ &\quad \underbrace{\Delta E_n^{(1)} \text{ (déplacement à l'ordre (1) en } \lambda)} \\ &\quad \underbrace{\Delta E_n^{(2)} \text{ (déplacement à l'ordre (2) en } \lambda)} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Correction au second ordre de l'état propre associé à un niveau non dégénéré

Un calcul similaire (mais plus long) conduit à écrire le résultat, résumé ci-dessous, valable à l'ordre (2), du vecteur propre de \widehat{H} associé au niveau non dégénéré E_n^0 :

Résumé sur le déplacement à l'ordre 2 des états correspondant à des niveaux non dégénérés :

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^0\rangle + \lambda \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\psi_p^{0,i}\rangle \\ &+ \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{i=1}^{g_k} \left[\sum_{\ell \neq n} \sum_{j=1}^{g_\ell} \frac{\langle \psi_\ell^{0,j} | \widehat{W} | \psi_k^{0,i} \rangle \langle \psi_k^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_\ell^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_k^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right] |\psi_k^{0,i}\rangle. \end{aligned} \quad (4.23)$$

4.6 Perturbation d'un niveau dégénéré

On considère ici la correction au premier ordre de la perturbation dans le cas d'un niveau d'énergie E_n^0 dégénéré $g_n \neq 1$ fois. Cela veut dire que le sous-espace vectoriel associé est de dimension g_n , et on notera les vecteurs propres associés à E_n^0 , $|\psi_n^{0,\alpha}\rangle$, $\alpha = 1, \dots, g_n$. Ces vecteurs vérifient :

$$\widehat{H}_0 |\psi_n^{0,\alpha}\rangle = E_n^0 |\psi_n^{0,\alpha}\rangle ; \quad \alpha = 1, \dots, g_n. \quad (4.24)$$

► En général, la perturbation $\lambda \widehat{W}$ lève (au moins partiellement) la dégénérence du niveau. Le traitement perturbatif dans ce cas étant différent de celui utilisé pour le traitement du cas non dégénéré et même plus laborieux, on se contentera dans cette section de calculer les déplacements en énergie seulement au premier ordre, ce qui est suffisant et permet de voir

comment la dégénérescence est levée selon le problème étudié. On va donc dans la suite corriger le niveau au premier ordre en supposant que les états ne changent pas (ordre (0)).

4.6.1 Calcul à l'ordre (0) des états

L'état propre $|\psi_n\rangle$ s'écrit comme une combinaison linéaire des vecteurs propres associés à E_n^0 :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle, \quad (4.25)$$

$$\text{avec } \langle\psi_n^{0,\alpha}|\psi_n^{0,\beta}\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, g_n. \quad (4.26)$$

Comme on impose la normalisation des états (voir section 4.3.1), $\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$, alors les coefficients complexes de l'Eq. (4.25) vérifient :

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^{g_n} C_\alpha C_\beta^* \underbrace{\langle\psi_n^{0,\alpha}|\psi_n^{0,\beta}\rangle}_{\delta_{\alpha\beta}} = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |C_\alpha|^2 = 1. \quad (4.27)$$

Une fois déterminés, les coefficients C_α définissent complètement l'état à l'ordre (0) de la perturbation.

4.6.2 Calcul à l'ordre (1) des niveaux d'énergie

Pour obtenir le déplacement du niveau d'énergie E_n^0 , g_n fois dégénéré, au **premier ordre** en λ , on calcule le déplacement $\Delta E_n^{(1)} = \lambda E_n^{(1)}$ en substituant l'Eq.(4.25) dans l'Eq. (4.4) comme suit :

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W})|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (4.28)$$

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W}) \left(\sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle \right) = E_n \left(\sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle \right)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} E_n^0 C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle + \lambda \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \widehat{W} |\psi_n^{0,\alpha}\rangle = E_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle. \quad (4.29)$$

En multipliant à gauche les deux membres de l'Eq. (4.29) par le bra $\langle\psi_n^{0,\beta}|$, on obtient ($\forall\beta$),

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} E_n^0 C_\alpha \delta_{\alpha\beta} + \lambda \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \langle\psi_n^{0,\beta}|\widehat{W}|\psi_n^{0,\alpha}\rangle = E_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \delta_{\alpha\beta}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \left(E_n^0 \delta_{\alpha\beta} + \lambda \langle\psi_n^{0,\beta}|\widehat{W}|\psi_n^{0,\alpha}\rangle \right) = E_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.30)$$

En posant

$$W_{\beta\alpha} = \langle\psi_n^{0,\beta}|\widehat{W}|\psi_n^{0,\alpha}\rangle \quad \text{et} \quad \text{et comme} \quad E_n - E_n^0 = \lambda E_n^{(1)}, \quad (4.31)$$

l'équation (4.30) s'écrit (après avoir simplifié le facteur $\lambda \neq 0$) :

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha [W_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha\beta}] = 0. \quad (4.32)$$

► L'équation (4.32) peut être vue comme un système d'équations pour les coefficients C_α qui déterminent de façon unique l'état $|\psi_n\rangle$ (non perturbé - c'est à dire à l'ordre (0)-).

