

# Mécanique quantique

## II

Claude Cohen-Tannoudji,  
Bernard Diu, Franck Laloë

COLLECTION ENSEIGNEMENT DES SCIENCES

HERMANN  ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS

CLAUDE COHEN-TANNOUDJI, professeur au Collège de France, est né en 1933. Son activité de recherche, poursuivie depuis 1960 au Laboratoire de l'Ecole normale dans le groupe animé par les professeurs Kastler et Brossel, porte essentiellement sur l'étude du pompage optique et des interactions entre la matière et le rayonnement.

*Laboratoire de physique, Ecole normale supérieure, 75005 Paris*

BERNARD DIU, professeur à l'Université Paris VII, est né en 1935. Ses travaux de recherche s'effectuent actuellement au Laboratoire de physique théorique et des hautes énergies et portent principalement sur l'étude théorique des interactions fortes entre particules.

*Université Paris VII, Laboratoire de physique théorique et hautes énergies, 75005 Paris*

FRANCK LALOE, né en 1940, a été successivement maître-assistant à l'Université Paris VI et chercheur au C.N.R.S. Il travaille depuis 1964 à l'Ecole normale dans le groupe des professeurs Kastler et Brossel ; ses travaux de recherche sont consacrés principalement au pompage optique d'atomes et ions de gaz rares.

*Laboratoire de physique, Ecole normale supérieure, 75005 Paris*

Nouveau tirage, 2007

ISBN 2 7056 6121 2

© 1973 Hermann, éditeurs des sciences et des arts. 293, rue Lecourbe 75015 Paris

Toute reproduction ou représentation de cet ouvrage, intégrale ou partielle, serait illicite sans l'autorisation de l'éditeur et constituerait une contrefaçon. Les cas strictement limités à usage privé ou de citation, sont régis par la loi du 11 mars 1957.

<b>Chapitre II</b>	<b>Les outils mathématiques de la mécanique quantique</b>	<b>92</b>
A.	<i>Espace des fonctions d'onde d'une particule . . . . .</i>	94
B.	<i>Espace des états. Notations de Dirac . . . . .</i>	108
C.	<i>Représentations dans l'espace des états . . . . .</i>	121
D.	<i>Équations aux valeurs propres. Observables. . . . .</i>	132
E.	<i>Deux exemples importants de représentations et d'observables . .</i>	144
F.	<i>Produit tensoriel d'espaces d'états . . . . .</i>	153
	<b>Compléments du Chapitre II.</b>	
	GUIDE DE LECTURE. . . . .	164
A <sub>II</sub> .	<i>Inégalité de Schwarz . . . . .</i>	165
B <sub>II</sub> .	<i>Rappel de quelques propriétés utiles des opérateurs linéaires . .</i>	166
C <sub>II</sub> .	<i>Opérateurs unitaires . . . . .</i>	176
D <sub>II</sub> .	<i>Étude plus détaillée des représentations <math>\{   \mathbf{r} \rangle \}</math> et <math>\{   \mathbf{p} \rangle \}</math> . .</i>	182
E <sub>II</sub> .	<i>Quelques propriétés générales de deux observables <math>Q</math> et <math>P</math> dont le commutateur est égal à <math>i\hbar</math>. . . . .</i>	187
F <sub>II</sub> .	<i>Opérateur parité . . . . .</i>	192
G <sub>II</sub> .	<i>Application des propriétés du produit tensoriel : puits infini à deux dimensions . . . . .</i>	199
H <sub>II</sub> .	<i>Exercices. . . . .</i>	203
<b>Chapitre III</b>	<b>Les postulats de la mécanique quantique . . . . .</b>	<b>212</b>
A.	<i>Introduction . . . . .</i>	213
B.	<i>Énoncé des postulats . . . . .</i>	214
C.	<i>Interprétation physique des postulats sur les observables et leur mesure . . . . .</i>	225
D.	<i>Contenu physique de l'équation de Schrödinger . . . . .</i>	236
E.	<i>Principe de superposition et prévisions physiques . . . . .</i>	252
	<b>Compléments du Chapitre III.</b>	
	GUIDE DE LECTURE. . . . .	267
A <sub>III</sub> .	<i>Particule dans un puits de potentiel infini : étude physique . . .</i>	269
B <sub>III</sub> .	<i>Étude du courant de probabilité dans quelques cas particuliers .</i>	280
C <sub>III</sub> .	<i>Écarts quadratiques moyens de deux observables conjuguées . .</i>	286
D <sub>III</sub> .	<i>Mesures portant sur une partie seulement d'un système physique</i>	290
E <sub>III</sub> .	<i>L'opérateur densité . . . . .</i>	295
F <sub>III</sub> .	<i>Opérateur d'évolution . . . . .</i>	308
G <sub>III</sub> .	<i>Points de vue de Schrödinger et de Heisenberg . . . . .</i>	311
H <sub>III</sub> .	<i>Invariance de jauge . . . . .</i>	314
J <sub>III</sub> .	<i>Propagateur de l'équation de Schrödinger . . . . .</i>	328
K <sub>III</sub> .	<i>Niveaux instables. Durée de vie . . . . .</i>	336
L <sub>III</sub> .	<i>Exercices. . . . .</i>	340

<i>M<sub>III</sub></i>	<i>États liés d'une particule dans un « puits de potentiel » de forme quelconque . . . . .</i>	350
<i>N<sub>III</sub></i>	<i>États non-liés d'une particule en présence d'un puits ou d'une barrière de potentiel de forme quelconque . . . . .</i>	358
<i>O<sub>III</sub></i>	<i>Propriétés quantiques d'une particule dans une structure périodique à une dimension . . . . .</i>	366
<b>Chapitre IV</b>	<b>Application des postulats à des cas simples : spin 1/2 et systèmes à deux niveaux . . . . .</b>	<b>384</b>
A.	<i>Particule de spin 1/2 : quantification du moment cinétique . . . . .</i>	386
B.	<i>Illustration des postulats sur le cas d'un spin 1/2 . . . . .</i>	393
C.	<i>Étude générale des systèmes à deux niveaux . . . . .</i>	403
<b>Compléments du Chapitre IV.</b>		
	<i>GUIDE DE LECTURE . . . . .</i>	414
<i>A<sub>IV</sub></i>	<i>Les matrices de Pauli . . . . .</i>	415
<i>B<sub>IV</sub></i>	<i>Diagonalisation d'une matrice hermitique 2 × 2 . . . . .</i>	418
<i>C<sub>IV</sub></i>	<i>Spin fictif 1/2 associé à un système à deux niveaux . . . . .</i>	423
<i>D<sub>IV</sub></i>	<i>Système de deux spins 1/2 . . . . .</i>	429
<i>E<sub>IV</sub></i>	<i>Matrice densité d'un spin 1/2 . . . . .</i>	436
<i>F<sub>IV</sub></i>	<i>Spin 1/2 dans un champ magnétique statique et un champ tournant : résonance magnétique . . . . .</i>	441
<i>G<sub>IV</sub></i>	<i>Étude de la molécule d'ammoniac au moyen d'un modèle simple</i>	453
<i>H<sub>IV</sub></i>	<i>Effets d'un couplage entre un état stable et un état instable . . . . .</i>	468
<i>J<sub>IV</sub></i>	<i>Exercices . . . . .</i>	474
<b>Chapitre V</b>	<b>L'oscillateur harmonique à une dimension . . . . .</b>	<b>480</b>
A.	<i>Introduction . . . . .</i>	481
B.	<i>Valeurs propres de l'hamiltonien . . . . .</i>	486
C.	<i>États propres de l'hamiltonien . . . . .</i>	494
D.	<i>Discussion physique . . . . .</i>	501
<b>Compléments du Chapitre V.</b>		
	<i>GUIDE DE LECTURE . . . . .</i>	508
<i>A<sub>V</sub></i>	<i>Étude de quelques exemples physiques d'oscillateurs harmoniques</i>	510
<i>B<sub>V</sub></i>	<i>Étude des états stationnaires en représentation <math>\{ x\rangle\}</math>. Polynômes d'Hermite . . . . .</i>	529
<i>C<sub>V</sub></i>	<i>Résolution de l'équation aux valeurs propres de l'oscillateur harmonique par la méthode polynômiale . . . . .</i>	535
<i>D<sub>V</sub></i>	<i>Étude des états stationnaires en représentation <math>\{ p\rangle\}</math> . . . . .</i>	542
<i>E<sub>V</sub></i>	<i>L'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions . . . . .</i>	547

F <sub>v</sub> .	<i>Oscillateur harmonique chargé placé dans un champ électrique uniforme</i> . . . . .	552
G <sub>v</sub> .	<i>États cohérents « quasi classiques » de l'oscillateur harmonique</i>	560
H <sub>v</sub> .	<i>Modes propres de vibration de deux oscillateurs harmoniques couplés</i> . . . . .	576
J <sub>v</sub> .	<i>Modes de vibration d'une chaîne linéaire indéfinie d'oscillateurs harmoniques couplés; phonons</i> . . . . .	587
K <sub>v</sub> .	<i>Modes de vibration d'un système physique continu. Application au rayonnement : photons</i> . . . . .	607
L <sub>v</sub> .	<i>Oscillateur harmonique à une dimension en équilibre thermodynamique à la température T</i> . . . . .	623
M <sub>v</sub> .	<i>Exercices</i> . . . . .	638

<b>Chapitre VI</b>	<b>Propriétés générales des moments cinétiques en mécanique quantique</b> . . . . .	646
A.	<i>Introduction : Importance du moment cinétique</i> . . . . .	647
B.	<i>Relations de commutation caractéristiques des moments cinétiques</i>	648
C.	<i>Théorie générale du moment cinétique</i> . . . . .	651
D.	<i>Application au moment cinétique orbital</i> . . . . .	666

### Compléments du Chapitre VI.

	GUIDE DE LECTURE . . . . .	683
A <sub>VI</sub> .	<i>Les harmoniques sphériques</i> . . . . .	684
B <sub>VI</sub> .	<i>Moment cinétique et rotations</i> . . . . .	697
C <sub>VI</sub> .	<i>Rotation des molécules diatomiques</i> . . . . .	720
D <sub>VI</sub> .	<i>Moment cinétique des états stationnaires d'un oscillateur harmonique à deux dimensions</i> . . . . .	736
E <sub>VI</sub> .	<i>Particule chargée dans un champ magnétique; niveaux de Landau</i>	751
F <sub>VI</sub> .	<i>Exercices</i> . . . . .	775

<b>Chapitre VII</b>	<b>Particule dans un potentiel central. Atome d'hydrogène</b> . . . . .	784
A.	<i>États stationnaires d'une particule dans un potentiel central</i> . .	786
B.	<i>Mouvement du centre de masse et mouvement relatif pour un système de deux particules en interaction</i> . . . . .	795
C.	<i>L'atome d'hydrogène</i> . . . . .	801

**Compléments du Chapitre VII.**

GUIDE DE LECTURE . . . . .	814
A <sub>VII</sub> . <i>Systèmes hydrogénoïdes</i> . . . . .	815
B <sub>VII</sub> . <i>Exemple soluble de potentiel central : l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions</i> . . . . .	824
C <sub>VII</sub> . <i>Courants de probabilité associés aux états stationnaires de l'atome d'hydrogène</i> . . . . .	834
D <sub>VII</sub> . <i>Atome d'hydrogène plongé dans un champ magnétique uniforme. Paramagnétisme et diamagnétisme. Effet Zeeman</i> . . . . .	839
E <sub>VII</sub> . <i>Étude de quelques orbitales atomiques. Orbitales hybrides</i> . . . . .	852
F <sub>VII</sub> . <i>Niveaux de vibration-rotation des molécules diatomiques</i> . . . . .	867
G <sub>VII</sub> . <i>Exercices</i> . . . . .	881
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	882 A
INDEX . . . . .	883

**TOME II**

<b>Chapitre VIII</b> <b>Notions élémentaires sur la théorie quantique de la diffusion par un potentiel</b> . . . . .	891
A. <i>Introduction</i> . . . . .	893
B. <i>États stationnaires de diffusion. Calcul de la section efficace</i> . . . . .	897
C. <i>Diffusion par un potentiel central. Méthode des déphasages</i> . . . . .	912

**Compléments du Chapitre VIII.**

GUIDE DE LECTURE . . . . .	927
A <sub>VIII</sub> . <i>La particule libre : états stationnaires de moment cinétique bien défini</i> . . . . .	928
B <sub>VIII</sub> . <i>Description phénoménologique des collisions avec absorption</i> . . . . .	940
C <sub>VIII</sub> . <i>Exemples simples d'application de la théorie de la diffusion</i> . . . . .	946



**Compléments du Chapitre XI.**

GUIDE DE LECTURE . . . . .	1099
A <sub>XI</sub> . <i>Oscillateur harmonique à une dimension soumis à un potentiel perturbateur en <math>x, x^2, x^3</math></i> . . . . .	1100
B <sub>XI</sub> . <i>Interaction entre les dipôles magnétiques de deux particules de spin 1/2</i> . . . . .	1110
C <sub>XI</sub> . <i>Forces de Van der Waals</i> . . . . .	1120
D <sub>XI</sub> . <i>Effet de volume : influence de l'extension spatiale du noyau sur les niveaux atomiques</i> . . . . .	1131
E <sub>XI</sub> . <i>La méthode des variations</i> . . . . .	1138
F <sub>XI</sub> . <i>Bandes d'énergie des électrons dans les solides : modèle simple</i> . . . . .	1146
G <sub>XI</sub> . <i>Exemple simple de liaison chimique : l'ion <math>H_2^+</math></i> . . . . .	1159
H <sub>XI</sub> . <i>Exercices</i> . . . . .	1190

**Chapitre XII Application de la théorie des perturbations : structure fine et hyperfine de l'atome d'hydrogène . . . . . 1201**

A. <i>Introduction</i> . . . . .	1204
B. <i>Termes supplémentaires dans l'hamiltonien</i> . . . . .	1205
C. <i>Structure fine du niveau <math>n = 2</math></i> . . . . .	1211
D. <i>Structure hyperfine du niveau <math>n = 1</math></i> . . . . .	1219
E. <i>Effet Zeeman de structure hyperfine du niveau fondamental 1s</i> . . . . .	1224

**Compléments du Chapitre XII.**

GUIDE DE LECTURE . . . . .	1238
A <sub>XII</sub> . <i>Hamiltonien hyperfin magnétique</i> . . . . .	1239
B <sub>XII</sub> . <i>Calcul des valeurs moyennes de l'hamiltonien de structure fine dans les états 1s, 2s et 2p</i> . . . . .	1248
C <sub>XII</sub> . <i>Structure hyperfine et effet Zeeman du muonium et du positronium</i> . . . . .	1253
D <sub>XII</sub> . <i>Influence du spin électronique sur l'effet Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène</i> . . . . .	1261
E <sub>XII</sub> . <i>Effet Stark de l'atome d'hydrogène</i> . . . . .	1270

<b>Chapitre XIII</b>	<b>Méthodes d'approximation pour les problèmes dépendant du temps . . . . .</b>	<b>1275</b>
	<i>A. Position du problème . . . . .</i>	<i>1277</i>
	<i>B. Résolution approchée de l'équation de Schrödinger . . . . .</i>	<i>1278</i>
	<i>C. Cas particulier important : perturbation sinusoïdale ou constante</i>	<i>1283</i>

**Compléments du Chapitre XIII.**

	GUIDE DE LECTURE . . . . .	1295
<i>A<sub>XIII</sub></i>	<i>Interaction d'un atome avec une onde électromagnétique . . . . .</i>	<i>1297</i>
<i>B<sub>XIII</sub></i>	<i>Réponses linéaire et non-linéaire d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation sinusoïdale . . . . .</i>	<i>1316</i>
<i>C<sub>XIII</sub></i>	<i>Oscillations d'un système entre deux états discrets sous l'effet d'une perturbation sinusoïdale résonnante . . . . .</i>	<i>1333</i>
<i>D<sub>XIII</sub></i>	<i>Désintégration d'un état discret couplé de manière résonnante à un continuum d'états finals . . . . .</i>	<i>1337</i>
<i>E<sub>XIII</sub></i>	<i>Exercices . . . . .</i>	<i>1350</i>

**Chapitre XIV Systèmes de particules identiques . . . . . 1363**

<i>A.</i>	<i>Position du problème . . . . .</i>	<i>1365</i>
<i>B.</i>	<i>Opérateurs de permutation . . . . .</i>	<i>1371</i>
<i>C.</i>	<i>Le postulat de symétrisation . . . . .</i>	<i>1380</i>
<i>D.</i>	<i>Discussion physique . . . . .</i>	<i>1390</i>





Notions élémentaires  
sur la théorie quantique  
de la diffusion  
par un potentiel

---

---

PLAN DU CHAPITRE VIII

**A. INTRODUCTION**

1. Importance des phénomènes de collision
  2. Diffusion par un potentiel
  3. Définition de la section efficace de diffusion
  4. Organisation de ce chapitre
- 

**B. ÉTATS STATIONNAIRES  
DE DIFFUSION.  
CALCUL DE LA SECTION  
EFFICACE**

1. Définition des états stationnaires de diffusion
    - a. Équation aux valeurs propres de l'hamiltonien
    - b. Forme asymptotique des états stationnaires de diffusion. Amplitude de diffusion
  2. Calcul de la section efficace à partir des courants de probabilité
    - a. Flux de probabilité associé à un état stationnaire de diffusion
    - b. Courant incident et courant diffusé
    - c. Expression de la section efficace
    - d. Interférences entre l'onde plane et l'onde diffusée
  3. Équation intégrale de la diffusion
  4. Approximation de Born
    - a. Solution approchée de l'équation intégrale de la diffusion
    - b. Interprétation des formules
- 

**C. DIFFUSION  
PAR UN POTENTIEL CENTRAL.  
MÉTHODE  
DES DÉPHASAGES**

1. Principe de la méthode des déphasages
  2. États stationnaires d'une particule libre
    - a. États stationnaires d'impulsion bien définie. Ondes planes
    - b. États stationnaires de moment cinétique bien défini. Ondes sphériques libres
    - c. Propriétés physiques des ondes sphériques libres
    - d. Développement d'une onde plane en ondes sphériques libres
  3. Ondes partielles dans le potentiel  $V(r)$ 
    - a. Équation radiale. Déphasages
    - b. Intérêt physique des déphasages
  4. Expression de la section efficace en fonction des déphasages
    - a. Construction de l'état stationnaire de diffusion à partir des ondes partielles
    - b. Calcul de la section efficace
-

## A. INTRODUCTION

### 1. Importance des phénomènes de collision

Un grand nombre d'expériences de physique, notamment en physique des hautes énergies, consistent à diriger un faisceau de particules (1) (obtenu par exemple à l'aide d'un accélérateur) sur une cible constituée de particules (2), et à étudier les collisions qui en résultent : on détecte les différentes particules\* qui composent l'état final du système, c'est-à-dire l'état après la collision (*cf.* fig 1), et on mesure leurs caractéristiques (direction d'émission, énergie, etc...). Le but d'une telle étude est évidemment de déterminer les interactions qui existent entre les diverses particules intervenant dans la collision.

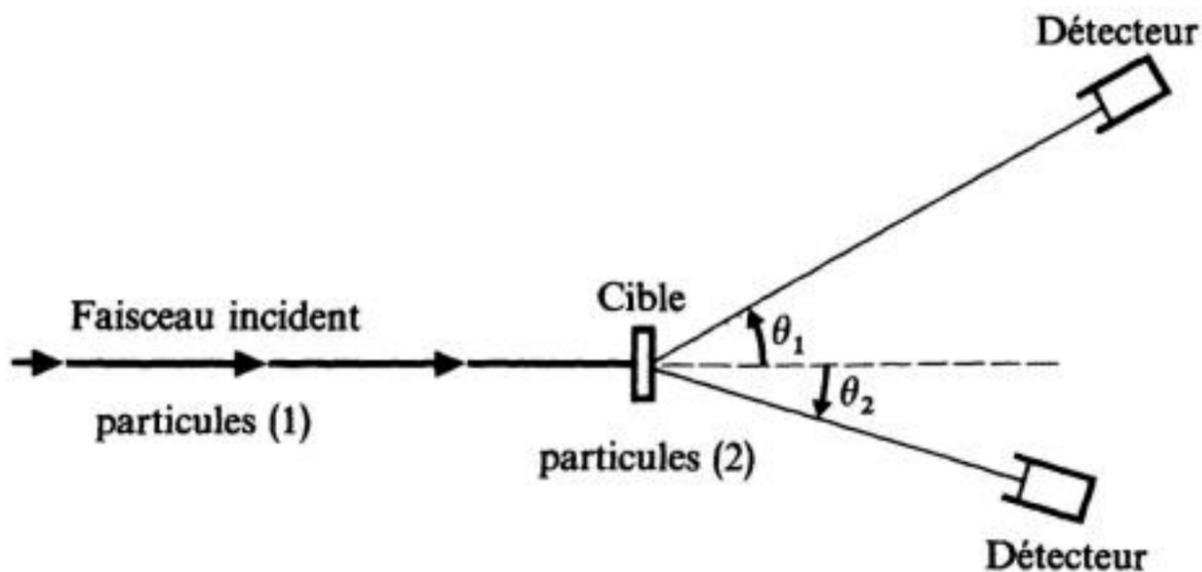


FIGURE 1

Schéma d'une expérience de collision entre les particules (1) d'un faisceau incident et les particules (2) d'une cible. On a représenté sur la figure deux détecteurs mesurant le nombre de particules diffusées dans des directions faisant des angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  avec le faisceau incident.