Ce système n'a de solution unique que si le **déterminant de la matrice** $(\widehat{W} - E_n^{(1)} \mathbb{1})$, (écrite dans la base des g_n vecteurs propres associés à E_n^0 , donc une matrice $g_n \times g_n$) est **nul** (la matrice \widehat{W} étant donnée par l'Eq. (4.31)).

► Si le déterminant $|\widehat{W} - E_n^{(1)} \mathbb{1}|$ est nul, on devrait avoir g_n solutions pour l'inconnue $E_n^{(1)}$. Si les solutions $E_n^{(1)}$ sont toutes différentes, on a alors une levée totale de la dégénérescence du niveau E_n^0 . Autrement, la levée est partielle comme schématisée sur la figure 4.1.

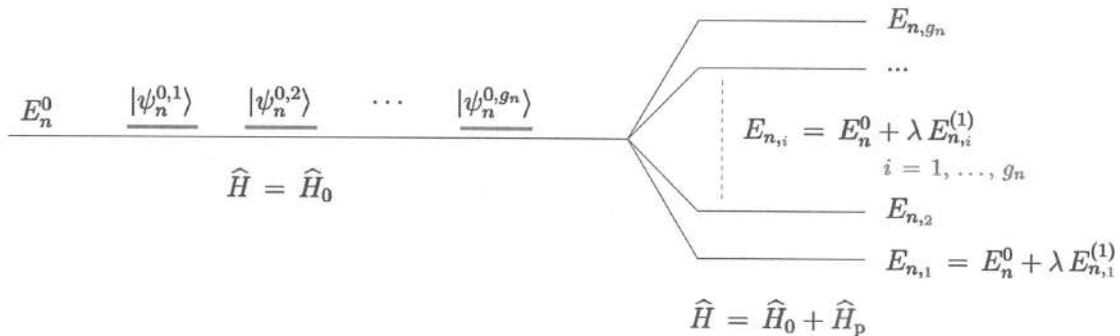


FIGURE 4.1 – Levée de dégénérescence.

Remarque : notons bien que dans ce calcul, on ne corrige pas l'état mais seulement le niveau, ceci est suffisant pour obtenir une levée (même partielle) de la dégénérescence.

Résumé : pour calculer le déplacement au premier ordre de la perturbation d'un niveau dégénéré g_n fois, il suffit de calculer la matrice \widehat{W} ($g_n \times g_n$) dans le sous-espace des états propres associés à E_n^0 , et de la diagonaliser. Les valeurs ainsi obtenues correspondent aux corrections d'ordre (1) du niveau d'énergie considéré.

4.7 Validité du développement perturbatif

Les formules obtenues dans les équations (4.22), (4.23) et (4.32) permettent de comprendre ce qu'on entend par "petites perturbations". Nous avons établi ces formules en supposant explicitement que la solution se développait en série entière de λ et que la convergence était assurée tant que $\lambda \ll 1$.

Physiquement, le Hamiltonien de la perturbation \hat{H}_p ne sera traité comme une "petite perturbation" que si les déplacements des niveaux d'énergie n'excèdent pas l'intervalle d'énergie typique entre deux niveaux non perturbés, ce qui permettra d'utiliser la technique développée dans ce chapitre. En réalité, du moins pour les cas non dégénérés, le paramètre du développement perturbatif correspond au **critère de perturbativité** suivant :

$$\frac{|\langle \psi_p^0 | \hat{H}_p | \psi_n^0 \rangle|}{E_n^0 - E_p^0} \ll 1, \quad n \neq p, \quad (4.33)$$

où \hat{H}_p est la perturbation considérée.

Ce critère est un peu différent dans le cas dégénéré et requiert une approche différente, qu'on ne développe pas ici.

En général, ce critère ne peut être vérifié qu'en aval, après avoir effectué les calculs de déplacements. Si l'équation (4.33) n'est pas vérifiée, c'est qu'on n'aurait pas dû utiliser cette méthode d'approximation. En tout état de cause, on s'inspire d'un fait observé, par exemple de légers déplacements de certaines raies d'un spectre, qu'on modélise par la prise en compte d'une perturbation qu'on peut caractériser, comme c'est le cas, par exemple, pour l'interaction spin-spin pour expliquer la structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

4.8 Applications physiques

Les problèmes abordés dans le chapitre précédent (composition des moments cinétiques) constituent des applications idéales pour un traitement perturbatif par la méthode de Rayleigh-Schrödinger, étant donné que le critère de perturbativité est toujours vérifié dans ce cas. Cette méthode s'applique donc très bien pour traiter, par exemple,

- l'effet Zeeman (atome dans un champ magnétique \vec{B});
- l'effet Stark (atome dans un champ électrique \vec{E});
- l'interaction spin-orbite (structure fine des atomes);
- l'interaction spin-spin (structure hyper-fine des atomes).

Plutôt que de traiter ces problèmes déjà étudiés, nous allons appliquer la méthode de Rayleigh-Schrödinger au traitement des corrections relativistes dans le cas d'un niveau non dégénéré.