Les phénomènes observés sont parfois très complexes. Par exemple, si les particules (1) et (2) sont en fait composées de constituants plus fondamentaux (protons et neutrons pour les noyaux), ces derniers peuvent, lors de la collision, se redistribuer entre deux ou plusieurs particules finales composées, différentes des particules initiales ; on parle dans ce cas de « collisions de réarrangement ».

\* En pratique, il n'est pas toujours possible de détecter toutes les particules émises, et on doit souvent se contenter d'informations partielles sur le système final.

De plus, se manifeste à haute énergie la possibilité relativiste de « matérialisation » d'une partie de l'énergie : on assiste alors à la création de nouvelles particules, et l'état final peut en comprendre un grand nombre (d'autant plus grand que l'énergie du faisceau incident est plus élevée). De façon générale, on dit que les collisions donnent lieu à des *réactions*, que l'on note le plus souvent comme en chimie :



Parmi toutes les réactions possibles\* dans des conditions données, on désigne sous le nom de *diffusions* celles dans lesquelles l'état final est constitué des mêmes particules (1) et (2) que l'état initial. De plus, une diffusion sera dite élastique si l'état interne d'aucune des particules ne change lors de la collision.

## 2. Diffusion par un potentiel

Nous nous limiterons dans ce chapitre à l'étude de la diffusion élastique des particules incidentes (1) par les particules (2) de la cible. Si les lois de la mécanique classique étaient applicables, il s'agirait de déterminer la déviation que subissent les trajectoires des particules incidentes sous l'effet des forces exercées par les particules (2). Il n'est bien sûr pas question, pour des processus qui se produisent à l'échelle atomique ou nucléaire, de traiter le problème par la mécanique classique : il faut étudier l'évolution de la fonction d'onde associée aux particules incidentes sous l'influence des interactions avec les particules de la cible [d'où l'expression de « diffusion » des particules (1) par les particules (2)]. Encore n'aborderons-nous pas cette étude dans toute sa généralité ; nous introduirons les hypothèses simplificatrices suivantes :

(i) Les particules (1) et (2) seront supposées sans spin. Ceci simplifie notablement la théorie, mais ne signifie pas que le spin des particules est sans importance dans les phénomènes de diffusion.

(ii) Nous ne tiendrons pas compte de la structure interne que présentent dans certains cas les particules (1) et (2). Les raisonnements qui suivent ne s'appliquent donc pas aux diffusions dites « inélastiques », pour lesquelles [l'état final étant toujours constitué des particules (1) et (2)] une fraction de l'énergie cinétique de (1) a été absorbée par les degrés de liberté internes de (1) et (2) (*cf.* par exemple l'expérience de Franck et Hertz); nous nous limiterons au cas des *diffusions élastiques*, qui n'affectent pas la structure interne éventuelle des particules.

(iii) Nous admettrons que la cible est suffisamment mince pour que l'on puisse négliger les processus de diffusion multiple, c'est-à-dire les processus au cours desquels une particule incidente déterminée subit plusieurs diffusions successives avant de sortir de la cible.

\* Les processus étudiés se produisant au niveau quantique, il n'est pas possible en général de prévoir avec certitude quel état final va résulter d'une collision donnée ; on cherche seulement à prédire les probabilités des divers états possibles.

(iv) Nous négligerons toute cohérence entre les ondes diffusées par les différentes particules constituant la cible. Ceci est justifié lorsque l'extension des paquets d'ondes associés aux particules (1) est petite devant la distance moyenne entre particules (2). Nous nous intéressons donc uniquement au processus élémentaire de diffusion d'une particule (1) du faisceau par une particule (2) de la cible. Ceci exclut un certain nombre de phénomènes pourtant très intéressants, comme par exemple la diffusion cohérente par un cristal (diffraction de Bragg) ou celle de neutrons lents par les phonons d'un solide, qui fournissent de précieux renseignements sur la structure et la dynamique des réseaux cristallins. Dans le cas où l'on peut négliger ces effets de cohérence, le flux de particules détectées est simplement la somme des flux diffusés par chacune des  $\mathcal{N}$  particules de la cible, c'est-à-dire  $\mathcal{N}$  fois le flux diffusé par l'une quelconque d'entre elles (les dimensions de la cible étant très petites devant sa distance au détecteur, la position de la particule diffusante à l'intérieur de la cible est sans importance).

(v) Nous supposons que les interactions entre particules (1) et (2) peuvent être décrites par une énergie potentielle  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  ne dépendant que de la position relative  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  des deux particules. D'après le § B du chapitre VII, nous sommes alors ramenés, dans le référentiel du centre de masse\* des deux particules (1) et (2), à l'étude de *la diffusion par le potentiel  $V(\mathbf{r})$  d'une particule unique*, la « particule relative », dont la masse  $\mu$  est reliée aux masses  $m_1$  et  $m_2$  de (1) et (2) par la formule :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{A-2})$$

### 3. Définition de la section efficace de diffusion

Soit  $Oz$  la direction le long de laquelle arrivent les particules incidentes de masse  $\mu$  (fig. 2). Le potentiel  $V(\mathbf{r})$  est localisé autour de l'origine  $O$  des coordonnées [qui est en fait le centre de masse des deux particules réelles (1) et (2)]. Nous noterons  $F_i$  le flux de particules dans le faisceau incident, c'est-à-dire le nombre de particules traversant par unité de temps une surface unité perpendiculaire à  $Oz$  qui serait placée dans la région des  $z$  très grands négatifs (le flux  $F_i$  est supposé suffisamment faible pour que les interactions entre les différentes particules du faisceau incident soient complètement négligeables).

On dispose, loin de la région où règne le potentiel et dans la direction repérée par les angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$ , un détecteur dont l'ouverture est vue de  $O$  sous l'angle solide  $d\Omega$  (le détecteur est situé à une distance de  $O$  grande devant les dimensions linéaires de la zone d'action du potentiel); on compte ainsi le nombre  $dn$  de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction  $(\theta, \varphi)$ .

\* Pour interpréter les résultats obtenus dans des expériences de diffusion, il faut bien entendu revenir au référentiel lié au laboratoire. Le passage d'un référentiel à l'autre est un problème simple de cinématique que nous n'aborderons pas ici. Voir par exemple Messiah (1.17), Vol. I, chap X, § 7.

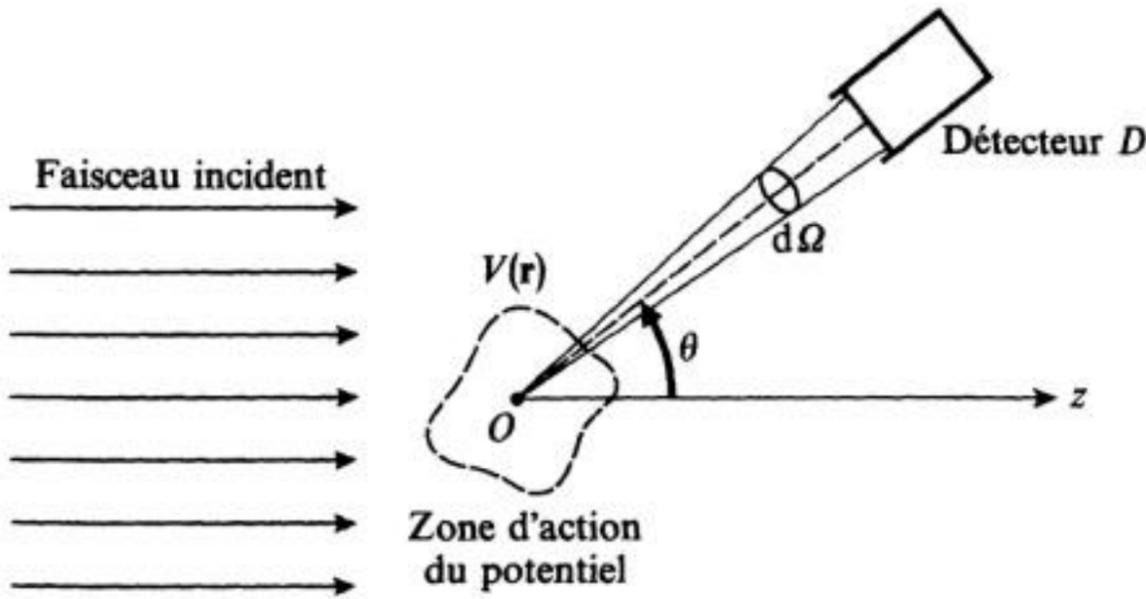


FIGURE 2

Le faisceau incident, dont le flux de particules est  $F_i$ , est parallèle à l'axe  $Oz$ ; il est supposé beaucoup plus large que la zone d'action du potentiel  $V(r)$ , centrée en  $O$ . Loin de cette zone d'action, on dispose un détecteur  $D$  mesurant le nombre  $dn$  de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide  $d\Omega$ , centré autour de la direction d'angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$ . Le nombre  $dn$  est proportionnel à  $F_i$  et à  $d\Omega$ ; le coefficient de proportionnalité  $\sigma(\theta, \varphi)$  est par définition la « section efficace » de diffusion dans la direction  $(\theta, \varphi)$ .

$dn$  est évidemment proportionnel à  $d\Omega$  et au flux incident  $F_i$ ; nous désignerons par  $\sigma(\theta, \varphi)$  le coefficient de proportionnalité entre  $dn$  et  $F_i d\Omega$  :

$$\boxed{dn = F_i \sigma(\theta, \varphi) d\Omega} \tag{A-3}$$

Les dimensions de  $dn$  et  $F_i$  étant respectivement  $T^{-1}$  et  $(L^2T)^{-1}$ ,  $\sigma(\theta, \varphi)$  est homogène à une surface;  $\sigma(\theta, \varphi)$  est appelé *section efficace différentielle de diffusion* dans la direction  $(\theta, \varphi)$ . On mesure fréquemment les sections efficaces en barns ou en sous-multiples du barn :

$$1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2 \tag{A-4}$$

On peut interpréter la définition (A-3) de la façon suivante : le nombre de particules arrivant par unité de temps au détecteur est égal au nombre de particules qui traverseraient par unité de temps une surface  $\sigma(\theta, \varphi) d\Omega$  disposée normalement à  $Oz$  dans le faisceau incident.

On définit également la *section efficace totale de diffusion*  $\sigma$  par la formule :

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \tag{A-5}$$

REMARQUES :

- (i) La définition (A-3), où  $dn$  est proportionnel à  $d\Omega$ , implique que seules sont prises en compte les particules diffusées, dont le flux tombant sur un détecteur  $D$  donné [de surface fixée et placé dans la direction  $(\theta, \varphi)$ ] est inversement proportionnel au carré de la distance entre  $D$  et  $O$  (cette propriété

est caractéristique d'un flux diffusé). En pratique, le faisceau incident est limité latéralement [sa largeur restant toutefois très grande devant l'extension de la zone d'action de  $V(\mathbf{r})$ ], et le détecteur est placé hors de son trajet, de façon à ne recevoir que les particules diffusées. Bien sûr, un tel montage ne permet pas de mesurer la section efficace dans la direction  $\theta = 0$  (direction avant), qui ne peut être obtenue que par extrapolation à partir des valeurs de  $\sigma(\theta, \varphi)$  pour  $\theta$  petit.

- (ii) La notion de section efficace n'est pas limitée au cas des diffusions élastiques : on définit de manière analogue des sections efficaces de réaction.

#### 4. Organisation de ce chapitre

Le § B est consacré à l'étude succincte de la diffusion par un potentiel  $V(\mathbf{r})$  quelconque (décroissant cependant plus vite que  $1/r$  à l'infini) : nous introduisons tout d'abord, dans le § B-1, les notions fondamentales d'état stationnaire de diffusion et d'amplitude de diffusion; puis nous montrons (§ B-2) comment la connaissance du comportement asymptotique des fonctions d'onde associées aux états stationnaires de diffusion permet d'obtenir les sections efficaces de diffusion; nous discutons ensuite de manière plus précise, au § B-3, l'existence de ces états stationnaires de diffusion à partir de l'équation intégrale de la diffusion; enfin (§ B-4) une résolution approchée de cette équation, valable pour des potentiels faibles, conduit à l'approximation de Born, dans laquelle la section efficace est très simplement reliée à la transformée de Fourier du potentiel.

Lorsque le potentiel  $V(r)$  est central, les méthodes générales décrites au § B restent bien sûr applicables, mais on leur préfère le plus souvent la méthode des déphasages, qui est exposée au § C. Cette méthode est basée (§ C-1) sur la comparaison entre les états stationnaires de moment cinétique bien défini dans le potentiel  $V(r)$  (que nous appellerons « ondes partielles ») et leurs analogues en l'absence de potentiel (« ondes sphériques libres »). Aussi commençons-nous par étudier, au § C-2, les propriétés essentielles des états stationnaires d'une particule libre, et plus particulièrement celles des ondes sphériques libres; ensuite (§ C-3), nous montrons que la différence entre une onde partielle dans le potentiel  $V(r)$  et l'onde sphérique libre de même moment cinétique  $l$  est caractérisée par un « déphasage »  $\delta_l$ ; il suffit alors de savoir comment les états stationnaires de diffusion peuvent être construits à partir des ondes partielles pour obtenir l'expression des sections efficaces en fonction des déphasages (§ C-4).

## B. ÉTATS STATIONNAIRES DE DIFFUSION. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE

Pour décrire quantiquement le processus de diffusion d'une particule incidente donnée par le potentiel  $V(\mathbf{r})$ , il faut étudier le comportement au cours du temps du paquet d'ondes représentant l'état de la particule. Les caractéristiques de ce paquet d'ondes sont supposées connues pour les temps  $t$  grands et négatifs, où la particule se trouve dans la région négative lointaine de l'axe  $Oz$  et n'a pas encore été affectée

par le potentiel  $V(\mathbf{r})$ . On sait que l'évolution ultérieure du paquet d'ondes s'obtient immédiatement si on l'exprime comme une superposition d'états stationnaires. C'est pourquoi nous allons étudier tout d'abord l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$H = H_0 + V(\mathbf{r}) \tag{B-1}$$

où :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} \tag{B-2}$$

décrit l'énergie cinétique de la particule.

En fait, pour simplifier les calculs, nous allons raisonner directement sur les états stationnaires et non sur des paquets d'ondes. Nous avons déjà utilisé ce procédé au chapitre I, dans l'étude des potentiels « carrés » à une dimension (§ D-2 et complément H<sub>1</sub>); il consiste à considérer un état stationnaire comme représentant un fluide de probabilité en régime d'écoulement permanent, et à étudier la structure des courants de probabilité correspondants. Bien entendu, ces raisonnements simplifiés ne sont pas rigoureux : il resterait à montrer qu'ils conduisent aux mêmes résultats que l'approche correcte du problème, basée sur des paquets d'ondes; nous admettrons ce point, ce qui nous permettra de développer plus facilement certaines idées générales, en évitant de les noyer dans des calculs compliqués\*.

## 1. Définition des états stationnaires de diffusion

### a. ÉQUATION AUX VALEURS PROPRES DE L'HAMILTONIEN

L'équation de Schrödinger décrivant l'évolution de la particule dans le potentiel  $V(\mathbf{r})$  admet des solutions d'énergie  $E$  bien définie (états stationnaires) :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} \tag{B-3}$$

où  $\varphi(\mathbf{r})$  est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \tag{B-4}$$

Nous allons supposer que le potentiel  $V(\mathbf{r})$  décroît à l'infini plus vite que  $1/r$ . Remarquons que cette hypothèse exclut le potentiel coulombien; celui-ci nécessite un traitement particulier, que nous n'aborderons pas ici.

\* La démonstration a été faite dans le complément J<sub>1</sub>, pour un problème particulier à une dimension; nous avons alors vérifié qu'on obtient les mêmes résultats en calculant le courant de probabilité associé à un état stationnaire de diffusion, ou en étudiant l'évolution d'un paquet d'ondes décrivant une particule qui subit une collision.

Nous ne nous intéressons qu'aux solutions de (B-4) associées à une énergie  $E$  positive;  $E$  est égale à l'énergie cinétique de la particule incidente avant qu'elle n'ait abordé la zone d'action du potentiel. Nous poserons :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \tag{B-5}$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(\mathbf{r}) \tag{B-6}$$

de sorte que (B-4) s'écrit :

$$[\Delta + k^2 - U(\mathbf{r})]\varphi(\mathbf{r}) = 0 \tag{B-7}$$

Pour chaque valeur de  $k$  (c'est-à-dire de l'énergie  $E$ ), l'équation (B-7) admet une infinité de solutions (les valeurs propres positives de l'hamiltonien  $H$  sont infiniment dégénérées). Comme dans les problèmes de potentiels « carrés » à une dimension (cf. chap. I, § D-2, et complément H<sub>1</sub>), il nous faut choisir, parmi ces solutions, celle qui correspond au problème physique étudié (par exemple, quand nous voulions déterminer la probabilité pour qu'une particule d'énergie donnée franchisse une barrière de potentiel à une dimension, nous choisissons l'état stationnaire comportant seulement une onde transmise dans la région située après la barrière). Ici, ce choix s'avère plus compliqué, car la particule évolue dans l'espace à trois dimensions et le potentiel  $V(\mathbf{r})$  a une forme a priori quelconque. Nous allons donc préciser, en utilisant de manière intuitive les propriétés des paquets d'ondes, les conditions qu'il faut imposer aux solutions de l'équation (B-7) pour qu'elles puissent être utilisées dans la description d'un processus de diffusion. Nous appellerons *états stationnaires de diffusion* les états propres de l'hamiltonien vérifiant ces conditions, et nous noterons  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  les fonctions d'onde associées.

**b. FORME ASYMPTOTIQUE DES ÉTATS STATIONNAIRES DE DIFFUSION.  
AMPLITUDE DE DIFFUSION**

Pour  $t$  grand négatif, la particule considérée est libre [ $V(\mathbf{r})$  est pratiquement nul si l'on se place suffisamment loin du point  $O$ ], et son état est représenté par un paquet d'ondes planes; par conséquent, la fonction d'onde stationnaire que nous cherchons doit comporter un terme en  $e^{ikz}$ ,  $k$  étant la constante qui figure dans l'équation (B-7). Lorsque le paquet d'ondes aborde la région où règne le potentiel  $V(\mathbf{r})$ , sa structure est profondément modifiée et son évolution compliquée. Cependant, pour  $t$  grand positif, il est sorti de cette région et présente à nouveau une forme simple : il s'est alors scindé en un paquet d'ondes transmises poursuivant leur propagation le long de  $Oz$  dans le sens positif (donc en  $e^{ikz}$ ) et un paquet d'ondes diffusées. Par conséquent, la fonction d'onde  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  représentant l'état stationnaire de diffusion associé à une énergie  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$  donnée doit s'obtenir en superposant l'onde plane  $e^{ikz}$  et une onde diffusée (nous laissons de côté le problème de la normalisation).

La structure de l'onde diffusée dépend évidemment du potentiel  $V(\mathbf{r})$ . Toutefois, sa forme asymptotique (valable loin de la région d'action du potentiel)

est simple; en raisonnant par analogie avec l'optique ondulatoire, on comprend que l'onde diffusée doit présenter, pour  $r$  grand, les caractéristiques suivantes :

(i) Dans une direction donnée  $(\theta, \varphi)$ , sa dépendance radiale doit être en  $e^{ikr}/r$ . En effet, c'est une onde divergente (ou « sortante ») de même énergie que l'onde incidente. Le facteur  $1/r$  provient des trois dimensions de l'espace :  $(\Delta + k^2) e^{ikr}$  n'est pas nul, alors que :

$$(\Delta + k^2) \frac{e^{ikr}}{r} = 0 \quad \text{pour } r \geq r_0 \text{ positif quelconque} \quad (\text{B-8})$$

(en optique, le facteur  $1/r$  assure que le flux total d'énergie à travers une sphère de rayon  $r$  est indépendant de  $r$  pour  $r$  grand; en mécanique quantique, c'est le flux de probabilité à travers cette sphère qui ne dépend pas de  $r$ ).

(ii) La diffusion n'étant en général pas isotrope, l'amplitude de l'onde sortante dépend de la direction  $(\theta, \varphi)$  que l'on considère.

Finalement, l'état stationnaire de diffusion  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  est par définition la solution de l'équation (B-7) dont le comportement asymptotique est de la forme :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{B-9})$$

Dans cette expression, seule la fonction  $f_k(\theta, \varphi)$ , que l'on appelle *l'amplitude de diffusion*, dépend du potentiel  $V(\mathbf{r})$ . On peut montrer (cf. § B-3) que l'équation (B-7) admet effectivement, pour chaque valeur de  $k$ , une solution et une seule qui vérifie la condition (B-9).

REMARQUES :

(i) Nous avons déjà signalé que, pour obtenir simplement l'évolution dans le temps du paquet d'ondes représentant l'état de la particule incidente, il faut le développer, non pas sur la base des ondes planes, mais sur celle des états propres de l'hamiltonien total  $H$ . Considérons donc une fonction d'onde de la forme\* :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dk g(k) v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) e^{-iE_k t / \hbar} \quad (\text{B-10})$$

où :

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (\text{B-11})$$

et où la fonction  $g(k)$ , que nous prendrons réelle pour simplifier, présente un pic prononcé en  $k = k_0$  et s'annule pratiquement en dehors de ce pic;  $\psi(\mathbf{r}, t)$  est solution de l'équation de Schrödinger, et peut donc décrire correctement l'évolution dans le temps de la particule. Reste à nous assurer que

\* En réalité, il faudrait aussi superposer des ondes planes correspondant à des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  de directions légèrement différentes, car le paquet d'ondes incident est limité dans les directions perpendiculaires à  $Oz$ . Nous ne nous intéressons ici pour simplifier qu'à la dispersion en énergie (qui se traduit alors par une limitation de l'extension du paquet d'ondes le long de  $Oz$ ).

cette fonction vérifie bien les conditions aux limites imposées par le problème physique particulier que nous étudions. Asymptotiquement, elle se présente d'après (B-9) comme la somme d'un paquet d'ondes planes et d'un paquet d'ondes diffusées :

$$\psi(\mathbf{r}, t) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \int_0^\infty dk g(k) e^{ikz} e^{-iE_k t/\hbar} + \int_0^\infty dk g(k) f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} e^{-iE_k t/\hbar} \quad (\text{B-12})$$

La position du maximum de chacun de ces paquets peut être obtenue par la condition de phase stationnaire (cf. chap. I, § C-2). Un calcul simple donne ainsi pour le paquet d'ondes planes :

$$z_M(t) = v_G t \quad (\text{B-13})$$

avec :

$$v_G = \frac{\hbar k_0}{\mu} \quad (\text{B-14})$$

Quant au paquet diffusé, son maximum dans la direction  $(\theta, \varphi)$  se trouve à la distance du point  $O$  donnée par :

$$r_M(\theta, \varphi; t) = -\alpha'_k(\theta, \varphi) + v_G t \quad (\text{B-15})$$

où  $\alpha'_k(\theta, \varphi)$  est la dérivée par rapport à  $k$  de l'argument de l'amplitude de diffusion  $f_k(\theta, \varphi)$ . Notons que les formules (B-13) et (B-15) ne sont valables que dans la région asymptotique, c'est-à-dire pour  $|t|$  grand.

Pour  $t$  grand et négatif, il n'y a pas de paquet diffusé; en effet, d'après (B-15), les ondes qui le composent interfèrent constructivement pour des valeurs de  $r$  négatives, et donc situées en dehors du domaine de variation accessible à  $r$ . Seul existe alors le paquet d'ondes planes qui, d'après (B-13), se dirige vers la région d'interaction à la vitesse de groupe  $v_G$ . Pour  $t$  grand positif, les deux paquets sont effectivement présents; le premier s'éloigne le long de la partie positive de l'axe  $Oz$ , prolongeant le paquet incident; le second diverge dans toutes les directions de l'espace. La condition asymptotique (B-9) permet donc bien de décrire le processus de diffusion.

- (ii) L'extension spatiale  $\Delta z$  du paquet d'ondes (B-10) est reliée à la dispersion en impulsion  $\hbar \Delta k$  par la relation :

$$\Delta z \simeq \frac{1}{\Delta k} \quad (\text{B-16})$$

Nous supposons  $\Delta k$  suffisamment petit pour que  $\Delta z$  soit grand devant les dimensions linéaires de la zone d'action du potentiel. Dans ces conditions, le paquet d'ondes se dirigeant à la vitesse  $v_G$  vers le point  $O$  (fig. 3) mettra un temps :

$$\Delta T \simeq \frac{\Delta z}{v_G} \simeq \frac{1}{v_G \Delta k} \quad (\text{B-17})$$

à traverser cette zone. Fixons l'origine des temps à l'instant où le centre du paquet d'ondes incident atteint le point  $O$ . Il n'existe d'ondes diffusées que pour  $t \gtrsim -\Delta T/2$ , après que le front avant du paquet d'ondes incident ait abordé la zone d'action du potentiel; pour  $t = 0$ , la partie la plus éloignée du paquet d'ondes diffusé est à une distance de l'ordre de  $\Delta z/2$  du point  $O$ .

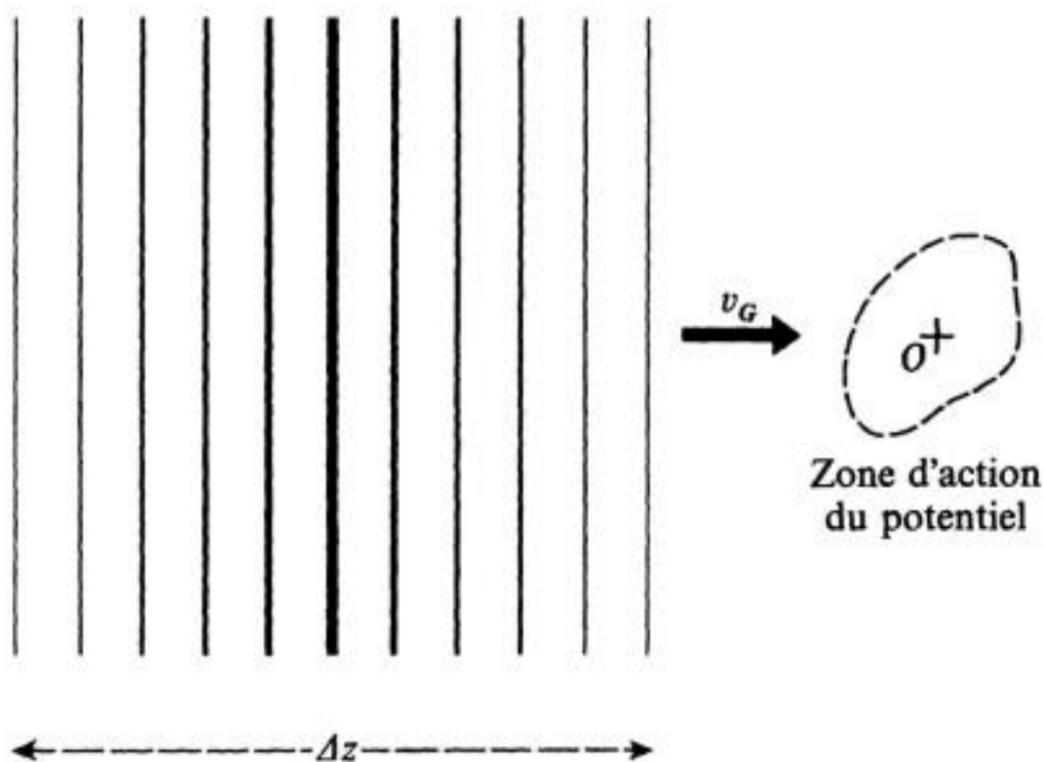


FIGURE 3

Le paquet d'ondes incident, de longueur  $\Delta z$ , se dirige à la vitesse  $v_G$  vers le potentiel  $V(\mathbf{r})$ ; il interagit avec le potentiel pendant un temps de l'ordre de  $\Delta T = \Delta z/v_G$  (la dimension de la zone d'action du potentiel est supposée négligeable devant  $\Delta z$ ).

Considérons maintenant un problème a priori différent, dans lequel on aurait un potentiel dépendant du temps, obtenu en multipliant  $V(\mathbf{r})$  par une fonction  $f(t)$  qui croît lentement de 0 à 1 entre  $t = -\Delta T/2$  et  $t = 0$ ; pour  $t$  très inférieur à  $-\Delta T/2$ , le potentiel est nul, et nous supposons que l'état de la particule est représenté par une onde plane (remplissant tout l'espace). Cette onde plane ne commence à être modifiée que pour  $t \simeq -\Delta T/2$  et, à l'instant  $t = 0$ , l'allure des ondes diffusées est semblable à celle du cas précédent.

On conçoit donc qu'il y ait une certaine analogie entre les deux problèmes différents que nous venons de décrire : d'une part, diffusion par un potentiel constant d'un paquet d'ondes incident dont l'amplitude au point  $O$  croît régulièrement entre les instants  $-\Delta T/2$  et zéro; d'autre part, diffusion d'une onde plane d'amplitude constante par un potentiel que l'on « branche » lentement sur le même intervalle de temps  $[-\Delta T/2, 0]$ .

Si  $\Delta k \rightarrow 0$ , le paquet d'ondes (B-10) tend vers un état stationnaire de diffusion [ $g(k)$  tend vers  $\delta(k - k_0)$ ]; par ailleurs, d'après (B-17),  $\Delta T$  devient infini et le branchement du potentiel associé à la fonction  $f(t)$  devient infiniment lent (on l'appelle souvent pour cette raison « branchement adiabatique »). La discussion précédente, bien que très qualitative, permet ainsi de se représenter un état stationnaire de diffusion comme résultant du branchement adiabatique du potentiel diffuseur sur une onde plane libre. On peut préciser cette interprétation en étudiant de façon plus détaillée l'évolution de l'onde plane initiale dans le potentiel  $f(t) V(\mathbf{r})$ .

**2. Calcul de la section efficace  
à partir des courants de probabilité**

**a. FLUIDE DE PROBABILITÉ  
ASSOCIÉ A UN ÉTAT STATIONNAIRE DE DIFFUSION**

Pour évaluer la section efficace de diffusion, il faudrait en toute rigueur étudier la diffusion d'un paquet d'ondes incident par le potentiel  $V(\mathbf{r})$ . Toutefois, on peut obtenir beaucoup plus simplement le résultat en raisonnant sur les états stationnaires de diffusion; on considère un tel état comme décrivant un *fluide de probabilité en régime d'écoulement permanent*, et l'on calcule la section efficace à partir du courant incident et du courant diffusé. Cette méthode est, comme nous l'avons déjà signalé, analogue à celle que nous avons utilisée dans les problèmes de barrières « carrées » à une dimension : dans ces problèmes, le rapport entre le courant réfléchi (ou transmis) et le courant incident donne directement le coefficient de réflexion (ou de transmission).

Nous allons donc calculer les contributions de l'onde incidente et de l'onde diffusée au courant de probabilité dans un état stationnaire de diffusion. Rappelons l'expression du courant  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  associé à une fonction d'onde  $\varphi(\mathbf{r})$  :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu} \operatorname{Re} \left[ \varphi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \varphi(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{B-18})$$

**b. COURANT INCIDENT ET COURANT DIFFUSÉ**

Le courant incident  $\mathbf{J}_i$  s'obtient en remplaçant, dans (B-18),  $\varphi(\mathbf{r})$  par l'onde plane  $e^{ikz}$ ;  $\mathbf{J}_i$  est donc dirigé suivant l'axe  $Oz$ , dans le sens positif, et son module vaut :

$$|\mathbf{J}_i| = \frac{\hbar k}{\mu} \quad (\text{B-19})$$

L'onde diffusée étant exprimée dans la formule (B-9) en coordonnées sphériques, nous allons calculer les composantes du courant diffusé  $\mathbf{J}_d$  sur les axes locaux définis par ce système de coordonnées. Rappelons que les composantes correspondantes de l'opérateur  $\nabla$  sont :

$$\begin{aligned} (\nabla)_r &= \frac{\partial}{\partial r} \\ (\nabla)_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ (\nabla)_\varphi &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (\text{B-20})$$

En prenant pour  $\varphi(\mathbf{r})$ , dans la formule (B-18), la fonction  $f_k(\theta, \varphi)e^{ikr}/r$ , on obtient facilement le courant diffusé dans la région asymptotique :

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{J}_d)_r &= \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \\
 (\mathbf{J}_d)_\theta &= \frac{\hbar}{\mu} \frac{1}{r^3} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{i} f_k^*(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} f_k(\theta, \varphi) \right] \\
 (\mathbf{J}_d)_\varphi &= \frac{\hbar}{\mu} \frac{1}{r^3 \sin \theta} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{i} f_k^*(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} f_k(\theta, \varphi) \right]
 \end{aligned} \tag{B-21}$$

Comme  $r$  est grand,  $(\mathbf{J}_d)_\theta$  et  $(\mathbf{J}_d)_\varphi$  sont négligeables devant  $(\mathbf{J}_d)_r$ , et le courant diffusé est pratiquement radial.

### c. EXPRESSION DE LA SECTION EFFICACE

Le faisceau incident est composé de particules indépendantes, que nous supposons toutes préparées de la même façon; envoyer un grand nombre de ces particules revient à effectuer un grand nombre de fois la même expérience sur une particule dont l'état est à chaque fois le même. Si cet état est  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ , on conçoit que le flux incident  $F_i$ , c'est-à-dire le nombre de particules du faisceau incident qui franchissent par unité de temps une surface unité perpendiculaire à  $Oz$ , soit proportionnel au flux du vecteur  $\mathbf{J}_i$  à travers cette surface, c'est-à-dire d'après (B-19) :

$$F_i = C |\mathbf{J}_i| = C \frac{\hbar k}{\mu} \tag{B-22}$$

Le nombre  $dn$  de particules qui frappent par unité de temps l'ouverture utile du détecteur (fig. 2) est, de la même façon, proportionnel au flux du vecteur  $\mathbf{J}_d$  à travers la surface  $dS$  limitant cette ouverture [la constante de proportionnalité  $C$  étant la même qu'en (B-22)] :

$$\begin{aligned}
 dn &= C \mathbf{J}_d \cdot d\mathbf{S} = C (\mathbf{J}_d)_r r^2 d\Omega \\
 &= C \frac{\hbar k}{\mu} |f_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega
 \end{aligned} \tag{B-23}$$

On voit que  $dn$  est indépendant de  $r$  pourvu que  $r$  soit suffisamment grand.

Si l'on reporte les formules (B-22) et (B-23) dans la définition (A-3) de la section efficace différentielle  $\sigma(\theta, \varphi)$ , on obtient :

$$\boxed{\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2} \tag{B-24}$$

La section efficace différentielle est donc simplement donnée par le carré du module de l'amplitude de diffusion.

### d. INTERFÉRENCES ENTRE L'ONDE PLANE ET L'ONDE DIFFUSÉE

Dans les paragraphes précédents, nous avons négligé une contribution au courant associé à  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  dans la région asymptotique : celle qui provient de l'interférence entre l'onde plane  $e^{ikz}$  et l'onde diffusée, et qui s'obtient en remplaçant dans (B-18)  $\varphi^*(\mathbf{r})$  par  $e^{-ikz}$  et  $\varphi(\mathbf{r})$  par  $f_k(\theta, \varphi) e^{ikr}/r$ , et vice versa.

On peut se convaincre cependant que ces termes d'interférence n'interviennent pas lorsqu'on s'intéresse à la diffusion dans une direction autre que la direction avant ( $\theta = 0$ ). Reprenons pour cela la description de la collision en termes de paquets d'ondes (fig. 4), et tenons compte du fait qu'en pratique, le paquet d'ondes a toujours une extension latérale finie. Initialement, le paquet d'ondes incident se dirige vers la zone d'action de  $V(\mathbf{r})$  (fig. 4-a). Après la collision (fig. 4-b), on se trouve en présence d'un paquet d'ondes planes provenant simplement de la propagation du paquet d'ondes incident (comme si le potentiel diffuseur était nul) et d'un paquet d'ondes diffusées s'éloignant du point  $O$  dans toutes les directions. L'onde transmise résulte donc de l'interférence des deux types d'ondes, planes et sphériques. En général cependant, on place le détecteur  $D$  hors du faisceau, de façon qu'il ne soit pas frappé par les particules transmises ; on n'observe alors que le paquet d'ondes diffusées et il n'est pas nécessaire de tenir compte des termes d'interférence que nous venons de mentionner.

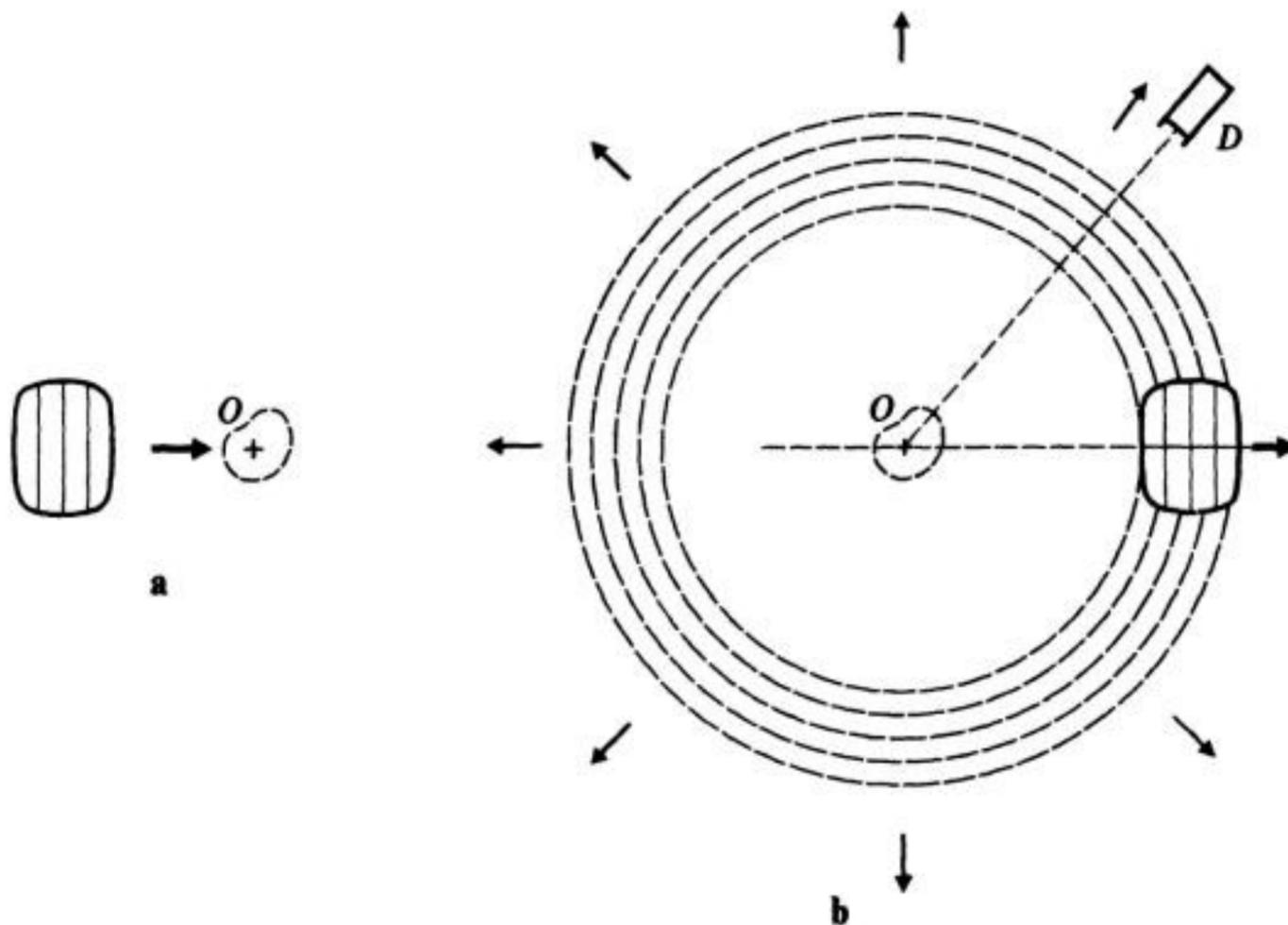


FIGURE 4

Avant la collision (fig. a), le paquet d'ondes incident se dirige vers la zone d'action du potentiel. Après la collision (fig. b), on se trouve en présence d'un paquet d'ondes planes et d'un paquet d'ondes sphériques diffusées par le potentiel (traits tiretés sur la figure). Ces ondes interfèrent dans la direction avant de façon destructive (conservation de la probabilité totale); le détecteur  $D$  est placé dans une direction latérale, et n'est sensible qu'aux ondes diffusées.