4.8.1 Corrections relativistes

Soit une particule chargée **relativiste** - comme l'électron d'un atome -, dans un potentiel coulombien induit par la charge Ze du noyau de l'atome. Son Hamiltonien est :

$$\hat{H} = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (4.34)$$

Ici, r et p sont les normes des vecteurs position et impulsion (opérateurs) du mouvement relatif de l'électron.

- En négligeant l'énergie de masse mc^2 de l'électron et en ne gardant que le premier ordre en $\frac{v}{c}$, le Hamiltonien non perturbé correspond à celui qui décrit les atomes **hydrogénoides** :

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (\text{ordre } 0 \text{ en } v/c), \quad (4.35)$$

dont on connaît le spectre et les états propres associés (voir Chapitre 2). Ces derniers sont donnés par

$$\begin{cases} \hat{H}_0|n\ell m\rangle = E_{n\ell m}^0|n\ell m\rangle, \\ E_n^0 = -\frac{Z^2 e^4 m}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \end{cases} \quad (4.36)$$

Remarque : on rappelle que les états $|n\ell m\rangle$, états propres de \hat{H}_0 , sont aussi états propres des opérateurs moment cinétique orbital \hat{L}^2 et \hat{L}_z .

Pour n (nombre quantique principal) donné, \hat{H}_0 a un spectre dégénéré. Mais si on considère une sous-couche précise, c'est à dire pour un choix précis de ℓ et m (on se fixe donc une raie du spectre (s, p, \dots)), on peut considérer que le niveau $E_{n\ell m}^0$ est non dégénéré⁸.

Soit donc un niveau non dégénéré $E_{n\ell m}^0$ et calculons de combien ce dernier se déplace à cause de la correction relativiste (la perturbation).

- Le terme $\frac{p^4}{2m^3c^2}$ sera considéré comme une perturbation (correction de l'Hamiltonien au premier ordre en v/c).

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\hat{H}_0} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{\text{perturbation}} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{\text{correction}} \quad (4.37)$$

$$= \hat{H}_0 + \hat{H}_p. \quad (4.38)$$

4.8.2 Déplacement au premier ordre

Remarquons d'abord que le moment cinétique commute avec le Hamiltonien de la perturbation,

$$[\hat{H}_p, \hat{L}^2] = [\hat{H}_p, \hat{L}_z] = 0. \quad (4.39)$$

Ainsi, et grâce à l'équation (4.16), la correction au premier ordre du niveau d'énergie $E_{n\ell m}^0$ est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta E_{n\ell m}^{(1)} &= -\langle n\ell m | \frac{p^4}{8m^3c^2} | n\ell m \rangle \\ &= -\frac{1}{2m c^2} \left(\langle n\ell m | \frac{p^2}{2m} \right) \left(\frac{p^2}{2m} | n, \ell, m \rangle \right). \end{aligned} \quad (4.40)$$

8. On ne considère pas ici le spin de l'électron.

Or, comme $\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$, on peut écrire $\frac{p^2}{2m} = \hat{H}_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$, de sorte que

$$\begin{aligned}\frac{p^2}{2m} |n\ell m\rangle &= \hat{H}_0 |n\ell m\rangle + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} |n\ell m\rangle \\ &= E_{n\ell m}^0 |n\ell m\rangle + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} |n\ell m\rangle.\end{aligned}\quad (4.41)$$

Il s'en suit que

$$\Delta E_{n\ell m}^{(1)} = -\frac{1}{2mc^2} \left[(E_n^0)^2 + 2Z \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} E_n^0 \langle n\ell m | \frac{1}{r} | n\ell m \rangle + Z^2 \frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \langle n\ell m | \frac{1}{r^2} | n\ell m \rangle \right]. \quad (4.42)$$

On peut montrer que :

$$\langle n\ell m | \frac{1}{r} | n\ell m \rangle = \frac{Z}{a_1 n^2}, \quad (4.43)$$

$$\langle n\ell m | \frac{1}{r^2} | n\ell m \rangle = \frac{Z^2}{a_1^2 n^3 (\ell + \frac{1}{2})}, \quad (4.44)$$

a_1 étant le rayon de Bohr. La correction au premier ordre en v/c du niveau d'énergie $E_{n\ell m}^0$ s'écrit donc :

$$\Delta E_{n\ell m}^{(1)} = -\frac{1}{2n^3} \frac{Z^4 e^8 m}{(4\pi\varepsilon_0)^4 \hbar^4 c^2} \left(\frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (4.45)$$

Enfin, en utilisant la constante de structure fine α , on obtient le niveau corrigé à l'ordre (1) :

$$\begin{aligned}E_{n\ell m} &= E_{n\ell m}^0 + \Delta E_{n\ell m}^{(1)} \\ &= E_{n\ell m}^0 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{\ell + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right].\end{aligned}\quad (4.46)$$

► L'effet de la perturbation est de prendre en compte la dépendance du nombre quantique azimutal, ℓ , des niveaux.

► En pratique, on devrait prendre en compte le spin $s = 1/2$ de l'électron autrement le calcul ne serait pas juste.

Chapitre 5

Perturbations dépendantes du temps et évolution des systèmes

Introduction

Théorie des perturbations dépendantes du temps

Évolution en théorie des perturbations (image d'interaction)

Probabilité de transition

Équation d'évolution (image de Schrödinger)

Résolution perturbative, approximation de Born

Perturbation constante pendant un intervalle de temps et perturbation harmonique

Désintégration d'un système et règle d'or de Fermi

5.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, les systèmes considérés étaient régis par des Hamiltoniens ne dépendant pas (explicitement) du temps. Dans ce chapitre, nous abordons le cas où le Hamiltonien présente une dépendance temporelle. Comme dans le chapitre précédent (perturbations stationnaires), nous allons séparer le Hamiltonien du système en deux parties : l'une indépendante du temps, \hat{H}_0 , et l'autre présentant une dépendance temporelle (explicite) décrivant une perturbation due à une contrainte exercée sur le système par des champs de force extérieurs, $\hat{H}_p(t)$.

► Les états quantiques $|\psi\rangle \in \epsilon_H$ d'un tel système évoluent en suivant l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle, \quad \text{où} \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p(t). \quad (5.1)$$

► \hat{H}_0 est un Hamiltonien indépendant du temps t et dont on connaît le spectre et les états propres associés (soluble exactement).

► $\hat{H}_p(t)$ est une perturbation due à une contrainte extérieure agissant sur le système pendant un intervalle de temps T :

$$\hat{H}_p(t) = \begin{cases} H_p(t) & \text{si } 0 \leq t \leq T, \\ 0 & \text{si } t < 0, \quad t > T. \end{cases} \quad (5.2)$$

Notons que les effets de la perturbation étant mesurables, l'opérateur perturbation est une observable $\hat{H}_p(t) = \hat{H}_p(t)^\dagger$.

5.2 Théorie des perturbations dépendantes du temps

Le problème de base qu'on doit résoudre est comment un système initialement non perturbé (état initial) évolue à cause d'une perturbation $\hat{H}_p(t)$ et comment ce dernier subit des transitions vers un autre état non perturbé (état final).

- Soit \hat{H}_0 le Hamiltonien du système (indépendant du temps) en l'absence de perturbation, et soient $\{E_n\}$ l'ensemble de ses valeurs propres et $\{|n\rangle\}$ la base des vecteurs propres associés :

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle . \quad (5.3)$$

- La perturbation, exercée sur le système pendant un intervalle de temps τ , va induire des transitions entre les états propres $|n\rangle$ et $|m\rangle$ de \hat{H}_0 .

Remarque : en général, la perturbation $\hat{H}_p(t)$ ne commute pas avec \hat{H}_0 ,

$$[\hat{H}_p(t), \hat{H}_0] \neq 0 . \quad (5.4)$$

- Pendant l'intervalle de temps τ , l'équation de Schrödinger s'écrit

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}_p(t)) |\psi(t)\rangle . \quad (5.5)$$

Afin de pouvoir trouver la probabilité que le système subisse une transition d'un état initial $|n\rangle$ vers un état final $|m\rangle$ à cause de la perturbation $\hat{H}_p(t)$, on va travailler dans une représentation qu'on appellera "image d'interaction", en lien avec la représentation de Heisenberg des états et des opérateurs, voir Chapitre 5, Section 5.5 du cours Mécanique Quantique I.

5.2.1 Vecteurs d'états d'interaction et opérateurs d'interaction

Soit un état $|\psi(t)\rangle$ de l'espace de Hilbert qui obéit à l'équation de Schrödinger, Eq. (5.5). On dénotera cet état par $|\psi(t)\rangle_s$ pour signifier qu'il s'agit de la représentation de Schödinger.

- On définit les états d'interaction $|\psi(t)\rangle_I$ par

$$|\psi(t)\rangle_I \equiv e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_s . \quad (5.6)$$

À $t = 0$ (ou de manière équivalente si \hat{H}_p ne dépend pas de t), on vérifie que :

$$|\psi(0)\rangle_I = |\psi(0)\rangle_s . \quad (5.7)$$

On a donc une condition initiale sur l'état $|\psi(t)\rangle_I$ dont l'évolution est donnée par :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I &= i\hbar \frac{d}{dt} \left(e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_s \right) \\ &= -\hat{H}_0 e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_s + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_s \\ &= -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_p(t)) |\psi(t)\rangle_s . \end{aligned} \quad (5.8)$$

- Aux opérateurs qui agissent sur les états de Schrödinger $|\psi\rangle_S$ et qu'on notera \hat{A}_S , on peut associer les opérateurs en **représentation d'interaction** (c'est à dire la représentation de Heisenberg) comme suit :

$$\hat{A}_I(t) \equiv e^{+i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{A}_S e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}. \quad (5.9)$$

Ceci revient à faire subir une translation dans le temps de l'opérateur \hat{A}_S , avec \hat{H}_0 comme générateur (voir Chapitre 7 du cours Mécanique Quantique I). On appliquant la définition (5.9) à l'observable perturbation $\hat{H}_P(t)$, on obtient l'observable perturbation associée en représentation d'interaction :

$$\hat{H}_{P_I}(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}_P(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}. \quad (5.10)$$