Il ressort cependant de la figure 4-b que l'interférence entre le paquet d'ondes planes et le paquet d'ondes diffusées ne peut être négligée dans la direction avant, où ils occupent une même région de l'espace. Le paquet d'ondes transmis résulte de cette interférence. D'autre part, il doit avoir une amplitude plus faible que le paquet incident, puisqu'il y a conservation de la probabilité totale, c'est-à-dire conservation du nombre de particules : les particules diffusées dans toutes les directions de l'espace autres que la direction avant quittent le fais-

ceau, dont l'intensité est ainsi atténuée après traversée de la cible. C'est donc l'interférence destructive entre le paquet d'ondes planes et le paquet d'ondes diffusées vers l'avant qui assure la conservation globale du nombre total de particules.

### 3. Équation intégrale de la diffusion

Nous nous proposons d'indiquer maintenant, de façon plus précise qu'au § B-1-b, comment on peut démontrer l'existence de fonctions d'onde stationnaires ayant un comportement asymptotique de la forme (B-9). Nous allons pour cela écrire l'équation intégrale de la diffusion, dont les solutions sont précisément les fonctions d'onde des états stationnaires de diffusion.

Reprenons l'équation aux valeurs propres de  $H$  [formule (B-7)] et mettons-la sous la forme :

$$(\Delta + k^2) \varphi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{B-25})$$

Supposons (nous verrons plus loin que c'est effectivement le cas) que l'on connaisse une fonction  $G(\mathbf{r})$  telle que :

$$(\Delta + k^2) G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{B-26})$$

[ $G(\mathbf{r})$  est appelée « fonction de Green » de l'opérateur  $\Delta + k^2$ ]. Alors, toute fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  qui vérifie :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) + \int d^3r' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \quad (\text{B-27})$$

où  $\varphi_0(\mathbf{r})$  est solution de l'équation libre :

$$(\Delta + k^2) \varphi_0(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{B-28})$$

satisfait à l'équation différentielle (B-25). En effet, appliquons l'opérateur  $\Delta + k^2$  aux deux membres de (B-27); compte tenu de (B-28), nous obtenons :

$$(\Delta + k^2) \varphi(\mathbf{r}) = (\Delta + k^2) \int d^3r' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \quad (\text{B-29})$$

Admettons qu'on puisse faire passer l'opérateur dans l'intégrale. Il agira alors seulement sur la variable  $\mathbf{r}$  et donnera d'après (B-26):

$$\begin{aligned} (\Delta + k^2) \varphi(\mathbf{r}) &= \int d^3r' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \\ &= U(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{B-30})$$

Inversement, on peut montrer que toute solution de (B-25) vérifie (B-27)\*. On peut donc remplacer l'équation différentielle (B-25) par l'équation intégrale (B-27).

\* On le comprend intuitivement si l'on considère  $U(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$  comme un second membre d'équation différentielle : la solution générale de (B-25) s'obtient alors en ajoutant à la solution générale de l'équation sans second membre une solution particulière de l'équation complète [deuxième terme de (B-27)].

Nous allons voir qu'il est souvent plus facile de raisonner sur l'équation intégrale. Son principal avantage vient de ce que, en choisissant  $\varphi_0(\mathbf{r})$  et  $G(\mathbf{r})$  de façon adéquate, on peut incorporer dans l'équation le comportement asymptotique désiré : ainsi, une seule équation intégrale, dite *équation intégrale de la diffusion*, devient l'équivalent de l'équation différentielle (B-25) et de la condition asymptotique (B-9).

Considérons tout d'abord l'équation (B-26). Elle implique que  $(\Delta + k^2)G(\mathbf{r})$  doit être identiquement nul dans toute région excluant l'origine [ce qui, d'après (B-8), est le cas de  $e^{ikr}/r$ ]; de plus, d'après la formule (61) de l'appendice II,  $G(\mathbf{r})$  doit se comporter, pour  $r$  tendant vers zéro, comme  $-1/4\pi r$ . Effectivement, il est facile de montrer que les fonctions :

$$G_{\pm}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \quad (\text{B-31})$$

sont solutions de l'équation (B-26). En effet :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\pm}(\mathbf{r}) &= e^{\pm ikr} \Delta \left( -\frac{1}{4\pi r} \right) - \frac{1}{4\pi r} \Delta(e^{\pm ikr}) \\ &\quad + 2 \left[ \nabla \left( -\frac{1}{4\pi r} \right) \right] \cdot [\nabla e^{\pm ikr}] \end{aligned} \quad (\text{B-32})$$

Un calcul simple donne alors (cf. appendice II) :

$$\Delta G_{\pm}(\mathbf{r}) = -k^2 G_{\pm}(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{B-33})$$

ce qui démontre le résultat annoncé;  $G_+$  et  $G_-$  sont appelées respectivement « fonctions de Green sortante et entrante ».

La forme même du comportement asymptotique (B-9) que l'on veut obtenir suggère de choisir pour  $\varphi_0(\mathbf{r})$  l'onde plane incidente  $e^{ikz}$  et pour  $G(\mathbf{r})$  la fonction de Green sortante  $G_+(\mathbf{r})$ . Nous allons effectivement montrer que l'équation intégrale de la diffusion s'écrit :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = e^{ikz} + \int d^3r' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') \quad (\text{B-34})$$

c'est-à-dire que les solutions de (B-34) ont le comportement asymptotique (B-9).

Plaçons-nous pour cela en un point  $M$  (position  $\mathbf{r}$ ) très éloigné des divers points  $P$  (position  $\mathbf{r}'$ ) de la zone d'action du potentiel, dont les dimensions linéaires sont de l'ordre de  $L^*$  (fig. 5) :

$$\begin{aligned} r &\gg L \\ r' &\lesssim L \end{aligned} \quad (\text{B-35})$$

\* Rappelons que nous avons explicitement supposé que  $U(\mathbf{r})$  décroît à l'infini plus vite que  $1/r$ .

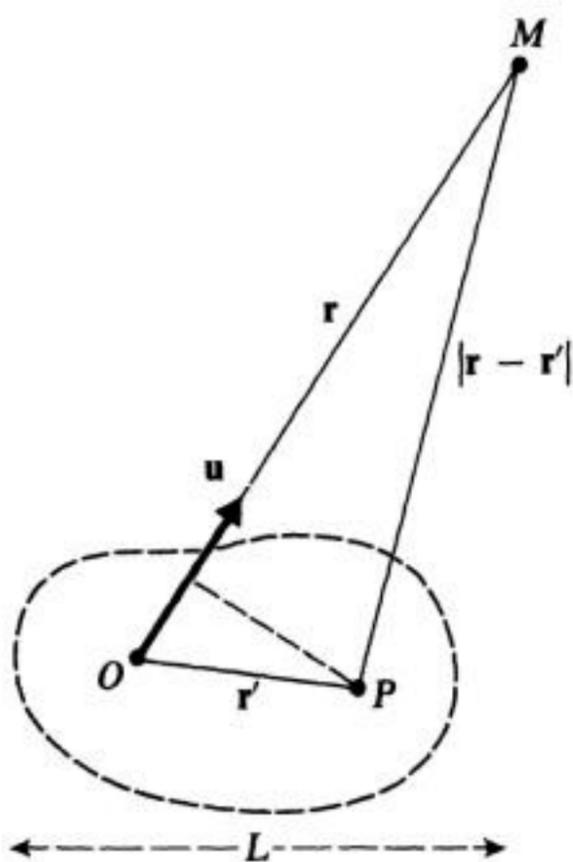


FIGURE 5

Calcul approché de la distance  $|r - r'|$  entre un point  $M$  très éloigné de  $O$  et un point  $P$  situé dans la zone d'action du potentiel (les dimensions de cette zone d'action sont de l'ordre de  $L$ ).

L'angle entre  $MO$  et  $MP$  étant très petit, la longueur  $MP$ , c'est-à-dire  $|r - r'|$ , est à une très bonne approximation égale à la projection de  $MP$  sur  $MO$  :

$$|r - r'| \simeq r - \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}' \tag{B-36}$$

où  $\mathbf{u}$  désigne le vecteur unitaire dans la direction de  $\mathbf{r}$ . On en déduit que, pour  $r$  grand :

$$G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r - r'|} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}'} \tag{B-37}$$

En reportant cette expression dans l'équation (B-34), on obtient le comportement asymptotique de  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3r' e^{-ik \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') \tag{B-38}$$

qui est bien de la forme (B-9) puisque l'intégrale n'est plus fonction de la distance  $r = OM$  mais seulement (par l'intermédiaire du vecteur unitaire  $\mathbf{u}$ ) des angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$  repérant la direction du vecteur  $\mathbf{OM}$ . Il suffit donc de poser :

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-ik \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') \tag{B-39}$$

pour retrouver exactement l'expression (B-9).

En définitive, les solutions de l'équation intégrale de la diffusion (B-34) sont bien les états stationnaires de diffusion\*.

\* Pour prouver rigoureusement l'existence des états stationnaires de diffusion, il suffirait donc de démontrer que l'équation (B-34) admet une solution.

REMARQUE :

Il est souvent commode de définir le *vecteur d'onde incident*  $\mathbf{k}_i$  comme le vecteur de module  $k$  dirigé suivant l'axe  $Oz$  du faisceau, de sorte que :

$$e^{ikz} = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{B-40})$$

De même, le vecteur  $\mathbf{k}_d$  de même module  $k$  que le vecteur d'onde incident mais dont la direction est repérée par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  est appelé *vecteur d'onde diffusé* dans la direction  $(\theta, \varphi)$  :

$$\mathbf{k}_d = k \mathbf{u} \quad (\text{B-41})$$

Enfin, le *vecteur d'onde transféré* dans la direction  $(\theta, \varphi)$  est la différence entre  $\mathbf{k}_d$  et  $\mathbf{k}_i$  (fig. 6) :

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i \quad (\text{B-42})$$

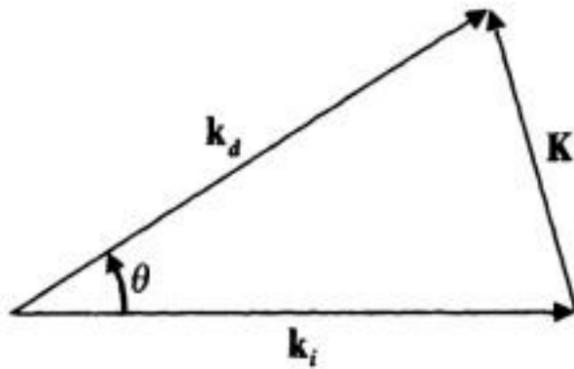


FIGURE 6

Vecteurs d'onde incident  $\mathbf{k}_i$ , diffusé  $\mathbf{k}_d$  et transféré  $\mathbf{K}$ .

#### 4. Approximation de Born

##### a. SOLUTION APPROCHÉE DE L'ÉQUATION INTÉGRALE DE LA DIFFUSION

Compte tenu de (B-40), on peut écrire l'équation intégrale de la diffusion sous la forme :

$$v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int d^3r' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r}') \quad (\text{B-43})$$

Nous allons chercher à résoudre cette équation par itération.

Un simple changement de notations ( $\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{r}'$ ;  $\mathbf{r}' \Rightarrow \mathbf{r}''$ ) permet d'écrire :

$$v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} + \int d^3r'' G_+(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'') v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r}'') \quad (\text{B-44})$$

Si l'on reporte cette expression dans l'équation (B-43), on obtient :

$$v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int d^3r' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} + \int d^3r' \int d^3r'' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'') v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r}'') \quad (\text{B-45})$$

Dans le second membre de (B-45), les deux premiers termes sont connus; seul le troisième contient la fonction inconnue  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ . On peut répéter ce procédé : on change  $\mathbf{r}$  en  $\mathbf{r}''$  et  $\mathbf{r}'$  en  $\mathbf{r}'''$  dans (B-43), ce qui donne  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}'')$ , que l'on insère à nouveau dans l'équation (B-45); on trouve alors :

$$\begin{aligned} v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = & e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int d^3r' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \\ & + \int d^3r' \int d^3r'' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'') e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \\ & + \int d^3r' \int d^3r'' \int d^3r''' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'') \\ & \times G_+(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') U(\mathbf{r}''') v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}''') \quad (\text{B-46}) \end{aligned}$$

où les trois premiers termes sont connus; la fonction inconnue  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  a été repoussée dans le quatrième.

On construit ainsi de proche en proche ce que l'on appelle le *développement de Born* de la fonction d'onde stationnaire de diffusion. Notons que chaque terme de ce développement fait intervenir le potentiel une fois de plus que le précédent. Si donc le potentiel est faible, les termes successifs sont de plus en plus petits. En poussant le développement suffisamment loin, on pourra négliger le dernier terme du second membre, ce qui donne  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  en fonction de quantités toutes connues.

Si l'on porte ce développement de  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  dans l'expression (B-39), on obtient le développement de Born de l'amplitude de diffusion. En particulier, si l'on se limite au premier ordre en  $U$ , il suffit de remplacer  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}')$  par  $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'}$  dans le second membre de (B-39). C'est *l'approximation de Born* :

$$\begin{aligned} f_k^{(B)}(\theta, \varphi) = & -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} \\ = & -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \\ = & -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \quad (\text{B-47}) \end{aligned}$$

où  $\mathbf{K}$  est le vecteur d'onde transféré défini en (B-42). La section efficace de diffusion est donc très simplement reliée, dans l'approximation de Born, à la transformée de Fourier du potentiel; en effet, si l'on utilise (B-24) et (B-6), (B-47) entraîne que :

$$\sigma_k^{(B)}(\theta, \varphi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int d^3r e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (\text{B-48})$$

D'après la figure 6, la direction et le module du vecteur d'onde transféré  $\mathbf{K}$  dépendent à la fois du module  $k$  de  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_d$  et de la direction de diffusion  $(\theta, \varphi)$  considérée. Ainsi, pour  $\theta$  et  $\varphi$  fixés, la section efficace de Born varie avec  $k$ , c'est-

à-dire avec l'énergie du faisceau incident; de même, pour une énergie donnée,  $\sigma^{(B)}$  varie avec  $\theta$  et  $\varphi$ . On voit donc, dans le cadre simple de l'approximation de Born, comment l'étude des variations de la section efficace différentielle en fonction de la direction de diffusion et de l'énergie incidente peut permettre d'atteindre expérimentalement le potentiel  $V(\mathbf{r})$ .

**b. INTERPRÉTATION DES FORMULES**

On peut donner de la formule (B-45) une interprétation physique qui souligne très clairement l'analogie formelle entre la mécanique quantique et l'optique ondulatoire.

Considérons la zone d'action du potentiel comme un milieu diffuseur dont la densité serait proportionnelle à  $U(\mathbf{r})$ . La fonction  $G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  représente [formule (B-31)] l'amplitude de l'onde rayonnée au point  $\mathbf{r}$  par une source ponctuelle qui serait située au point  $\mathbf{r}'$ . Par conséquent, les deux premiers termes de la formule (B-45) donnent l'onde totale au point  $\mathbf{r}$  comme résultant de la superposition de l'onde incidente  $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$  et d'une infinité d'ondes provenant des *sources secondaires* induites dans le milieu diffuseur par l'onde incidente : l'amplitude de chacune de ces sources est en effet proportionnelle aux valeurs que prennent, au point correspondant  $\mathbf{r}'$ , l'onde incidente ( $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'}$ ) et la densité de matière diffusante [ $U(\mathbf{r}')$ ]. Cette interprétation, qui est schématisée sur la figure 7, est à rapprocher du *principe de Huygens* en optique ondulatoire.

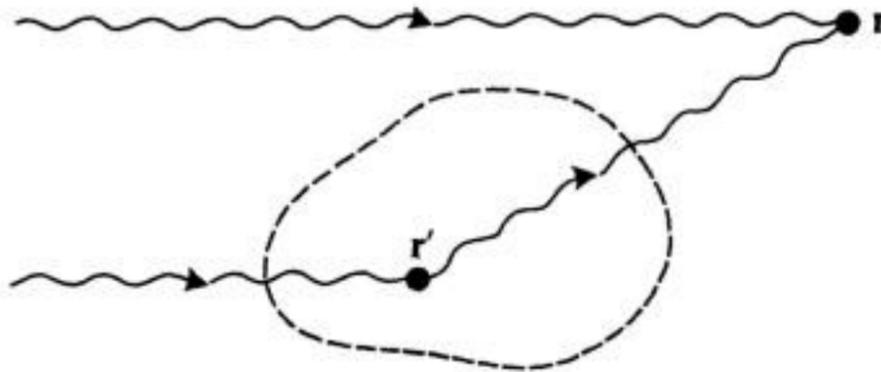


FIGURE 7

Schématisation de l'approximation de Born : on ne tient compte que de l'onde incidente et des ondes diffusées par une seule interaction avec le potentiel.

En réalité, la formule (B-45) comporte un troisième terme. On peut cependant interpréter de façon analogue les termes successifs du développement de Born. En effet, comme le milieu diffuseur est étendu, une source secondaire donnée est excitée non seulement par l'onde incidente mais également par les ondes

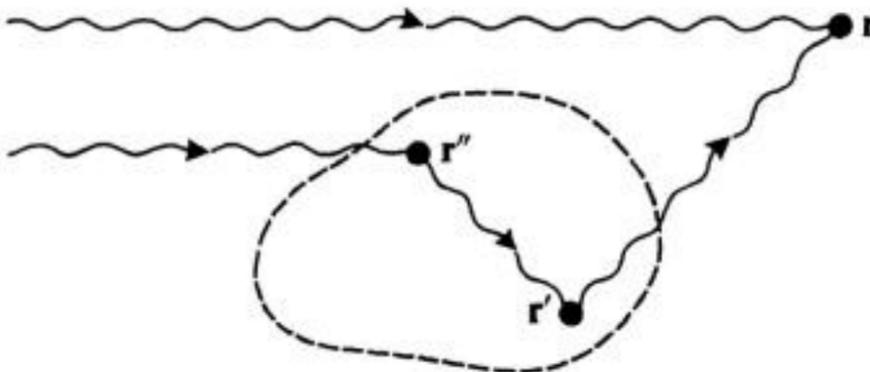


FIGURE 8

Schématisation du terme du second ordre en  $U$  dans le développement de Born : on tient compte ici des ondes deux fois diffusées par le potentiel.

diffusées provenant des autres sources secondaires. La figure 8 représente ainsi de façon symbolique le troisième terme du développement de Born [cf. formule (B-46)]. Si le milieu diffuseur est très peu dense [ $U(\mathbf{r})$  très petit], on peut négliger l'influence des sources secondaires les unes sur les autres.

REMARQUE :

L'interprétation que nous venons de donner pour les termes d'ordre supérieur du développement de Born n'a rien à voir avec les processus de diffusion multiple qui peuvent se produire à l'intérieur d'une cible épaisse : il s'agit toujours ici de décrire la diffusion d'une particule du faisceau par une particule unique de la cible, alors que la diffusion multiple fait intervenir des interactions successives d'une même particule incidente avec plusieurs particules différentes de la cible.

**C. DIFFUSION PAR UN POTENTIEL CENTRAL.  
MÉTHODE DES DÉPHASAGES**

**1. Principe de la méthode des déphasages**

Dans le cas particulier où le potentiel  $V(r)$  est central, le moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  de la particule est une constante du mouvement. Il existe donc des états stationnaires de moment cinétique bien défini, c'est-à-dire des états propres communs à  $H$ ,  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$ . Nous appellerons *ondes partielles* les fonctions d'onde associées à ces états, et nous les noterons  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ , les valeurs propres correspondantes de  $H$ ,  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$  étant respectivement  $\hbar^2 k^2 / 2\mu$ ,  $l(l+1)\hbar^2$  et  $m\hbar$ ; leur dépendance angulaire est toujours donnée par les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ; le potentiel  $V(r)$  n'intervient que dans leur dépendance radiale.

On s'attend à ce que, pour  $r$  grand, les ondes partielles soient très proches des fonctions propres communes à  $H_0$ ,  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$ , où  $H_0$  est l'hamiltonien libre [formule (B-2)]. C'est pourquoi nous allons commencer par étudier, au § C-2, les états stationnaires d'une particule libre, et en particulier ceux qui ont un moment cinétique bien défini. Les fonctions d'onde correspondantes  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$  sont les *ondes sphériques libres* : leur dépendance angulaire est bien sûr celle d'une harmonique sphérique; nous allons voir que le comportement asymptotique de leur fonction radiale est la superposition d'une onde entrante  $e^{-ikr}/r$  et d'une onde sortante  $e^{ikr}/r$  présentant une différence de phase bien déterminée.

Le comportement asymptotique de l'onde partielle  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  dans le potentiel  $V(r)$  est également (§ C-3) la superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante. Toutefois, la différence de phase entre ces deux ondes diffère de celle qui caractérise l'onde sphérique libre correspondante : le potentiel  $V(r)$  introduit un *déphasage*  $\delta_l$  supplémentaire. Ce déphasage constitue la seule différence entre les comportements asymptotiques de  $\varphi_{k,l,m}$  et  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}$ ; par conséquent la connaissance, pour  $k$  fixé, des déphasages  $\delta_l$  pour toutes les valeurs de  $l$  doit être suffisante pour calculer la section efficace.