- Afin d'obtenir une équation d'évolution des états d'interaction, on implémente (5.10) dans (5.8) :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I &= -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + \hat{H}_0 e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_S + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}_P(t) |\psi(t)\rangle_S \\ &= -\hat{H}_0 |\psi(t)\rangle_I + \hat{H}_0 \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_S}_{|\psi(t)\rangle_I} + \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}_P \underbrace{e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_I}_{|\psi(t)\rangle_S}}_{|\psi(t)\rangle_S}. \end{aligned}$$

Ce qui donne enfin :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I = \hat{H}_{P_I}(t) |\psi(t)\rangle_I. \quad (5.11)$$

- Les opérateurs évoluent dans le temps avec \hat{H}_0 (selon l'équation (5.9)) et l'équation du mouvement est similaire à l'équation de Heisenberg avec la différence que \hat{H} est remplacé par \hat{H}_0 ; l'équation d'évolution des opérateurs est établie en prenant la dérivée de l'Eq. (5.9) :

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_I(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_I(t), \hat{H}_0]. \quad (5.12)$$

5.2.2 Evolution en théorie des perturbations

L'objectif de cette section est de résoudre perturbativement l'équation de Schrödinger, Eq. (5.5). On utilise pour cela la représentation interaction définie précédemment pour les états et les opérateurs.

- Partant de l'Eq. (5.11), on peut utiliser l'opérateur évolution en représentation d'interaction, $\hat{U}_I(t, t_0)$, tel que

$$|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_I, \quad (5.13)$$

avec

$$\hat{U}_I(t, t_0) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{U}_S(t, t_0) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}, \quad (5.14)$$

où $\widehat{U}_S(t, t_0)$ correspond à l'opérateur évolution en représentation de Schrödinger. Ainsi, on reprend l'Eq. (5.10) en utilisant l'opérateur évolution $\widehat{U}_I(t, t_0)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_I &= i\hbar \frac{d}{dt} (\widehat{U}_I(t, t_0)) |\psi(t_0)\rangle_I = \underbrace{\widehat{H}_{P_I} |\psi(t)\rangle_I}_{(\text{Eq. (5.11)})} \\ &= \widehat{H}_{P_I} \widehat{U}_I(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \end{aligned}$$

d'où la relation

$$\boxed{\widehat{H}_{P_I} \widehat{U}_I(t, t_0) = i\hbar \frac{d}{dt} \widehat{U}_I(t, t_0).} \quad (5.15)$$

► On peut résoudre formellement l'équation (5.15) sous forme intégrale :

$$\widehat{U}_I(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{H}_{P_I}(t') \widehat{U}_I(t', t_0), \quad (5.16)$$

où $\mathbb{1}$ représente l'opérateur identité de l'espace de Hilbert. Nous allons résoudre cette équation par une méthode dite "auto-consistante". On utilise pour cela un processus itératif comme suit :

1. pour $t = t_0$,

$$\widehat{U}_I(t_0, t_0) = \mathbb{1}, \quad (5.17)$$

2. on implémente $\widehat{U}_I(t_0, t_0)$ dans l'Eq. (5.16), ce qui donne :

$$\widehat{U}_I^{(1)}(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{H}_{P_I}(t') \mathbb{1}, \quad (5.18)$$

3. on implémente $\widehat{U}_I^{(1)}(t, t_0)$ dans l'Eq. (5.16) :

$$\begin{aligned} \widehat{U}_I^{(2)}(t, t_0) &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{H}_{P_I}(t') \\ &\quad + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \widehat{H}_p(t_1) \int_{t_0}^{t_1} \widehat{H}_{P_I}(t_2) dt_2 + \dots, \end{aligned} \quad (5.19)$$

...

4. et ainsi de suite.

On obtient ainsi une série de Dyson¹.

Remarque : un opérateur indépendant du temps commute évidemment avec lui-même, mais dans le cas d'un opérateur qui dépend du temps, tel que $\widehat{H}_p(t)$, ses valeurs à t_1 et $t_2 \neq t_1$

1. Une série de Dyson correspond à une série perturbative formulée par Freeman Dyson dans la théorie de la diffusion où chaque terme de la série correspond à un diagramme (de Feynman) décrivant le processus de diffusion.

ne commutent généralement pas entre elles, d'où la nécessité d'être précautionneux quant à l'écriture des produits ordonnés en temps comme c'est le cas dans l'équation (5.19).

Résumé :

- Pour résoudre l'équation (5.5) - c'est à dire trouver $|\psi(t)\rangle \equiv |\psi(t)\rangle_S$ -, il suffit de calculer $|\psi(t)\rangle_I$ puis de reconstruire $|\psi(t)\rangle_S$ grâce à la relation $|\psi(t)\rangle_I = e^{i\hat{H}_0 t\hbar} |\psi(t)\rangle_S$.
- Pour calculer $|\psi(t)\rangle_I$, la donnée d'une condition initiale sur l'état ($|\psi(t_0)\rangle$) est nécessaire : $|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$.
- Enfin, on calcule $\hat{U}_I(t, t_0)$ par itération de Dyson au 1er ordre ($\hat{U}_I^{(1)}(t, t_0)$), au 2^{ème} ordre ($\hat{U}_I^{(2)}(t, t_0)$), ... (voir Eq. (5.19)).