Pour effectuer ce calcul, on construit (§ C-4) l'état stationnaire de diffusion  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  comme combinaison linéaire d'ondes partielles  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  de même énergie mais de moments cinétiques  $l$  différents. Des arguments physiques simples suggèrent que les coefficients de cette combinaison linéaire doivent être les mêmes que ceux du développement de l'onde plane  $e^{ikz}$  sur les ondes sphériques libres, ce qu'un calcul explicite confirme effectivement.

L'utilisation des ondes partielles permet ainsi d'exprimer l'amplitude de diffusion, et par suite la section efficace, en fonction des déphasages  $\delta_l$ . Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque la portée du potentiel n'excède pas trop la longueur d'onde associée au mouvement de la particule, car dans ce cas n'interviennent effectivement qu'un petit nombre de déphasages (§ C-3-b-β).

## 2. États stationnaires d'une particule libre

En mécanique classique, une particule libre de masse  $\mu$  est animée d'un mouvement rectiligne uniforme. Son impulsion  $\mathbf{p}$ , son énergie  $E = \mathbf{p}^2/2\mu$  et son moment cinétique  $\mathcal{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  par rapport à l'origine des coordonnées sont des constantes du mouvement.

En mécanique quantique, les observables  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$  ne commutent pas. Elles représentent donc des grandeurs incompatibles : il est impossible de mesurer simultanément l'impulsion et le moment cinétique d'une particule.

L'hamiltonien quantique  $H_0$  d'une particule libre s'écrit :

$$H_0 = \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}^2 \quad (\text{C-1})$$

$H_0$  ne constitue pas à lui seul un E.C.O.C. : ses valeurs propres sont infiniment dégénérées (§ 2-a). Par contre, les quatre observables :

$$H_0, P_x, P_y, P_z \quad (\text{C-2})$$

forment un E.C.O.C. Leurs états propres communs sont des états stationnaires d'impulsion bien définie.

On peut également considérer une particule libre comme plongée dans un potentiel central nul. Les résultats du chapitre VII indiquent alors que les trois observables :

$$H_0, \mathbf{L}^2, L_z \quad (\text{C-3})$$

forment un E.C.O.C. Les états propres correspondants sont des états stationnaires de moment cinétique bien défini (plus exactement,  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$  ont des valeurs bien définies, mais pas  $L_x$  et  $L_y$ ).

Les bases de l'espace des états définies par les E.C.O.C. (C-2) et (C-3) sont distinctes, puisque  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{L}$  sont des grandeurs incompatibles. Nous allons étudier ces deux bases, puis indiquer comment on peut passer de l'une à l'autre.

## a. ETATS STATIONNAIRES D'IMPULSION BIEN DÉFINIE. ONDES PLANES

Nous savons déjà (*cf.* chap. II, § E-2-d) que les trois observables  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  forment un E.C.O.C. (pour une particule sans spin). Leurs états propres communs sont les états de base de la représentation  $\{ | \mathbf{p} \rangle \}$  :

$$\mathbf{P} | \mathbf{p} \rangle = \mathbf{p} | \mathbf{p} \rangle \quad (\text{C-4})$$

Comme  $H_0$  commute avec ces trois observables, les états  $| \mathbf{p} \rangle$  sont forcément états propres de  $H_0$  :

$$H_0 | \mathbf{p} \rangle = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} | \mathbf{p} \rangle \quad (\text{C-5})$$

Le spectre de  $H_0$  est donc continu, et comprend tous les nombres positifs ou nuls. Chacune de ces valeurs propres est infiniment dégénérée : si l'on se fixe une énergie  $E$  positive, il lui correspond une infinité de kets  $| \mathbf{p} \rangle$ , puisqu'il existe une infinité de vecteurs ordinaires  $\mathbf{p}$  dont le module vérifie :

$$|\mathbf{p}| = \sqrt{2\mu E} \quad (\text{C-6})$$

Les fonctions d'onde associées aux kets  $| \mathbf{p} \rangle$  sont les ondes planes (*cf.* chap. II, § E-1-a) :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \left( \frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (\text{C-7})$$

Nous introduirons ici le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  pour caractériser une onde plane :

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \quad (\text{C-8})$$

et nous poserons :

$$| \mathbf{k} \rangle = (\hbar)^{3/2} | \mathbf{p} \rangle \quad (\text{C-9})$$

Les kets  $| \mathbf{k} \rangle$  sont des états stationnaires d'impulsion bien définie :

$$H_0 | \mathbf{k} \rangle = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2\mu} | \mathbf{k} \rangle \quad (\text{C-10-a})$$

$$\mathbf{P} | \mathbf{k} \rangle = \hbar \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle \quad (\text{C-10-b})$$

Ils sont orthonormés au sens large :

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (\text{C-11})$$

et forment une base dans l'espace des états :

$$\int d^3k | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | = 1 \quad (\text{C-12})$$

Les fonctions d'onde associées sont les ondes planes normalisées de façon légèrement différente :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{C-13})$$

**b. ÉTATS STATIONNAIRES DE MOMENT CINÉTIQUE BIEN DÉFINI.  
ONDES SPHÉRIQUES LIBRES**

Pour obtenir les fonctions propres communes à  $H_0$ ,  $L^2$  et  $L_z$ , il suffit de résoudre l'équation radiale pour un potentiel central identiquement nul. Cette résolution est effectuée en détail dans le complément A<sub>VIII</sub>; nous nous contenterons d'en donner ici les résultats.

Les ondes sphériques libres sont les fonctions d'onde associées aux états stationnaires  $|\varphi_{k,l,m}^{(0)}\rangle$  de la particule libre qui ont un moment cinétique bien défini; elles s'écrivent :

$$\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{C-14})$$

où  $j_l$  est une fonction de Bessel sphérique définie par :

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (\text{C-15})$$

Les valeurs propres correspondantes de  $H_0$ ,  $L^2$  et  $L_z$  sont respectivement  $\hbar^2 k^2 / 2\mu$ ,  $l(l+1)\hbar^2$  et  $m\hbar$ .

Les ondes sphériques libres (C-14) sont orthonormées au sens large :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{k,l,m}^{(0)} | \varphi_{k',l',m'}^{(0)} \rangle &= \frac{2}{\pi} k k' \int_0^\infty j_l(kr) j_{l'}(k'r) r^2 dr \times \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \\ &= \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (\text{C-16})$$

et forment une base dans l'espace des états :

$$\int_0^\infty dk \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^{+l} |\varphi_{k,l,m}^{(0)}\rangle \langle \varphi_{k,l,m}^{(0)}| = 1 \quad (\text{C-17})$$

**c. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ONDES SPHÉRIQUES LIBRES**

**α. Dépendance angulaire**

La dépendance angulaire de l'onde sphérique libre  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$  est entièrement contenue dans l'harmonique sphérique  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Elle est donc fixée par les valeurs propres de  $L^2$  et  $L_z$  (c'est-à-dire par les indices  $l$  et  $m$ ), et non par l'énergie. Par exemple, une onde sphérique libre  $s(l=0)$  est toujours isotrope.

**β. Comportement au voisinage de l'origine**

Fixons-nous un angle solide infinitésimal  $d\Omega_0$  autour de la direction  $(\theta_0, \varphi_0)$ ; lorsque l'état de la particule est  $|\varphi_{k,l,m}^{(0)}\rangle$ , la probabilité de trouver la particule, dans cet angle solide, entre  $r$  et  $r + dr$  est proportionnelle à :

$$r^2 j_l^2(kr) |Y_l^m(\theta_0, \varphi_0)|^2 dr d\Omega_0 \quad (\text{C-18})$$

On peut montrer (complément A<sub>VIII</sub>, § 2-c-α) que, pour  $\rho$  tendant vers zéro :

$$j_l(\rho) \underset{\rho \rightarrow 0}{\sim} \frac{\rho^l}{(2l + 1)!!} \tag{C-19}$$

Ce résultat (qui était prévisible d'après le raisonnement général du chapitre VII, § A-2-c) entraîne que la probabilité (C-18) se comporte comme  $r^{2l+2}$  près de l'origine, et croît donc d'autant plus lentement que  $l$  est plus grand.

L'allure des variations de la fonction  $\rho^2 j_l^2(\rho)$  est indiquée sur la figure 9. Il se trouve que cette fonction reste très petite tant que :

$$\rho < \sqrt{l(l + 1)} \tag{C-20}$$

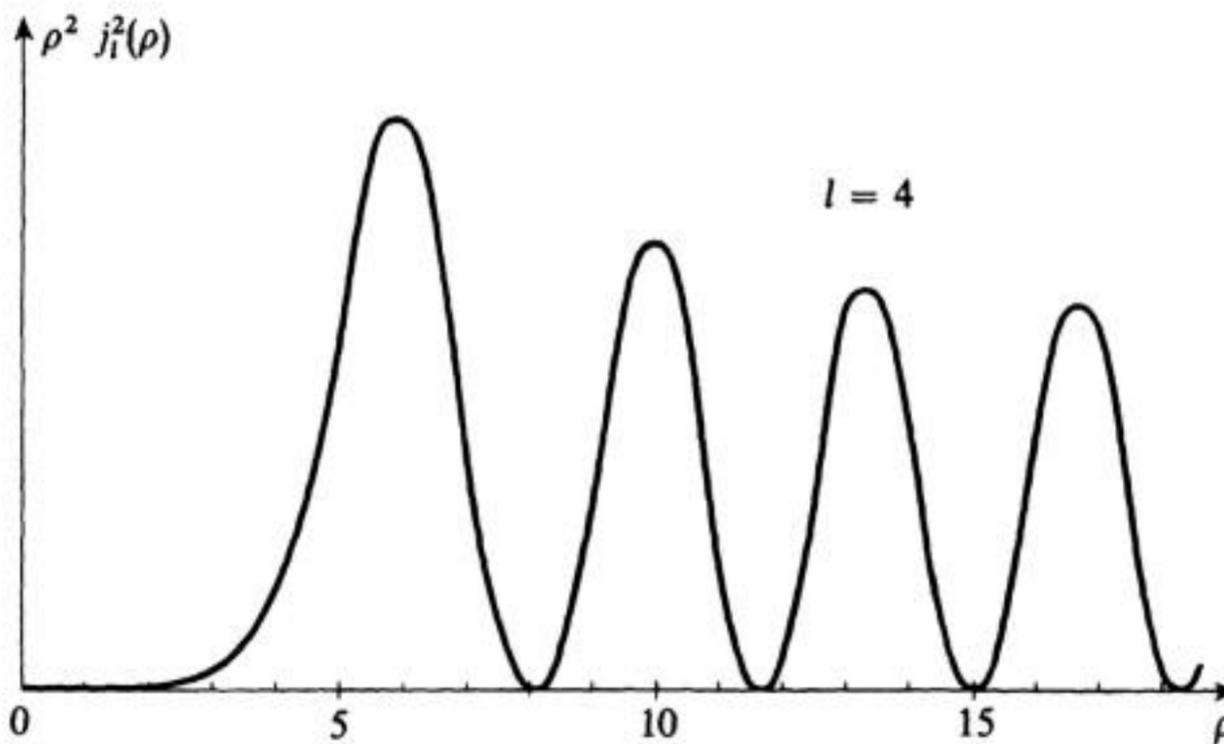


FIGURE 9

Allure de la fonction  $\rho^2 j_l^2(\rho)$  donnant la dépendance radiale de la probabilité de présence dans l'état  $|\varphi_{k,l,m}^{(0)}\rangle$ . A l'origine, cette fonction se comporte comme  $\rho^{2l+2}$  ; elle reste pratiquement nulle tant que  $\rho < \sqrt{l(l + 1)}$ .

On peut donc considérer que la probabilité (C-18) est pratiquement nulle pour :

$$r < \frac{1}{k} \sqrt{l(l + 1)} \tag{C-21}$$

Ce résultat est très important physiquement, car il implique qu'une particule dans l'état  $|\varphi_{k,l,m}^{(0)}\rangle$  est pratiquement insensible à ce qui se passe à l'intérieur d'une sphère centrée en  $O$  et de rayon :

$$b_l(k) = \frac{1}{k} \sqrt{l(l + 1)} \tag{C-22}$$

Nous reviendrons sur ce point au § C-3-b-β.

REMARQUE :

En mécanique classique, une particule libre d'impulsion  $\mathbf{p}$  et de moment cinétique  $\mathcal{L}$  décrit une droite dont la distance  $b$  au point  $O$  est donnée (fig. 10) par :

$$b = \frac{|\mathcal{L}|}{|\mathbf{p}|} \quad (\text{C-23})$$

$b$  est appelé le « paramètre d'impact » de la particule par rapport à  $O$  ; il est d'autant plus grand que  $|\mathcal{L}|$  est plus grand et que l'impulsion (c'est-à-dire l'énergie) est plus faible. Si, dans (C-23), on remplace  $|\mathcal{L}|$  par  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$  et  $|\mathbf{p}|$  par  $\hbar k$ , on retrouve l'expression (C-22) de  $b_l(k)$ , dont on donne ainsi une interprétation semi-classique.

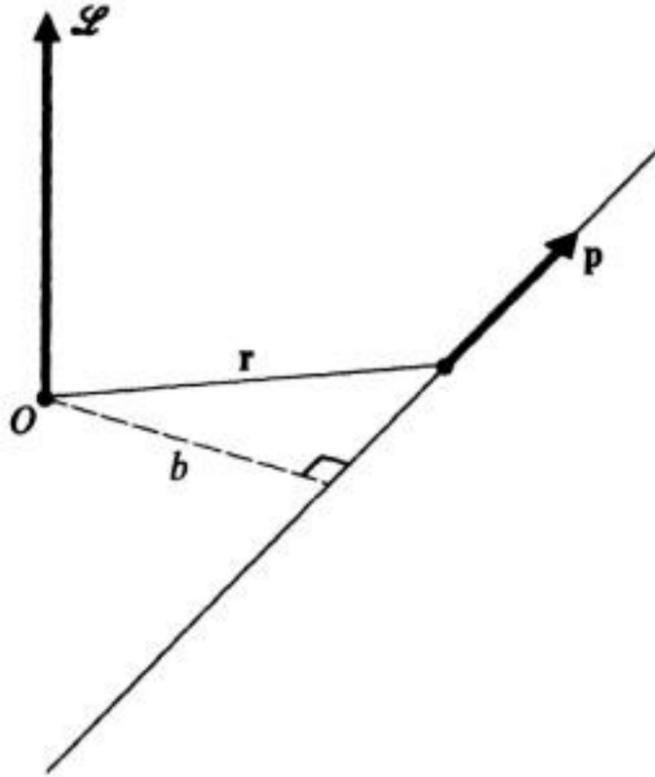


FIGURE 10

Définition du paramètre d'impact classique  $b$  d'une particule d'impulsion  $\mathbf{p}$  et de moment cinétique  $\mathcal{L}$  par rapport à  $O$ .

$\gamma$ . Comportement asymptotique

On peut montrer (complément A<sub>VIII</sub>, § 2-c- $\beta$ ) que, pour  $\rho$  tendant vers l'infini :

$$j_l(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\rho} \sin \left( \rho - l \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{C-24})$$

Par conséquent, le comportement asymptotique de l'onde sphérique libre  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$  est tel que :

$$\varphi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \varphi) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} - \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr} e^{il\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-il\frac{\pi}{2}}}{2ikr} \quad (\text{C-25})$$

A l'infini,  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}$  résulte donc de la *superposition d'une onde entrante*  $e^{-ikr}/r$  et d'une *onde sortante*  $e^{ikr}/r$ , dont les amplitudes présentent une différence de phase égale à  $l\pi$ .

REMARQUE :

Supposons que l'on construise un paquet d'ondes sphériques libres correspondant toutes aux mêmes valeurs de  $l$  et  $m$ . On peut lui appliquer un raisonnement analogue à celui de la remarque (i) du § B-1-b. On trouve le résultat suivant : pour  $t$  grand négatif, il existe seulement un paquet d'ondes entrantes, alors que pour  $t$  grand positif, il existe seulement un paquet d'ondes sortantes. On peut donc se représenter schématiquement une onde sphérique libre de la manière suivante : on a d'abord une onde entrante qui converge vers  $O$ ; elle se déforme en approchant de ce point, rebrousse chemin à une distance de l'ordre de  $b_l(k)$  [formule (C-22)], et donne naissance à une onde sortante déphasée de  $l\pi$ .

d. DÉVELOPPEMENT D'UNE ONDE PLANE EN ONDES SPHÉRIQUES LIBRES

Nous connaissons donc deux bases distinctes d'états propres de  $H_0$ , la base  $\{ | \mathbf{k} \rangle \}$  associée aux ondes planes et la base  $\{ | \varphi_{k,l,m}^{(0)} \rangle \}$  associée aux ondes sphériques libres. Il est possible de développer un ket quelconque de l'une d'elles sur les vecteurs de l'autre.

Considérons en particulier le ket  $| 0, 0, k \rangle$ , auquel est associée une onde plane de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dirigé suivant  $Oz$  :

$$\langle \mathbf{r} | 0, 0, k \rangle = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} e^{ikz} \tag{C-26}$$

$| 0, 0, k \rangle$  représente un état d'énergie et d'impulsion bien définies ( $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ ;  $\mathbf{p}$  dirigé suivant  $Oz$  et de module  $\hbar k$ ). Or :

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} \tag{C-27}$$

est indépendant de  $\varphi$ ; comme  $L_z$  agit en représentation  $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$  comme  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , le ket  $| 0, 0, k \rangle$  est également vecteur propre de  $L_z$ , avec la valeur propre zéro :

$$L_z | 0, 0, k \rangle = 0 \tag{C-28}$$

En utilisant la relation de fermeture (C-17), on peut écrire :

$$| 0, 0, k \rangle = \int_0^\infty dk' \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^{+l} | \varphi_{k',l,m}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{k',l,m}^{(0)} | 0, 0, k \rangle \tag{C-29}$$

Comme  $| 0, 0, k \rangle$  et  $| \varphi_{k',l,m}^{(0)} \rangle$  sont deux états propres de  $H_0$ , ils sont orthogonaux si les valeurs propres correspondantes sont différentes; leur produit scalaire est donc proportionnel à  $\delta(k' - k)$ . De même, ils sont tous deux états propres de  $L_z$ , et leur produit scalaire est proportionnel à  $\delta_{m0}$  [cf. relation (C-28)]. La formule (C-29) prend donc la forme :

$$| 0, 0, k \rangle = \sum_{l=0}^\infty c_{k,l} | \varphi_{k,l,0}^{(0)} \rangle \tag{C-30}$$

On peut calculer explicitement les coefficients  $c_{k,l}$  (complément A<sub>VIII</sub>, § 3).

On obtient ainsi :

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_l^0(\theta) \quad (\text{C-31})$$

Un état d'impulsion bien définie est donc une superposition d'états correspondant à tous les moments cinétiques possibles.

REMARQUE :

L'harmonique sphérique  $Y_l^0(\theta)$  est proportionnelle au polynôme de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  (complément A<sub>v1</sub>, § 2-e-α) :

$$Y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (\text{C-32})$$

On écrit donc souvent le développement (C-31) sous la forme :

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (\text{C-33})$$

### 3. Ondes partielles dans le potentiel $V(r)$

Nous allons étudier maintenant les fonctions propres communes à  $H$  (hamiltonien total),  $L^2$  et  $L_z$ , c'est-à-dire les ondes partielles  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ .

#### a. ÉQUATION RADIALE. DÉPHASAGES

Quel que soit le potentiel  $V(r)$  central, les ondes partielles  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  sont de la forme :

$$\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{C-34})$$

où  $u_{k,l}(r)$  est la solution de l'équation radiale :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{k,l}(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} u_{k,l}(r) \quad (\text{C-35})$$

satisfaisant la condition à l'origine :

$$u_{k,l}(0) = 0 \quad (\text{C-36})$$

Tout se passe donc comme si l'on avait affaire à un problème à une dimension, dans lequel une particule de masse  $\mu$  serait plongée dans le potentiel (fig. 11) :

$$\begin{cases} V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} & \text{pour } r > 0 \\ V_{\text{eff}}(r) & \text{infini} & \text{pour } r < 0 \end{cases} \quad (\text{C-37})$$

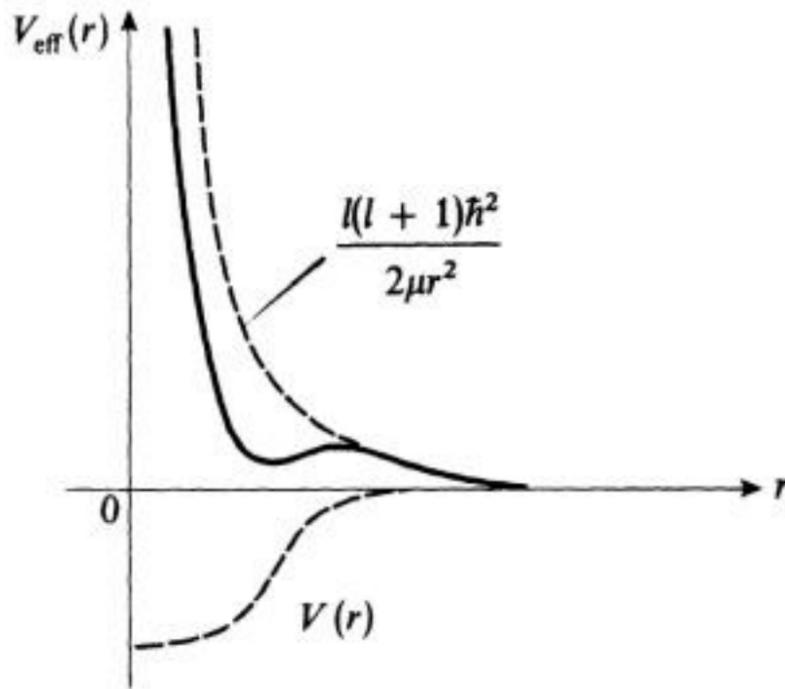


FIGURE 11

Le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$  est la somme du potentiel  $V(r)$  et du terme centrifuge  $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ .

Pour  $r$  grand, l'équation (C-35) se réduit à :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} 0 \tag{C-38}$$

dont la solution générale est :

$$u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} A e^{ikr} + B e^{-ikr} \tag{C-39}$$

Comme  $u_{k,l}(r)$  doit vérifier la condition (C-36), les constantes  $A$  et  $B$  ne peuvent pas être quelconques. Dans le problème à une dimension équivalent [formules (C-37)], l'équation (C-36) est liée au fait que le potentiel est infini pour  $r$  négatif, et l'expression (C-39) représente la superposition d'une onde plane « incidente »  $e^{-ikr}$  venant de la droite (sur l'axe où se déplace la particule fictive étudiée) et d'une onde plane « réfléchie »  $e^{ikr}$  se propageant de gauche à droite; comme il ne peut y avoir d'onde « transmise » [puisque  $V(r)$  est infini sur le demi-axe négatif], le courant « réfléchi » doit être égal au courant « incident ». On voit ainsi que la condition (C-36) entraîne, dans l'expression asymptotique (C-39) :

$$|A| = |B| \tag{C-40}$$

Par conséquent :

$$u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} |A| [e^{ikr} e^{i\varphi_A} + e^{-ikr} e^{i\varphi_B}] \tag{C-41}$$

ce que l'on peut écrire sous la forme :

$$u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} C \sin(kr - \beta_l) \tag{C-42}$$

La phase réelle  $\beta_l$  est parfaitement déterminée lorsqu'on suit par continuité la solution de (C-35) s'annulant à l'origine. Dans le cas d'un potentiel  $V(r)$  identiquement nul, nous avons vu au § C-2-c-γ que  $\beta_l$  est égal à  $l\pi/2$ ; il est commode de prendre cette valeur comme référence, c'est-à-dire de poser :

$$u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} C \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right) \tag{C-43}$$

Le nombre  $\delta_l$  ainsi défini est appelé *déphasage* de l'onde partielle  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ ; il dépend évidemment de  $k$ , c'est-à-dire de l'énergie.

b. INTÉRÊT PHYSIQUE DES DÉPHASAGES

α. Comparaison entre ondes partielles et ondes sphériques libres

Compte tenu de (C-34) et (C-43), le comportement asymptotique de  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} C \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \\ \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} - C Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr} e^{i(l\pi/2 - \delta_l)} - e^{ikr} e^{-i(l\pi/2 - \delta_l)}}{2ir} \end{aligned} \quad (C-44)$$

On trouve ici aussi, comme pour une onde sphérique libre [formule (C-25)], que l'onde partielle  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  résulte de la *superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante*.

Pour préciser la comparaison entre ondes partielles et ondes sphériques libres, on peut modifier l'onde entrante de (C-44) de façon qu'elle soit identique à celle de (C-25); on définit pour cela une nouvelle onde partielle  $\tilde{\varphi}_{k,l,m}(\mathbf{r})$  en multipliant  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  par  $e^{i\delta_l}$  (ce facteur de phase global est sans importance du point de vue physique) et en choisissant la constante  $C$  de façon que :

$$\tilde{\varphi}_{k,l,m}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} - Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{e^{-ikr} e^{il\pi/2} - e^{ikr} e^{-il\pi/2} e^{2i\delta_l}}{2ikr} \quad (C-45)$$

On peut alors interpréter cette expression de la façon suivante (*cf.* remarque du § C-2-c-γ) : on a au départ la même onde entrante que dans le cas de la particule libre (mise à part la constante de normalisation  $\sqrt{2k^2/\pi}$ ); au fur et à mesure que cette onde entrante s'approche de la zone d'action du potentiel, elle est de plus en plus perturbée par ce potentiel; quand, après avoir rebroussé chemin, elle se transforme en onde sortante, *elle a accumulé un déphasage  $2\delta_l$*  par rapport à l'onde sortante libre que l'on aurait obtenue si le potentiel  $V(r)$  avait été identiquement nul. Le facteur  $e^{2i\delta_l}$  (qui varie avec  $l$  et  $k$ ) résume donc finalement tout l'effet du potentiel sur la particule de moment cinétique  $l$ .

REMARQUE :

En fait, la discussion précédente n'est valable que si l'on raisonne sur un paquet d'ondes formé en superposant des ondes partielles  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  de même  $l$  et  $m$ , mais de  $k$  légèrement différents. Pour  $l$  grand et négatif, on a uniquement un paquet d'ondes entrantes; c'est l'évolution ultérieure de ce paquet d'ondes se dirigeant vers la zone d'action du potentiel que nous avons analysée ci-dessus.

On pourrait également adopter le point de vue de la remarque (ii) du § B-1-b, c'est-à-dire étudier l'effet d'un « branchement » lent du potentiel  $V(r)$  sur une onde sphérique libre stationnaire. Le même type de raisonnement permettrait alors de montrer que l'onde partielle  $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  peut être obtenue en branchant adiabatiquement le potentiel  $V(r)$  sur une onde sphérique libre  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$ .

$\beta$ . *Potentiels de portée finie*

Supposons que le potentiel  $V(r)$  étudié ait une portée finie  $r_0$ , c'est-à-dire que :

$$V(r) = 0 \quad \text{pour } r > r_0 \quad (\text{C-46})$$

Nous avons indiqué plus haut (§ C-2-c- $\beta$ ) que l'onde sphérique libre  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}$  ne pénètre pratiquement pas à l'intérieur d'une sphère centrée en  $O$  et de rayon  $b_l(k)$  [formule (C-22)]. Si l'on reprend alors l'interprétation que nous venons de donner de la formule (C-45), on voit qu'un potentiel vérifiant (C-46) n'affectera pratiquement pas les ondes pour lesquelles :

$$b_l(k) \gg r_0 \quad (\text{C-47})$$

puisque l'onde entrante correspondante rebrousse chemin avant d'avoir atteint la zone d'action de  $V(r)$ . Pour chaque valeur de l'énergie, il existe donc une valeur critique  $l_M$  du moment cinétique, donnée approximativement d'après (C-22) par :

$$\sqrt{l_M(l_M + 1)} \simeq kr_0 \quad (\text{C-48})$$

Les déphasages  $\delta_l$  ne sont appréciables que pour  $l$  inférieur ou de l'ordre de  $l_M$ .

$l_M$  est d'autant plus petit que la portée du potentiel est plus courte et que l'énergie incidente est plus basse\*. Il peut donc arriver que les seuls déphasages non-nuls soient ceux qui correspondent aux premières ondes partielles : onde  $s(l = 0)$  à très basse énergie, puis ondes  $s$  et  $p$  pour des énergies légèrement supérieures, etc...

#### 4. Expression de la section efficace en fonction des déphasages

Les déphasages caractérisent les modifications apportées par le potentiel au comportement asymptotique des états stationnaires de moment cinétique bien défini. Leur connaissance doit donc permettre de déterminer la section efficace. Pour le montrer, il suffit d'exprimer l'état stationnaire de diffusion  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  en fonction des ondes partielles\*\*, et de calculer ainsi l'amplitude de diffusion.

##### a. CONSTRUCTION DE L'ÉTAT STATIONNAIRE DE DIFFUSION A PARTIR DES ONDES PARTIELLES

Nous cherchons une superposition linéaire d'ondes partielles dont le comportement asymptotique soit de la forme (B-9). Comme l'état stationnaire de diffusion est état propre de l'hamiltonien  $H$ , le développement de  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  ne comportera que des ondes partielles de même énergie  $\hbar^2 k^2 / 2\mu$ . Remarquons de plus

\*  $l_M$  est de l'ordre de  $kr_0$ , c'est-à-dire de l'ordre du rapport entre la portée  $r_0$  du potentiel et la longueur d'onde de la particule incidente.

\*\* S'il existe des états liés de la particule dans le potentiel  $V(r)$  (états stationnaires d'énergie négative), le système des ondes partielles ne constitue pas une base de l'espace des états; pour former une telle base, il faut adjoindre aux ondes partielles les fonctions d'onde des états liés.

que, dans le cas d'un potentiel central  $V(r)$ , le problème de diffusion que nous étudions présente la symétrie de révolution autour de l'axe  $Oz$  défini par le faisceau incident ; par conséquent, la fonction d'onde stationnaire de diffusion  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  est indépendante de l'angle azimutal  $\varphi$ , de sorte que son développement ne comprendra que des ondes partielles pour lesquelles  $m$  est nul. En définitive, on aura une expression de la forme :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l \tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \tag{C-49}$$

Le problème est donc de trouver les coefficients  $c_l$ .

$\alpha.$  *Raisonnement intuitif*

Lorsque  $V(r)$  est identiquement nul, la fonction  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  se réduit à l'onde plane  $e^{ikz}$ , et les ondes partielles aux ondes sphériques libres  $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$ . Dans ce cas, on connaît le développement (C-49) : il est donné par la formule (C-31).

Pour  $V(r)$  non-nul,  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$  comprend, en plus de l'onde plane, une onde diffusée divergente ; d'autre part, nous avons vu que  $\tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r})$  ne diffère de  $\varphi_{k,l,0}^{(0)}(\mathbf{r})$ , dans son comportement asymptotique, que par l'onde sortante, de même dépendance radiale que l'onde diffusée. On s'attend donc à ce que les coefficients  $c_l$  du développement (C-49) soient les mêmes que dans la formule (C-31)\*, c'est-à-dire :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \tag{C-50}$$

REMARQUE :

On peut également comprendre (C-50) à partir de l'interprétation indiquée dans la remarque (ii) du § B-1-b et dans celle du § C-3-b- $\alpha$ . Lorsqu'on branche adiabatiquement le potentiel  $V(r)$  sur une onde plane dont le développement est donné en (C-31), elle se transforme en un état stationnaire de diffusion : le membre de gauche de (C-31) doit alors être remplacé par  $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ . Par ailleurs, chacune des ondes sphériques libres  $j_l(kr) Y_l^0(\theta)$  figurant au second membre de (C-31) se transforme, lors de ce branchement, en une onde partielle  $\tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r})$ . Compte tenu de la linéarité de l'équation de Schrödinger, on obtient finalement (C-50).

$\beta.$  *Démonstration précise*

Considérons maintenant la formule (C-50) qui nous a été suggérée par une approche physique du problème et montrons qu'elle donne effectivement le développement cherché.

Tout d'abord, le second membre de (C-50) est une superposition d'états propres de  $H$  associés à la même énergie  $\hbar^2 k^2 / 2\mu$  ; par conséquent, cette superposition reste un état stationnaire.

\* Notons que le développement (C-31) fait intervenir  $j_l(kr) Y_l^0(\theta)$ , c'est-à-dire l'onde sphérique libre  $\varphi_{k,l,0}^{(0)}$  divisée par le facteur de normalisation  $\sqrt{2k^2/\pi}$  ; c'est pour cela que nous avons défini plus haut  $\tilde{\varphi}_{k,l,m}(\mathbf{r})$  [formule (C-45)] à partir de l'expression (C-25) divisée par ce même facteur.

Il suffit donc de s'assurer que le comportement asymptotique de la somme (C-50) est bien du type (B-9). Pour cela, nous utilisons (C-45) :

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} - \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) \times \frac{1}{2ikr} [e^{-ikr} e^{i\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\frac{\pi}{2}} e^{2i\delta_l}] \quad (\text{C-51})$$

Pour faire apparaître la forme asymptotique du développement (C-31), nous écrivons :

$$e^{2i\delta_l} = 1 + 2i e^{i\delta_l} \sin \delta_l \quad (\text{C-52})$$

et nous regroupons les termes indépendants de  $\delta_l$  :

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} - \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) \times \left[ \frac{e^{-ikr} e^{i\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\frac{\pi}{2}}}{2ikr} - \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{k} e^{-i\frac{\pi}{2}} e^{i\delta_l} \sin \delta_l \right] \quad (\text{C-53})$$

Compte tenu de (C-25) et (C-31), on reconnaît dans le premier terme du second membre le développement asymptotique de l'onde plane  $e^{ikz}$ , et l'on obtient finalement :

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \tilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{C-54})$$

avec\* :

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l Y_l^0(\theta) \quad (\text{C-55})$$

Nous avons donc démontré que le développement (C-50) est correct, et trouvé en même temps l'expression de l'amplitude de diffusion  $f_k(\theta)$  en fonction des déphasages  $\delta_l$ .

## b. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE

La section efficace différentielle de diffusion est alors donnée par la formule (B-24) :

$$\sigma(\theta) = |f_k(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l Y_l^0(\theta) \right|^2 \quad (\text{C-56})$$

\* Le facteur  $i^l$  est compensé par  $e^{-i\frac{\pi}{2}} = (-i)^l = \left(\frac{1}{i}\right)^l$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Par exemple, si l'un des déphasages  $\delta_l$  passe par la valeur  $\pi/2$  pour  $E = E_0$ , la contribution correspondante à  $\sigma$  atteint sa borne supérieure et la section efficace peut présenter un maximum aigu pour  $E = E_0$ . Ce phénomène est appelé « résonance de diffusion ». On peut le rapprocher du comportement trouvé au chapitre I (§ D-2-c- $\beta$ ) pour le coefficient de transmission d'un puits de potentiel « carré » à une dimension.

**Références et conseils de lecture :**

Dicke et Wittke (1.14), chap. 16 ; Messiah (1.17), chap. X ; Schiff (1.18), chap. 5 et 9.

**Niveau plus avancé :**

Diffusion coulombienne : Messiah (1.17), chap. XI ; Schiff (1.18), § 21 ; Davydov (1.20), chap. XI, § 100.

Théorie formelle des collisions et matrice S : Merzbacher (1.16), chap. 19 ; Roman (2.3), partie II, chap. 4 ; Messiah (1.17), chap. XIX ; Schweber (2.16), partie 3, chap. 11.

Description de la collision en termes de paquets d'ondes : Messiah (1.17), chap. X, §§ 4, 5, 6 ; Goldberger et Watson (2.4), chap. 3 et 4.

Détermination du potentiel à partir des déphasages (problème inverse) : Wu et Ohmura (2.1), § G.

Applications : Davydov (1.20), chap. XI ; Sobel'man (11.12), chap. 11 ; Mott et Massey (2.5) ; Martin et Spearman (16.18).

Diffusion par un système de particules à l'approximation de Born et fonctions de corrélation spatio-temporelles : Van Hove (2.39).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

**Complément A<sub>VIII</sub>**

**LA PARTICULE LIBRE :  
ÉTATS STATIONNAIRES DE MOMENT CINÉTIQUE BIEN DÉFINI**

1. Équation radiale
2. Les ondes sphériques libres
  - a. Relations de récurrence
  - b. Calcul des ondes sphériques libres
  - c. Propriétés
3. Relation entre les ondes sphériques libres et les ondes planes

Nous avons introduit, dans le § C-2 du chapitre VIII, deux bases distinctes d'états stationnaires d'une particule (sans spin) libre, dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} \tag{1}$$

La première de ces bases est constituée par les états propres communs à  $H_0$  et aux trois composantes de l'impulsion  $\mathbf{P}$ ; les fonctions d'onde associées sont les ondes planes. La seconde comprend les états stationnaires de moment cinétique bien défini, c'est-à-dire les états propres communs à  $H_0$ ,  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$ , dont nous avons indiqué les principales propriétés dans les §§ C-2-b, c et d du chapitre VIII. Nous nous proposons ici d'étudier plus en détail cette deuxième base, et en particulier de démontrer un certain nombre de résultats que nous avons utilisés dans le chapitre VIII.

**1. Équation radiale**

L'hamiltonien (1) commute avec les trois composantes du moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  de la particule :

$$[H_0, \mathbf{L}] = \mathbf{0} \tag{2}$$

On peut par suite appliquer à ce problème particulier la théorie générale développée au § A du chapitre VII. Nous savons donc que les ondes sphériques libres (fonctions propres communes à  $H_0$ ,  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$ ) sont nécessairement de la forme :

$$\varphi_{\kappa,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) = R_{\kappa,l}^{(0)}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{3}$$

La fonction radiale  $R_{\kappa,l}^{(0)}(r)$  est solution de l'équation :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R_{\kappa,l}^{(0)}(r) = E_{\kappa,l} R_{\kappa,l}^{(0)}(r) \tag{4}$$

où  $E_{\kappa,l}$  est la valeur propre de  $H_0$  correspondant à  $\varphi_{\kappa,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$ . Si l'on pose :

$$R_{\kappa,l}^{(0)}(r) = \frac{1}{r} u_{\kappa,l}^{(0)}(r) \tag{5}$$

la fonction  $u_{\kappa,l}^{(0)}$  est donnée par l'équation :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu E_{\kappa,l}}{\hbar^2} \right] u_{\kappa,l}^{(0)}(r) = 0 \quad (6)$$

à laquelle il faut adjoindre la condition :

$$u_{\kappa,l}^{(0)}(0) = 0 \quad (7)$$

On peut montrer en premier lieu que les équations (6) et (7) permettent de retrouver le spectre de l'hamiltonien  $H_0$  que nous connaissons par l'étude des ondes planes [formule (C-5) du chapitre VIII]. Remarquons pour cela que la valeur minimale du potentiel (qui est en fait identiquement nul) est zéro, et que par conséquent il ne peut exister d'état stationnaire d'énergie négative (*cf.* complément M<sub>III</sub>). Considérons alors une valeur positive quelconque de la constante  $E_{\kappa,l}$  figurant dans l'équation (6), et posons :

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu E_{\kappa,l}} \quad (8)$$

Lorsque  $r$  tend vers l'infini, le terme centrifuge  $l(l+1)/r^2$  devient négligeable devant le terme constant de l'équation (6), qui s'écrit donc approximativement :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] u_{\kappa,l}^{(0)}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} 0 \quad (9)$$

Par conséquent, toutes les solutions de l'équation (6) ont un comportement asymptotique (combinaison linéaire de  $e^{ikr}$  et  $e^{-ikr}$ ) acceptable physiquement. La seule restriction vient alors de la condition (7) : nous savons (*cf.* chap. VII, § A-3-b) qu'il existe, pour une valeur donnée de  $E_{\kappa,l}$ , une fonction et une seule (à un facteur près) qui vérifie (6) et (7). Pour  $E_{\kappa,l}$  positif quelconque, l'équation radiale (6) a donc une solution acceptable et une seule.

Le spectre de  $H_0$  comprend donc bien toutes les énergies positives. Nous voyons de plus que l'ensemble des valeurs possibles pour  $E_{\kappa,l}$  ne dépend pas de  $l$ ; nous supprimerons donc l'indice  $l$  pour les énergies. Quant à l'indice  $\kappa$ , nous l'identifierons avec la constante définie en (8), ce qui permet d'écrire :

$$E_{\kappa} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad ; \quad k \geq 0 \quad (10)$$

Chacune de ces énergies est infiniment dégénérée. En effet,  $k$  étant fixé, il existe une solution acceptable  $u_{\kappa,l}^{(0)}(r)$  de l'équation radiale correspondant à l'énergie  $E_{\kappa}$  pour chaque valeur (entière, positive ou nulle) de  $l$ ; de plus, à une fonction radiale  $u_{\kappa,l}^{(0)}(r)$  déterminée sont associées, par la formule (3),  $(2l+1)$  fonctions d'onde  $\varphi_{\kappa,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$  indépendantes. Nous retrouvons ainsi dans ce cas particulier le résultat général démontré au § A-3-b du chapitre VII :  $H_0$ ,  $L^2$  et  $L_z$  forment un E.C.O.C. dans  $\mathcal{E}_r$ , et la donnée des trois indices  $k$ ,  $l$  et  $m$  suffit à déterminer une fonction unique de la base correspondante.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

La solution qui s'annule à l'origine [condition (7)] est de la forme :

$$u_{k,0}^{(0)}(r) = a_k \sin kr \quad (20)$$

Nous choisissons la constante  $a_k$  de telle sorte que les fonctions  $\varphi_{k,0,0}^{(0)}(\mathbf{r})$  soient orthonormées au sens large, c'est-à-dire que :

$$\int d^3r \varphi_{k,0,0}^{(0)*}(\mathbf{r}) \varphi_{k',0,0}^{(0)}(\mathbf{r}) = \delta(k - k') \quad (21)$$

Il est facile de montrer (voir ci-dessous) que la condition (21) est vérifiée si :

$$a_k = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (22)$$

ce qui donne ( $Y_0^0$  étant égale à  $1/\sqrt{4\pi}$ ) :

$$\varphi_{k,0,0}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sin kr}{kr} \quad (23)$$

Vérifions que les fonctions (23) satisfont la relation d'orthonormalisation (21). Il suffit pour cela de calculer :

$$\begin{aligned} \int d^3r \varphi_{k,0,0}^{(0)*}(\mathbf{r}) \varphi_{k',0,0}^{(0)}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{\pi} k k' \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty r^2 dr \frac{\sin kr}{kr} \frac{\sin k'r}{k'r} \int d\Omega \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dr \sin kr \sin k'r \end{aligned} \quad (24)$$

En remplaçant les sinus par des exponentielles imaginaires et en étendant l'intervalle d'intégration de  $-\infty$  à  $+\infty$ , on obtient :

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty dr \sin kr \sin k'r = \frac{2}{\pi} \left( -\frac{1}{4} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} dr [e^{i(k+k')r} - e^{i(k-k')r}] \quad (25)$$

Comme  $k$  et  $k'$  sont tous deux positifs,  $k + k'$  est toujours différent de zéro, et la contribution du premier terme du crochet est toujours nulle; d'après la formule (34) de l'appendice II, le deuxième terme donne finalement :

$$\begin{aligned} \int d^3r \varphi_{k,0,0}^{(0)*}(\mathbf{r}) \varphi_{k',0,0}^{(0)}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{\pi} \left( -\frac{1}{4} \right) (-2\pi) \delta(k - k') \\ &= \delta(k - k') \end{aligned} \quad (26)$$

### β. Construction des autres ondes par récurrence

Appliquons maintenant l'opérateur  $P_+$  défini en (11) à la fonction  $\varphi_{k,0,0}^{(0)}(\mathbf{r})$  que nous venons de trouver. D'après la relation (18) :

$$\begin{aligned}\varphi_{k,1,1}^{(0)}(\mathbf{r}) &\propto P_+ \varphi_{k,0,0}^{(0)}(\mathbf{r}) \\ &\propto P_+ \frac{\sin kr}{kr}\end{aligned}\quad (27)$$

Dans la représentation  $\{ |\mathbf{r}\rangle \}$  où nous nous sommes placés dès le début,  $P_+$  est l'opérateur différentiel :

$$P_+ = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (28)$$

Dans la formule (27), il agit sur une fonction de  $r$  seul. Or :

$$\begin{aligned}P_+ f(r) &= \frac{\hbar}{i} \left( \frac{x}{r} + i \frac{y}{r} \right) \frac{d}{dr} f(r) \\ &= \frac{\hbar}{i} \sin \theta e^{i\varphi} \frac{d}{dr} f(r)\end{aligned}\quad (29)$$

On obtient donc :

$$\varphi_{k,1,1}^{(0)}(\mathbf{r}) \propto \sin \theta e^{i\varphi} \left[ \frac{\cos kr}{kr} - \frac{\sin kr}{(kr)^2} \right] \quad (30)$$

On reconnaît effectivement la dépendance angulaire de  $Y_1^1(\theta, \varphi)$  [complément A<sub>VI</sub>, formule (32)]; par action de  $L_-$ , on peut calculer  $\varphi_{k,1,0}^{(0)}(\mathbf{r})$  et  $\varphi_{k,1,-1}^{(0)}(\mathbf{r})$ .

Bien que  $\varphi_{k,1,1}^{(0)}(\mathbf{r})$  dépende de  $\theta$  et  $\varphi$ , l'application de  $P_+$  à cette fonction est encore très simple. Les relations de commutation canoniques indiquent en effet immédiatement que :

$$[P_+, X + iY] = 0 \quad (31)$$

Par conséquent,  $\varphi_{k,2,2}^{(0)}(\mathbf{r})$  est donnée par :

$$\begin{aligned}\varphi_{k,2,2}^{(0)}(\mathbf{r}) &\propto P_+^2 \frac{\sin kr}{kr} \\ &\propto P_+ \frac{x + iy}{r} \frac{d}{dr} \frac{\sin kr}{kr} \\ &\propto (x + iy) P_+ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \frac{\sin kr}{kr} \\ &\propto (x + iy)^2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \frac{\sin kr}{kr} \right]\end{aligned}\quad (32)$$

De façon générale :

$$\varphi_{k,l,l}^{(0)}(\mathbf{r}) \propto (x + iy)^l \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin kr}{kr} \quad (33)$$

La dépendance angulaire de  $\varphi_{k,l,l}^{(0)}$  est contenue dans le facteur :

$$(x + iy)^l = r^l (\sin \theta)^l e^{il\varphi} \quad (34)$$

qui est bien proportionnel à  $Y_l^l(\theta, \varphi)$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Pour démontrer la formule (50) à partir de la définition (35), il suffit de développer  $\sin \rho / \rho$  en série de puissances de  $\rho$  :

$$\frac{\sin \rho}{\rho} = \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{\rho^{2p}}{(2p+1)!} \quad (52)$$

On applique ensuite l'opérateur  $\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l$ , ce qui donne :

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &= (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^{l-1} \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{2p}{(2p+1)!} \rho^{2p-1-1} \\ &= (-1)^l \rho^l \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{2p(2p-2)(2p-4) \dots [2p-2(l-1)]}{(2p+1)!} \rho^{2p-2l} \end{aligned} \quad (53)$$

Les  $l$  premiers termes de la somme ( $p = 0$  à  $l-1$ ) ont un coefficient nul, et le  $(l+1)$ ème s'écrit :

$$j_l(\rho) \underset{\rho \rightarrow 0}{\sim} (-1)^l \rho^l (-1)^l \frac{2l(2l-2)(2l-4) \dots 2}{(2l+1)!} \quad (54)$$

ce qui démontre (50).

**β. Comportement asymptotique**

Lorsque leur argument tend vers l'infini, les fonctions de Bessel sphériques sont reliées aux fonctions trigonométriques :

$$j_l(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \quad (55)$$

Le comportement asymptotique des ondes sphériques libres est donc :

$$\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (56)$$

En appliquant une première fois l'opérateur  $\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}$  à  $\frac{\sin \rho}{\rho}$ , on peut écrire  $j_l(\rho)$  sous la forme :

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^{l-1} \left[ \frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho^3} \right] \quad (57)$$

Dans le crochet, le deuxième terme est négligeable devant le premier pour  $\rho$  tendant vers l'infini. De plus, lorsqu'on applique une deuxième fois  $\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}$ , le terme dominant vient encore de la dérivée du cosinus. On voit donc que :

$$j_l(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} (-1)^l \rho^l \frac{1}{\rho^l} \frac{1}{\rho} \left(\frac{d}{d\rho}\right)^l \sin \rho \quad (58)$$

Comme :

$$\left(\frac{d}{d\rho}\right)^l \sin \rho = (-1)^l \sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \quad (59)$$

on aboutit bien à la formule (55).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Complément B<sub>VIII</sub>DESCRIPTION PHÉNOMÉNOLOGIQUE  
DES COLLISIONS AVEC ABSORPTION

1. Principe de la méthode
2. Calcul des sections efficaces
  - a. Section efficace de diffusion élastique
  - b. Section efficace d'absorption
  - c. Section efficace totale. Théorème optique

Nous nous sommes limités dans le chapitre VIII à l'étude de la diffusion élastique\* de particules par un potentiel. Mais nous avons signalé dans l'introduction que, dans certains cas (en particulier si l'énergie des particules incidentes est élevée), les collisions sont susceptibles de devenir inélastiques, et conduisent à diverses réactions, incluant la création ou l'annihilation de particules. Lorsque de telles réactions sont possibles et qu'on ne cherche à détecter que les diffusions élastiques, on constate que certaines particules du faisceau incident « disparaissent », c'est-à-dire qu'on ne les retrouve ni dans le faisceau transmis ni parmi les particules diffusées élastiquement ; on dit que ces particules ont été *absorbées* lors de l'interaction ; en réalité, elles ont pris part à des réactions autres qu'une simple diffusion élastique. Si l'on ne s'intéresse qu'à la diffusion élastique, on cherchera à décrire globalement l'« absorption », sans entrer dans les détails des autres réactions possibles. Nous allons montrer ici que la méthode des déphasages fournit un cadre commode pour une telle description phénoménologique.

## 1. Principe de la méthode

Nous supposerons que les interactions responsables de la disparition de particules incidentes sont invariantes par rotation autour de  $O$ . L'amplitude de diffusion pourra donc toujours être décomposée en ondes partielles dont chacune correspond à une valeur déterminée du moment cinétique.

Dans ce paragraphe, nous allons voir comment on peut modifier la méthode des déphasages pour tenir compte d'une éventuelle absorption. Reprenons pour cela l'interprétation des ondes partielles que nous avons donnée au § C-3-b- $\alpha$  du chapitre VIII : une onde entrante libre pénètre dans la zone d'action du potentiel et donne naissance à une onde sortante ; l'influence du potentiel se traduit par le fait que cette onde sortante est multipliée par  $e^{2i\delta_l}$ . Comme ce facteur a pour module 1 (le déphasage  $\delta_l$  est réel), l'amplitude de l'onde sortante est égale à celle de l'onde entrante, et par conséquent (voir le calcul du § 2-b ci-dessous), le flux total de l'onde entrante est égal à celui de l'onde sortante : il y a conservation de la probabilité au cours de la diffusion, c'est-à-dire conservation du nombre total de particules. Ces considérations suggèrent que, dans les cas où se produisent des phénomènes d'absorption, on peut en tenir compte de façon simple en donnant au

\* Une collision est dite élastique si elle ne change, ni la nature, ni l'état interne des particules concernées. Elle est dite inélastique dans le cas contraire.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

La figure 6 du chapitre VIII montre que :

$$|\mathbf{K}| = 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

où  $k$  est le module du vecteur d'onde incident et  $\theta$  l'angle de diffusion.

La section efficace différentielle de diffusion s'écrit donc dans l'approximation de Born :

$$\sigma^{(B)}(\theta) = \frac{4\mu^2 V_0^2}{\hbar^4} \frac{1}{[\alpha^2 + 4k^2 \sin^2 \theta/2]^2} \quad (7)$$

Elle est indépendante de l'angle azimutal  $\varphi$ , ce qui était prévisible puisque le problème de la diffusion par un potentiel central présente la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident. Par contre, elle dépend, pour une énergie donnée (c'est-à-dire pour  $k$  fixé), de l'angle de diffusion : en particulier, la section efficace vers l'avant ( $\theta = 0$ ) est plus grande que la section efficace vers l'arrière ( $\theta = \pi$ ). Enfin,  $\sigma^{(B)}(\theta)$  est, pour  $\theta$  fixé, une fonction décroissante de l'énergie. Remarquons de plus que le signe de  $V_0$  est sans importance pour la diffusion, du moins dans l'approximation de Born.

La section efficace totale de diffusion s'obtient facilement par intégration :

$$\sigma^{(B)} = \int d\Omega \sigma^{(B)}(\theta) = \frac{4\mu^2 V_0^2}{\hbar^4} \frac{4\pi}{\alpha^2(\alpha^2 + 4k^2)} \quad (8)$$

#### b. LIMITE DE LA PORTÉE INFINIE

Nous avons noté plus haut que le potentiel de Yukawa tend vers un potentiel coulombien lorsque  $\alpha$  tend vers zéro. Que deviennent dans cette limite les formules que nous venons d'établir ?

Pour obtenir le potentiel d'interaction coulombienne entre deux particules de charges respectives  $Z_1 q$  et  $Z_2 q$  ( $q$  étant la charge de l'électron), nous poserons :

$$\begin{aligned} \alpha &= 0 \\ V_0 &= Z_1 Z_2 e^2 \end{aligned} \quad (9)$$

avec :

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (10)$$

La formule (7) donne alors :

$$\begin{aligned} \sigma^{(C)}(\theta) &= \frac{4\mu^2}{\hbar^4} \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{16 k^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \\ &= \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{16E^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \end{aligned} \quad (11)$$

(on a remplacé  $k$  par sa valeur en fonction de l'énergie).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

la fonction  $u_0(r)$  est nécessairement de la forme :

$$\begin{aligned} u_0(r) &= A e^{-\rho r} && \text{pour } r > r_0 \\ &= B \sin Kr && \text{pour } r < r_0 \end{aligned}$$

(ii) Écrire les conditions de raccordement en  $r = r_0$ . En déduire que les seules valeurs possibles pour  $\rho$  sont celles qui vérifient l'équation :

$$\operatorname{tg} Kr_0 = -\frac{K}{\rho}$$

(iii) Discuter cette équation : indiquer le nombre d'états liés  $s$  en fonction de la profondeur du puits ( $r_0$  étant fixé), et montrer en particulier que, si cette profondeur est trop faible, il n'y a pas d'état lié.

$\beta$ . *Résonances de diffusion* ( $E > 0$ )

(i) Écrire à nouveau l'équation radiale, en posant cette fois :

$$\begin{aligned} k &= \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \\ K' &= \sqrt{k_0^2 + k^2} \end{aligned}$$

Montrer que  $u_{k,0}(r)$  est de la forme :

$$\begin{aligned} u_{k,0}(r) &= A \sin (kr + \delta_0) && \text{pour } r > r_0 \\ &= B \sin K'r && \text{pour } r < r_0 \end{aligned}$$

(ii) On choisit  $A = 1$ . Montrer, à partir des conditions de continuité en  $r = r_0$ , que la constante  $B$  et le déphasage  $\delta_0$  sont donnés par :

$$\begin{aligned} B^2 &= \frac{k^2}{k^2 + k_0^2 \cos^2 K'r_0} \\ \delta_0 &= -kr_0 + \alpha(k) \end{aligned}$$

avec :

$$\operatorname{tg} \alpha(k) = \frac{k}{K'} \operatorname{tg} K'r_0$$

(iii) Tracer la courbe représentant  $B^2$  en fonction de  $k$ . Cette courbe met en évidence des résonances, pour lesquelles  $B^2$  est maximum. Quelles sont les valeurs de  $k$  associées à ces résonances? Que vaut alors  $\alpha(k)$ ? Montrer que, s'il existe une telle résonance pour une énergie faible ( $kr_0 \ll 1$ ), la contribution correspondante de l'onde  $s$  à la section efficace totale est pratiquement maximale.

$\gamma$ . *Relation entre états liés et résonances de diffusion*

On suppose que  $k_0 r_0$  est très voisin de  $(2n + 1)\frac{\pi}{2}$ , où  $n$  est entier, et l'on pose :



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

---

PLAN DU CHAPITRE IX

**A. INTRODUCTION DU SPIN  
DE L'ÉLECTRON**

1. Évidence expérimentale
    - a.* Structure fine des raies spectrales
    - b.* Effet Zeeman « anormal »
    - c.* Existence de moments cinétiques demi-entiers
  2. Description quantique : postulats de la théorie de Pauli
- 

**B. PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES  
D'UN MOMENT CINÉTIQUE 1/2**

---

**C. DESCRIPTION  
NON-RELATIVISTE  
D'UNE PARTICULE  
DE SPIN 1/2**

1. Observables et vecteurs d'état
    - a.* Espace des états
    - b.* Représentation  $\{ | \mathbf{r}, \varepsilon \rangle \}$
  2. Calcul des prévisions physiques
-



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Complément A<sub>IX</sub>OPÉRATEURS DE ROTATION  
POUR UNE PARTICULE DE SPIN 1/2

1. Opérateurs de rotation dans l'espace des états
  - a. *Moment cinétique total*
  - b. *Décomposition des opérateurs de rotation en produits tensoriels*
2. Rotation des états de spin
  - a. *Calcul explicite des opérateurs de rotation dans  $\mathcal{E}_s$*
  - b. *Opérateur associé à une rotation d'angle  $2\pi$*
  - c. *Lien entre le caractère vectoriel de  $\mathbf{S}$  et le comportement d'un état de spin dans une rotation*
3. Rotation des spineurs à deux composantes

Nous allons appliquer au cas d'une particule de spin 1/2 les notions sur les rotations introduites dans le complément B<sub>V1</sub> : nous étudierons d'abord la forme que prennent dans ce cas les opérateurs de rotation ; nous examinerons ensuite le comportement, dans une rotation, du ket représentant l'état de la particule et du spineur à deux composantes qui lui est associé.

## 1. Opérateurs de rotation dans l'espace des états

## a. MOMENT CINÉTIQUE TOTAL

Une particule de spin 1/2 possède un moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  et un moment cinétique de spin  $\mathbf{S}$ . Il est naturel de définir son moment cinétique total comme la somme de ces deux moments cinétiques :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1)$$

Cette définition est bien conforme aux considérations générales développées dans le complément B<sub>V1</sub> : elle assure en effet que non seulement  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{P}$ , mais aussi  $\mathbf{S}$ , sont des observables vectorielles (il suffit, pour le vérifier, de calculer les commutateurs entre les composantes de ces observables et celles de  $\mathbf{J}$  ; cf. § 5-c du complément B<sub>V1</sub>).

## b. DÉCOMPOSITION DES OPÉRATEURS DE ROTATION EN PRODUITS TENSORIELS

A la rotation géométrique d'un angle  $\alpha$  autour du vecteur unitaire  $\mathbf{u}$ , que nous notons  $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)$ , est associé, dans l'espace des états de la particule considérée, l'opérateur de rotation (cf. complément B<sub>V1</sub>, § 4) :

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \mathbf{J} \cdot \mathbf{u}} \quad (2)$$

où  $\mathbf{J}$  est le moment cinétique total (1).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$\theta_u = \frac{\pi}{2}$$

$$\varphi_u = \varphi + \frac{\pi}{2} \quad (25)$$

On doit donc trouver que :

$${}^{(s)}R_u(\theta) | + \rangle \propto | + \rangle_{v'} \quad (26)$$

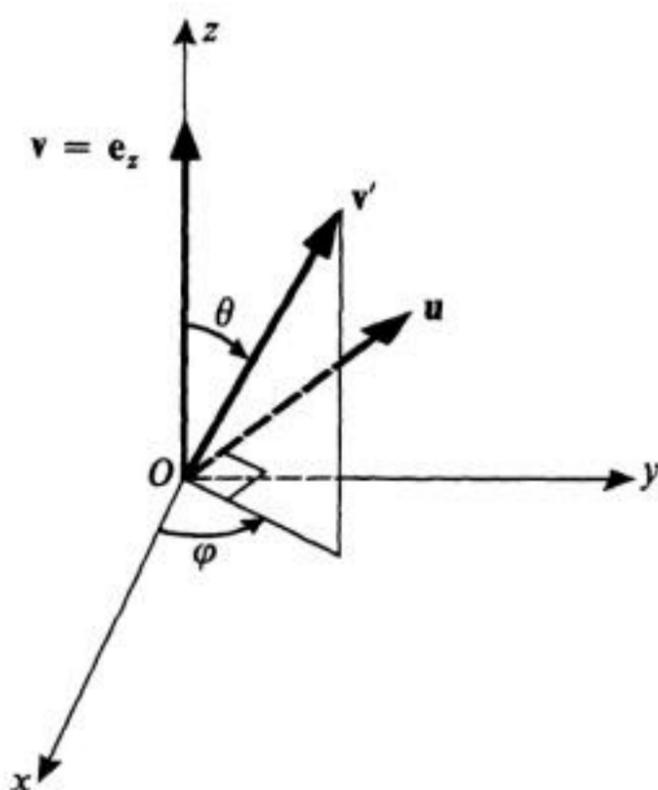


FIGURE 1

Le vecteur  $v = e_z$  est amené sur le vecteur unitaire  $v'$ , d'angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$ , par une rotation d'angle  $\theta$  autour de  $u$ .