5.3 Probabilité de transition

Une interprétation géométrique de l'évolution d'un système au cours du temps consiste à remarquer que le vecteur d'état se déplace au cours du temps dans l'espace de Hilbert. Le problème est de trouver sa position finale (état final), en calculant ses composantes dans la base (de l'espace de Hilbert) constituée des vecteurs propres de \hat{H}_0 . Chacune de ses composantes constitue l'amplitude de probabilité de transition (due à la perturbation \hat{H}_p) d'un état propre de \hat{H}_0 vers un autre état propre de \hat{H}_0 .

► L'objectif donc de cette section est de calculer la probabilité de transition du système initialement préparé dans un état $|\psi(t_0)\rangle$, état propre de \hat{H}_0 , et qui se retrouve dans un état $|\psi(t)\rangle$ à un temps final t , aligné avec un des états propres de \hat{H}_0 .

On va noter $\{|n\rangle\}$ la base des états propres de \hat{H}_0 et $\{E_n\}$ l'ensemble des valeurs propres associées :

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (5.20)$$

Soit l'état initial $|\psi(t_0)\rangle = |n\rangle$; la probabilité de trouver l'état $|\psi(t)\rangle$ aligné sur un état propre $|m\rangle$ de \hat{H}_0 est donnée par :

$$P_{n \rightarrow m}(t, t_0) \equiv |\langle m|\psi(t)\rangle|^2. \quad (5.21)$$

L'indication n correspond à la donnée de l'état initial sachant que l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du premier ordre en temps.

5.3.1 Équation d'évolution (image de Schrödinger)

On reprend l'équation (5.5); l'état $|\psi(t)\rangle$ appartient au même espace de Hilbert et on peut donc le développer sur la base des états propres $|n\rangle$ de \hat{H}_0 :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_p a_p(t) e^{-iE_p t/\hbar} |p\rangle. \quad (5.22)$$

Trouver (tous) les coefficients $a_p(t)$, $\forall p$ revient à déterminer l'état $|\psi(t)\rangle$.

Remarque : si la perturbation $\hat{H}_p(t) = 0$, alors les coefficients $a_p(t)$ sont constants.

Appliquons l'Eq. (5.5) en supposant que la perturbation $\hat{H}_p(t)$ ne contient aucun opérateur différentiel (en temps) :

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= \left((\hat{H}_0 + \hat{H}_p(t)) \right) |\psi(t)\rangle , \\
 i\hbar \sum_p \left[\dot{a}_p(t) - \frac{i}{\hbar} E_p a_p(t) \right] e^{-iE_p t/\hbar} |p\rangle &= \sum_p a_p(t) e^{-iE_p t/\hbar} [\hat{H}_0 + \hat{H}_p(t)] |p\rangle , \\
 \Rightarrow i\hbar \sum_p \dot{a}_p(t) e^{-iE_p t/\hbar} |p\rangle + \sum_p E_p a_p e^{-iE_p t/\hbar} |p\rangle &= \sum_p a_p e^{-iE_p t/\hbar} [E_p + \hat{H}_p(t)] |p\rangle , \\
 \Rightarrow i\hbar \sum_p \dot{a}_p(t) e^{-iE_p t/\hbar} |p\rangle &= \sum_p a_p e^{-iE_p t/\hbar} \hat{H}_p |p\rangle . \tag{5.23}
 \end{aligned}$$

Afin d'isoler un seul coefficient a_m , on multiplie l'Eq. (5.23) par le bra $\langle m|$ et moyennant la condition de normalisation $\langle m|p\rangle = \delta_{mp}$, on obtient :

$$i\hbar e^{-iE_m t/\hbar} \dot{a}_m(t) = \sum_p a_p(t) e^{-iE_p t/\hbar} \langle m|\hat{H}_p|p\rangle ,$$

ce qui donne :

$$i\hbar \dot{a}_m(t) = \sum_p a_p(t) e^{-i(E_p - E_m)t/\hbar} \langle m|\hat{H}_p|p\rangle . \tag{5.24}$$

On obtient donc un ensemble d'équations différentielles du premier ordre avec la condition initiale connue telle que que $|\psi(t_0)\rangle \equiv |n\rangle$ (fixé).

Cette méthode n'est pas applicable dans le cas où le Hamiltonien de la perturbation $\hat{H}_p(t)$ contient des opérateurs différentiels de la variable temps.

2) Résolution perturbative

Résoudre exactement l'Eq. (5.24) est impossible. Si les mesures de \hat{H}_p sont très petites devant celles de \hat{H}_0 , dans le sens où il existe un paramètre (perturbatif) $\lambda \ll 1$ tel que

$$\hat{H}_p = \lambda \hat{W} , \tag{5.25}$$

où les mesures de \hat{W} sont du même ordre de grandeur que les valeurs propres E_n de \hat{H}_0 , alors on peut développer a_m en puissances de λ comme suit :

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \dots + \lambda^k a_m^{(k)}(t) \dots \tag{5.26}$$

Remarque : dans l'équation (5.26), on a supposé que $a_m(t)$ est une fonction analytique, c'est à dire une fonction développable en série entière au voisinage de chacun des points de son domaine de définition.

En reportant dans l'Eq. (5.24), et en identifiant terme à terme les puissances de λ , on obtient le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{order 0 : } \lambda^0 \rightarrow i\hbar \dot{a}_m^{(0)}(t) = 0 & (\text{a}) \\ \text{ordre 1 : } \lambda^1 \rightarrow i\hbar \dot{a}_m^{(1)}(t) = \sum_p a_m^{(0)}(t) e^{-i(E_p - E_m)t/\hbar} \langle m | \hat{H}_p | p \rangle & (\text{b}) \\ \text{ordre 2 : } \lambda^2 \rightarrow i\hbar \dot{a}_m^{(2)}(t) = \sum_p a_m^{(1)}(t) e^{-i(E_p - E_m)t/\hbar} \langle m | \hat{H}_p | p \rangle & (\text{c}) \\ \vdots & \\ \text{ordre } k : \lambda^k \rightarrow i\hbar \dot{a}_m^{(k)}(t) = \sum_p a_m^{(k-1)}(t) e^{-i(E_p - E_m)t/\hbar} \langle m | \hat{H}_p | p \rangle & (\text{d}) \end{array} \right. \quad (5.27)$$

Ce système peut être résolu par itération :

- Eq. (5.27-(a)) implique que $a_m^{(0)}(t)$ est constant et correspond à la condition initiale (connue) ;
- on reporte $a_m^{(0)}(t)$ dans Eq. (5.27-(b)) pour obtenir $a_m^{(1)}(t)$;
- on reporte $a_m^{(1)}(t)$ dans Eq. (5.27-(c)) pour obtenir $a_m^{(2)}(t)$;
- et ainsi de suite, ..., jusqu'à l'ordre désiré selon la précision suggérée par le contexte (valeur de λ).

5.3.2 Approximation de Born

L'approximation de Born consiste à s'arrêter au premier ordre dans le développement perturbatif de l'Eq. (5.26) : en supposant qu'à $t = t_0$, $|\psi(t_0)\rangle = |n\rangle$, alors

$$\dot{a}_m^{(0)}(t) = 0 \Rightarrow a_m(t) = a_m^{(0)}(t = t_0) = \delta_{mn}. \quad (5.28)$$

En reportant dans l'Eq. (5.27-(b)), on obtient :

$$i\hbar \dot{a}_m^{(1)}(t) = e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle m | \hat{H}_p | n \rangle. \quad (5.29)$$

Si de plus on pose la condition initiale $a_m^{(1)}(t = t_0) = 0$, alors

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{-i(E_m - E_n)t'/\hbar} \langle m | \hat{H}_p | n \rangle. \quad (5.30)$$

Ainsi, la probabilité de transition d'un état initial $|n\rangle$ vers un état final $|m\rangle$, du fait de la perturbation dépendante du temps $\hat{H}_p(t)$, est donnée, dans le cadre de l'approximation de Born ($a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t)$, avec $a_m^{(0)}(t_0) = a_m^{(1)}(t_0) = 0$) :

$$P_{n \rightarrow m}(t, t_0) = |\lambda a_m^{(1)}(t)|^2, \text{ avec } a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{-i(E_m - E_n)t'/\hbar} \langle m | \hat{H}_p(t') | n \rangle. \quad (5.31)$$

Notons que cette probabilité est proportionnelle à λ^2 et est donc $\ll 1$.

5.4 Applications

5.4.1 Perturbation constante pendant un intervalle de temps

On considère comme application le cas où la perturbation est maintenue constante pendant une durée de temps définie T :

$$\hat{H}_p(t) = \begin{cases} \hat{C} & t \in [0, T] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (5.32)$$

c'est-à-dire que le système évoluant dans le temps ressent l'effet de la perturbation est entre $t_0 = 0$ et $t = T$ et l'opérateur \hat{C} ne dépend pas autrement du temps.

Dans le cadre de l'**approximation de Born** (premier terme seulement de l'itération), l'amplitude de probabilité de transition de l'état $|\psi(t_0 = 0)\rangle \equiv |p\rangle$ vers l'état $|\psi(t \geq T)\rangle \equiv |m\rangle$, les états $|p\rangle$ et $|m\rangle$ étant des états propres du Hamiltonien décrivant le système, est donnée dans ce cas par :

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0=0}^T dt' e^{i(E_m - E_p)t'/\hbar} \langle m | \hat{H}_p | p \rangle \quad (5.33)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle m | \hat{C} | p \rangle \frac{e^{i(E_m - E_p)T/\hbar} - 1}{i(E_m - E_p)/\hbar} \quad (5.34)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle m | \hat{C} | p \rangle e^{i(E_m - E_p)T/2\hbar} \frac{\sin((E_m - E_p)T/2\hbar)}{(E_m - E_p)/2\hbar}. \quad (5.35)$$

On en déduit que la probabilité de transition d'un état initial $|p\rangle$ vers un état final $|m\rangle$ s'écrit donc :

$$P_{|p\rangle \rightarrow |m\rangle}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle m | \hat{C} | p \rangle \right|^2 \frac{\sin^2((E_m - E_p)T/2\hbar)}{((E_m - E_p)/2\hbar)^2}, \quad (5.36)$$

soit, en posant

$$(E_m - E_p) \equiv \hbar\omega_0, \\ P_{|p\rangle \rightarrow |m\rangle}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle m | \hat{C} | p \rangle \right|^2 \frac{\sin^2(\omega_0 T/2)}{(\omega_0/2)^2}. \quad (5.37)$$

- ▷ Il s'agit d'une fonction (carré d'un sinus cardinal) périodique, maximale pour $\omega \sim 0$, c'est-à-dire $E_m \sim E_p$.
- ▷ La hauteur du pic principal est proportionnelle à T^2 et sa **largeur** est proportionnelle à $\frac{1}{T}$. De ce fait, l'aire de la courbe est linéaire en T .
- ▷ Dans la limite $T \rightarrow \infty$, comme

$$\frac{\sin^2(x T)}{\pi x^2 T} = \delta(x), \quad \text{quand } T \rightarrow \infty, \quad (5.38)$$

alors la probabilité de transistion devient dans la limite de longue exposition à la perturbation :

$$P_{|p\rangle \rightarrow |m\rangle}(T) = \frac{2\pi T}{\hbar} |\langle m | \hat{C} | p \rangle|^2 \delta(E_m - E_p). \quad (5.39)$$

Remarque : la conservation de l'énergie est assurée par la fonction Dirac $\delta(E_m - E_p)$.

5.4.2 Perturbation harmonique

► Exemple 1

Si au lieu d'être constante, la perturbation est sinusoïdale, comme par exemple :

$$\hat{H}_p(t) = \begin{cases} \tilde{H}_p e^{-i\omega t} & 0 < t < T \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (5.40)$$

où \tilde{H}_p est un opérateur indépendant de temps.

Le calcul de la probabilité de transition d'un état initial $|p\rangle$ vers un état final $|m\rangle$ est similaire à celui effectué dans le cas d'une perturbation constante.

L'amplitude de probabilité de transition de l'état $|\psi(t_0 = 0)\rangle \equiv |p\rangle$ vers l'état $|\psi(t)\rangle \equiv |m\rangle$ est donnée dans le cadre de l'approximation de Born par :

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T dt e^{i\omega_0 t'} \langle m | e^{-i\omega t} \tilde{H}_p | p \rangle. \quad (5.41)$$

La probabilité de transition est donc donnée par

$$P_{|p\rangle \rightarrow |m\rangle}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle m | \tilde{H}_p | p \rangle \right|^2 \frac{\sin^2((\omega - \omega_0)T/2)}{((\omega - \omega_0)/2)^2}. \quad (5.42)$$

► La discussion concernant la hauteur et la largeur du pic principal de cette probabilité en fonction de la durée T de la perturbation est la même que celle de la section précédente (puisque il s'agit de la même fonction sinus cardinal au carré). Il se présente toutefois une résonance (hauteur maximale) à $\omega = \omega_0$.

► Exemple 2

Considérons la perturbation périodique suivante :

$$\hat{H}_p(t) = \hat{V} e^{i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t}. \quad (5.43)$$

où V est un opérateur indépendant du temps. La probabilité de transition d'un état initial $|\psi(t_0 = 0)\rangle \equiv |p\rangle$ vers un état final $|\psi(t)\rangle \equiv |m\rangle$ est donnée par

$$P(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_0 t'} \langle m | \hat{H}_p | p \rangle \right|^2, \quad \text{avec } \omega_0 = E_m - E_p$$

$$P(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle m | \hat{V} | p \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_0 + \omega)t'} + \langle m | \hat{V}^\dagger | p \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_0 - \omega)t'} \right|^2. \quad (5.44)$$

La largeur de désintégration pour une perturbation constante appliquée au système pendant T long est une constante indépendante de T : c'est la **règle d'or de Fermi**.

La durée de vie de l'état $|\psi_i\rangle$ (l'inverse de la largeur de désintégration) est donc donnée par :

$$\tau = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{\rho(E_i)|\langle\psi_f|\hat{C}|\psi_i\rangle|^2}. \quad (5.54)$$

b) Cas de la perturbation harmonique

Considérons le cas de la perturbation de l'Eq. (5.43)

$$\frac{P(T)}{T} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_f|\hat{V}|\psi_i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_f|\hat{V}^\dagger|\psi_i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

La largeur de transition dans le cas d'une **absorption** (excitation) $\Gamma_{\text{absorption}}$ ou d'une **émission** (désintégration) $\Gamma_{\text{émission}}$ s'écrivent respectivement,

$$\Gamma_{\text{absorption}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_f|\hat{V}|\psi_i\rangle|^2 \rho(E_f); \quad E_f = E_i + \hbar\omega, \quad (5.55)$$

$$\Gamma_{\text{émission}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_f|\hat{V}^\dagger|\psi_i\rangle|^2 \rho(E_f); \quad E_f = E_i - \hbar\omega. \quad (5.56)$$

Les deux largeurs sont liées si $\hat{V} = \hat{V}^\dagger$ par

$$\frac{\Gamma_{\text{absorption}}}{\rho(E_f = E_i + \hbar\omega)} = \frac{\Gamma_{\text{émission}}}{\rho(E_f = E_i - \hbar\omega)}. \quad (5.57)$$