Les composantes cartésiennes du vecteur  $u$  étant :

$$\begin{aligned} u_x &= -\sin \varphi \\ u_y &= \cos \varphi \\ u_z &= 0 \end{aligned} \quad (27)$$

l'opérateur  ${}^{(s)}R_u(\theta)$  s'écrit, d'après la formule (15) :

$$\begin{aligned} {}^{(s)}R_u(\theta) &= \cos \frac{\theta}{2} - i \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u} \sin \frac{\theta}{2} \\ &= \cos \frac{\theta}{2} - i (-\sigma_x \sin \varphi + \sigma_y \cos \varphi) \sin \frac{\theta}{2} \\ &= \cos \frac{\theta}{2} - \frac{1}{2} (\sigma_+ e^{-i\varphi} - \sigma_- e^{i\varphi}) \sin \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (28)$$

avec :

$$\sigma_{\pm} = \sigma_x \pm i\sigma_y \quad (29)$$

Or on sait [cf. formules (B-7) du chapitre IX] que :

$$\begin{aligned} \sigma_+ | + \rangle &= 0 \\ \sigma_- | + \rangle &= 2 | - \rangle \end{aligned} \quad (30)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

### 3. Hamiltonien de Pauli

L'hamiltonien d'un électron de masse  $m$ , de charge  $q$ , de spin  $\frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$  ( $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  : matrices de Pauli), plongé dans un champ électromagnétique caractérisé par les potentiels vecteurs  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  et scalaire  $U(\mathbf{r}, t)$ , s'écrit :

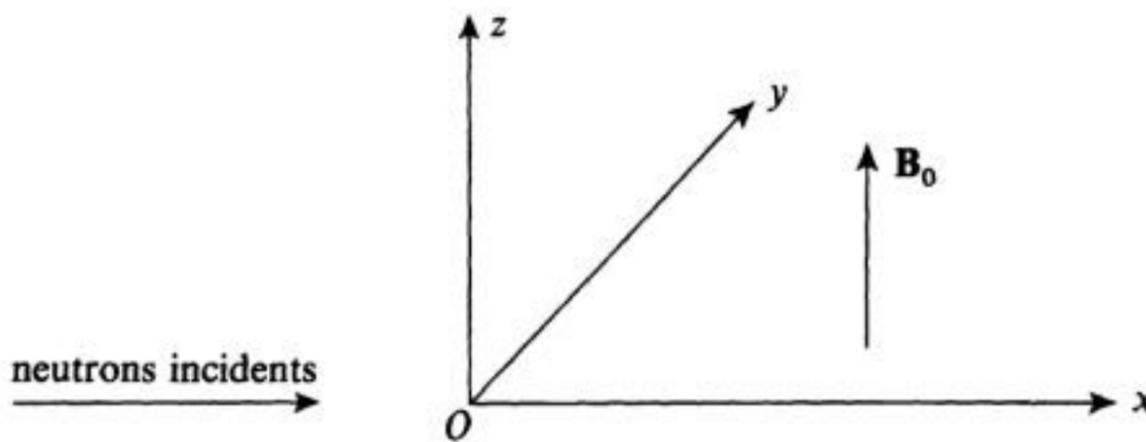
$$H = \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + qU(\mathbf{R}, t) - \frac{q\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t)$$

Le dernier terme représente l'interaction entre le moment magnétique de spin  $\frac{q\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma}$  et le champ magnétique  $\mathbf{B}(\mathbf{R}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$ .

Montrer, en utilisant les propriétés des matrices de Pauli, que l'hamiltonien précédent peut s'écrire également sous la forme suivante (« hamiltonien de Pauli ») :

$$H = \frac{1}{2m} \{ \boldsymbol{\sigma} \cdot [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)] \}^2 + qU(\mathbf{R}, t)$$

4. On se propose d'étudier la réflexion d'un jet de neutrons monocinétiques arrivant sous incidence normale sur un bloc de matériau ferromagnétique. On appelle  $Ox$  la direction de propagation du jet incident,  $yOz$  la surface du matériau ferromagnétique, qui occupe toute la région  $x > 0$  (voir figure). Soit  $E$  l'énergie de



chaque neutron incident,  $m$  sa masse. Le spin des neutrons est  $s = 1/2$  et leur moment magnétique s'écrit  $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{S}$  ( $\gamma$ , rapport gyromagnétique;  $\mathbf{S}$ , opérateur de spin).

L'énergie potentielle des neutrons est la somme de deux termes :

- le premier correspond à l'interaction avec les nucléons du matériau; on le représente phénoménologiquement par un potentiel  $V(x)$  défini par  $V(x) = 0$  pour  $x \leq 0$ ,  $V(x) = V_0 > 0$  pour  $x > 0$ .

- le deuxième terme correspond à l'interaction du moment magnétique de chaque neutron avec le champ magnétique interne  $\mathbf{B}_0$  du matériau ( $\mathbf{B}_0$  est supposé uniforme et parallèle à  $Oz$ ). On a donc  $W = 0$  pour  $x \leq 0$ ,  $W = \omega_0 S_z$  pour  $x > 0$  (avec  $\omega_0 = -\gamma B_0$ ). On se limitera dans tout l'exercice au cas :

$$0 < \frac{\hbar\omega_0}{2} < V_0$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

c. Considérons un neutron dont l'impulsion est parallèle à  $Ox$  et a pour module  $p = \hbar k$ , et dont la projection  $\langle S_x \rangle$  du spin vaut  $\hbar/2$ . Son état est [cf. chap. IV, relation (A-20)] :

$$|\psi\rangle = |p\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [ |+\rangle + |-\rangle ] \quad (19)$$

avec :

$$\langle \mathbf{r} | p \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{ipx/\hbar} \quad (20)$$

Comment construire un état stationnaire de la particule pour lequel l'onde incidente ait la forme (19)? On voit aisément qu'il suffit de considérer l'état :

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |\varphi_{E,0,0}^+\rangle + |\varphi_{E,0,0}^-\rangle ] \quad (21)$$

combinaison linéaire de deux kets propres de  $H$  définis en (2), associés à la même valeur propre  $E = p^2/2m$ . La partie du ket  $|\psi_s\rangle$  qui décrit l'onde réfléchie est alors :

$$|-p\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [ B_+ |+\rangle + B_- |-\rangle ] \quad (22)$$

où  $B_+$  et  $B_-$  sont donnés suivant les cas par (10), (13) ou (15) ( $A_+$  et  $A_-$  étant remplacés par 1). Calculons, pour un état tel que (22), la valeur moyenne  $\langle \mathbf{S} \rangle$ ; cet état étant un produit tensoriel, les variables de spin et les variables orbitales ne sont pas corrélées;  $\langle \mathbf{S} \rangle$  peut alors être obtenu simplement à partir du vecteur d'état de spin  $B_+ |+\rangle + B_- |-\rangle$ , ce qui donne :

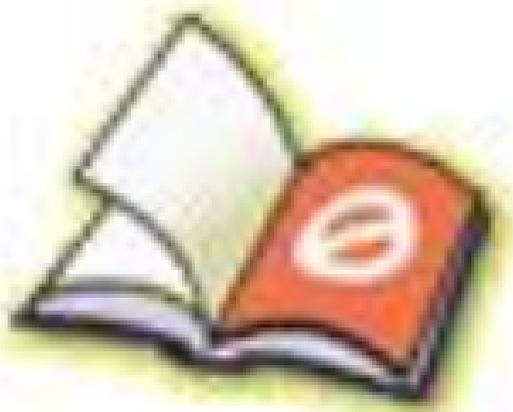
$$\langle S_x \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{B_+^* B_- + B_-^* B_+}{|B_+|^2 + |B_-|^2} \quad (23-a)$$

$$\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{i(B_-^* B_+ - B_+^* B_-)}{|B_+|^2 + |B_-|^2} \quad (23-b)$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{|B_+|^2 - |B_-|^2}{|B_+|^2 + |B_-|^2} \quad (23-c)$$

Trois cas peuvent alors être distingués :

(i) Si  $E > V_0 + \hbar\omega_0/2$ , on voit sur (10) que  $B_+$  et  $B_-$  sont réels. Les formules (23) indiquent alors que  $\langle S_x \rangle$  et  $\langle S_z \rangle$  ne sont pas nuls, mais que  $\langle S_y \rangle = 0$ . Lors de sa réflexion, le spin a donc subi une rotation autour de  $Oy$ . Physiquement, c'est la différence entre les taux de réflexion pour des neutrons dont le spin est parallèle ou antiparallèle à  $Oz$  qui explique que la composante  $\langle S_z \rangle$  devienne positive.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

---

## PLAN DU CHAPITRE X

### A. INTRODUCTION

1. Le moment cinétique total en mécanique classique
  2. Intérêt du moment cinétique total en mécanique quantique
- 

### B. COMPOSITION DE DEUX SPINS 1/2. MÉTHODE ÉLÉMENTAIRE

1. Position du problème
    - a. Espace des états
    - b. Spin total  $S$ . Relations de commutation
    - c. Le changement de base à effectuer
  2. Les valeurs propres de  $S_z$  et leur degré de dégénérescence
  3. Diagonalisation de  $S^2$ 
    - a. Calcul de la matrice représentative de  $S^2$
    - b. Valeurs et vecteurs propres de  $S^2$
  4. Résultats : triplet et singulet
- 

### C. COMPOSITION DE DEUX MOMENTS CINÉTIQUES QUELCONQUES. MÉTHODE GÉNÉRALE

1. Rappels sur la théorie générale du moment cinétique
  2. Position du problème
    - a. Espace des états
    - b. Moment cinétique total. Relations de commutation
    - c. Le changement de base à effectuer
  3. Valeurs propres de  $J^2$  et  $J_z$ 
    - a. Cas particulier de deux spins 1/2
    - b. Les valeurs propres de  $J_z$  et leur degré de dégénérescence
    - c. Les valeurs propres de  $J^2$
  4. Vecteurs propres communs à  $J^2$  et  $J_z$ 
    - a. Cas particulier de deux spins 1/2
    - b. Cas général ( $j_1$  et  $j_2$  quelconques)
    - c. Coefficients de Clebsch-Gordan
-



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

terme,  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  ne commutent plus avec l'hamiltonien total. En effet, on a par exemple\* :

$$\begin{aligned} [L_z, H_{S0}] &= \xi(r) [L_z, L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z] \\ &= \xi(r) (i\hbar L_y S_x - i\hbar L_x S_y) \end{aligned} \quad (\text{A-17})$$

et de même :

$$\begin{aligned} [S_z, H_{S0}] &= \xi(r) [S_z, L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z] \\ &= \xi(r) (i\hbar L_x S_y - i\hbar L_y S_x) \end{aligned} \quad (\text{A-18})$$

Cependant, si l'on pose :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{A-19})$$

les trois composantes de  $\mathbf{J}$  sont des constantes du mouvement. Il suffit pour le voir d'ajouter membre à membre les égalités (A-17) et (A-18) :

$$[J_z, H_{S0}] = [L_z + S_z, H_{S0}] = 0 \quad (\text{A-20})$$

(la démonstration serait analogue pour les autres composantes de  $\mathbf{J}$ ). On dit que l'opérateur  $\mathbf{J}$  défini en (A-19) est le moment cinétique total de la particule à spin.

Dans les deux cas que nous venons de décrire, nous avons deux moments cinétiques partiels  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$ , qui commutent entre eux. Nous connaissons une base de l'espace des états constituée de vecteurs propres communs à  $\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z}$ . Cependant,  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$  ne sont pas des constantes du mouvement, alors que les composantes du moment cinétique total :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (\text{A-21})$$

commutent avec l'hamiltonien du système. On cherchera donc à construire, à partir de la base précédente, *une nouvelle base formée de vecteurs propres de  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$* . Le problème ainsi posé en termes généraux est celui de la *composition (ou l'addition) des deux moments cinétiques  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$* .

L'intérêt de cette nouvelle base, formée de vecteurs propres de  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$ , se comprend aisément : pour déterminer les états stationnaires du système, c'est-à-dire les états propres de  $H$ , il est plus simple de diagonaliser la matrice représentant  $H$  dans cette nouvelle base. En effet, comme  $H$  commute avec  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$ , cette matrice se décompose en autant de blocs qu'il y a de sous-espaces propres associés aux divers ensembles de valeurs propres de  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$  (cf. chap. II, § D-3-a); sa structure est beaucoup plus simple que celle de la matrice représentant  $H$  dans la base de vecteurs propres communs à  $\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z}$ , puisque ni  $J_{1z}$  ni  $J_{2z}$  ne commutent en général avec  $H$ .

Nous laisserons de côté pour le moment le problème de la diagonalisation (exacte ou approchée) de  $H$  dans la base des états propres de  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$ , et nous nous concentrerons plutôt sur la construction de cette nouvelle base à partir de celle

\* Pour établir (A-17) et (A-18), on utilise le fait que  $\mathbf{L}$ , qui n'agit que sur les variables angulaires  $\theta$  et  $\varphi$ , commute avec  $\xi(r)$  qui ne dépend que de  $r$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Les valeurs  $M = 1$  et  $M = -1$  ne sont pas dégénérées : il leur correspond un seul vecteur propre,  $|+, +\rangle$  pour la première et  $|-, -\rangle$  pour la deuxième. Par contre,  $M = 0$  est deux fois dégénérée : deux vecteurs propres orthogonaux lui sont associés,  $|+, -\rangle$  et  $|-, +\rangle$  ; toute combinaison linéaire de ces deux vecteurs est état propre de  $S_z$  avec la valeur propre 0.

Ces résultats apparaissent clairement sur la matrice représentant  $S_z$  dans la base  $\{| \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle\}$  ; si l'on prend les vecteurs de base dans l'ordre indiqué en (B-1), elle s'écrit en effet :

$$(S_z) = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{B-15}$$

### 3. Diagonalisation de $S^2$

Il ne reste donc plus qu'à calculer puis diagonaliser la matrice représentant  $S^2$  dans la base  $\{| \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle\}$ . Nous savons à l'avance qu'elle n'est pas diagonale, puisque  $S^2$  ne commute pas avec  $S_{1z}$  et  $S_{2z}$ .

#### a. CALCUL DE LA MATRICE REPRÉSENTATIVE DE $S^2$

Nous allons appliquer  $S^2$  à chacun des vecteurs de base. Pour cela, nous utiliserons les formules (B-5) et (B-6) :

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} \tag{B-16}$$

Les quatre vecteurs  $| \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle$  sont vecteurs propres de  $S_1^2$ ,  $S_2^2$ ,  $S_{1z}$  et  $S_{2z}$  [formules (B-2)], et l'action des opérateurs  $S_{1\pm}$  et  $S_{2\pm}$  se déduit des formules (B-7) du chapitre IX. On trouve donc :

$$\begin{aligned} S^2 |+, +\rangle &= \left( \frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 \right) |+, +\rangle + \frac{1}{2} \hbar^2 |+, +\rangle \\ &= 2\hbar^2 |+, +\rangle \end{aligned} \tag{B-17-a}$$

$$\begin{aligned} S^2 |+, -\rangle &= \left( \frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 \right) |+, -\rangle - \frac{1}{2} \hbar^2 |+, -\rangle + \hbar^2 |-, +\rangle \\ &= \hbar^2 [ |+, -\rangle + |-, +\rangle ] \end{aligned} \tag{B-17-b}$$

$$\begin{aligned} S^2 |-, +\rangle &= \left( \frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 \right) |-, +\rangle - \frac{1}{2} \hbar^2 |-, +\rangle + \hbar^2 |+, -\rangle \\ &= \hbar^2 [ |-, +\rangle + |+, -\rangle ] \end{aligned} \tag{B-17-c}$$

$$\begin{aligned} S^2 |-, -\rangle &= \left( \frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 \right) |-, -\rangle + \frac{1}{2} \hbar^2 |-, -\rangle \\ &= 2\hbar^2 |-, -\rangle \end{aligned} \tag{B-17-d}$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$A |k, j, m\rangle = a_{k,j} |k, j, m\rangle \quad (\text{C-4})$$

Les relations (C-1), (C-2) et (C-4) déterminent dans ce cas la base standard  $\{|k, j, m\rangle\}$ ; chacun des  $\mathcal{E}(k, j)$  est sous-espace propre de  $A$ , l'indice  $k$  servant à distinguer entre elles les diverses valeurs propres  $a_{k,j}$  associées à chaque valeur de  $j$ .

## 2. Position du problème

### a. ESPACE DES ÉTATS

Considérons un système physique formé par la réunion de deux sous-systèmes (par exemple un système de deux particules). Nous affecterons d'indices 1 et 2 respectivement les grandeurs relatives aux deux sous-systèmes.

Nous supposons connue, dans l'espace des états  $\mathcal{E}_1$  du sous-système (1), une base standard  $\{|k_1, j_1, m_1\rangle\}$  constituée de vecteurs propres communs à  $\mathbf{J}_1^2$  et  $J_{1z}$ , où  $\mathbf{J}_1$  est l'opérateur moment cinétique du sous-système (1) :

$$\mathbf{J}_1^2 |k_1, j_1, m_1\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |k_1, j_1, m_1\rangle \quad (\text{C-5-a})$$

$$J_{1z} |k_1, j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |k_1, j_1, m_1\rangle \quad (\text{C-5-b})$$

$$J_{1\pm} |k_1, j_1, m_1\rangle = \hbar\sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |k_1, j_1, m_1 \pm 1\rangle \quad (\text{C-5-c})$$

De même, l'espace des états  $\mathcal{E}_2$  du sous-système (2) est rapporté à une base standard  $\{|k_2, j_2, m_2\rangle\}$  :

$$\mathbf{J}_2^2 |k_2, j_2, m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |k_2, j_2, m_2\rangle \quad (\text{C-6-a})$$

$$J_{2z} |k_2, j_2, m_2\rangle = m_2\hbar |k_2, j_2, m_2\rangle \quad (\text{C-6-b})$$

$$J_{2\pm} |k_2, j_2, m_2\rangle = \hbar\sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |k_2, j_2, m_2 \pm 1\rangle \quad (\text{C-6-c})$$

L'espace des états du système global est le produit tensoriel de  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \quad (\text{C-7})$$

Nous y connaissons une base, formée par produit tensoriel des bases choisies dans  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$ . Nous noterons  $|k_1, k_2; j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$  les vecteurs de cette base :

$$|k_1, k_2; j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |k_1, j_1, m_1\rangle \otimes |k_2, j_2, m_2\rangle \quad (\text{C-8})$$

Les espaces  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  peuvent être considérés comme des sommes directes de sous-espaces  $\mathcal{E}_1(k_1, j_1)$  et  $\mathcal{E}_2(k_2, j_2)$  possédant les propriétés rappelées au § C-1 :

$$\mathcal{E}_1 = \sum_{\oplus} \mathcal{E}_1(k_1, j_1) \quad (\text{C-9-a})$$

$$\mathcal{E}_2 = \sum_{\oplus} \mathcal{E}_2(k_2, j_2) \quad (\text{C-9-b})$$

Par conséquent,  $\mathcal{E}$  est somme directe des sous-espaces  $\mathcal{E}(k_1, k_2; j_1, j_2)$  obtenus par produit tensoriel d'un espace  $\mathcal{E}_1(k_1, j_1)$  et d'un espace  $\mathcal{E}_2(k_2, j_2)$  :

$$\mathcal{E} = \sum_{\oplus} \mathcal{E}(k_1, k_2; j_1, j_2) \quad (\text{C-10})$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

la somme (C-39) se calcule aisément :

$$\begin{aligned} \sum_{J=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2J+1) &= \sum_{i=0}^{2j_2} [2(j_1-j_2+i)+1] \\ &= [2(j_1-j_2)+1](2j_2+1) + 2 \frac{2j_2(2j_2+1)}{2} \\ &= (2j_2+1)(2j_1+1) \end{aligned} \quad (\text{C-41})$$

#### 4. Vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et $J_z$

Nous noterons  $|J, M\rangle$  les vecteurs propres communs à  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$  appartenant à l'espace  $\mathcal{E}(j_1, j_2)$ ; en toute rigueur, il conviendrait de rappeler dans cette notation les valeurs de  $j_1$  et  $j_2$ , mais nous les sous-entendrons, puisqu'elles sont les mêmes que dans les vecteurs (C-21-b) dont les  $|J, M\rangle$  seront combinaisons linéaires. Bien entendu, les indices  $J$  et  $M$  se réfèrent aux valeurs propres de  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$  :

$$\mathbf{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, M\rangle \quad (\text{C-42-a})$$

$$J_z |J, M\rangle = M\hbar |J, M\rangle \quad (\text{C-42-b})$$

et les vecteurs  $|J, M\rangle$ , comme tous ceux de l'espace  $\mathcal{E}(j_1, j_2)$ , sont vecteurs propres de  $\mathbf{J}_1^2$  et  $\mathbf{J}_2^2$  avec les valeurs propres  $j_1(j_1+1)\hbar^2$  et  $j_2(j_2+1)\hbar^2$  respectivement.

##### a. CAS PARTICULIER DE DEUX SPINS 1/2

Nous allons tout d'abord montrer comment l'utilisation de résultats généraux concernant les moments cinétiques permet de retrouver simplement, sans diagonaliser la matrice représentative de  $\mathbf{S}^2$ , l'expression des vecteurs  $|S, M\rangle$  établie au § B-3. C'est en généralisant cette méthode que nous construirons ensuite (§ 4-b) les vecteurs  $|J, M\rangle$  dans le cas où  $j_1$  et  $j_2$  sont quelconques.

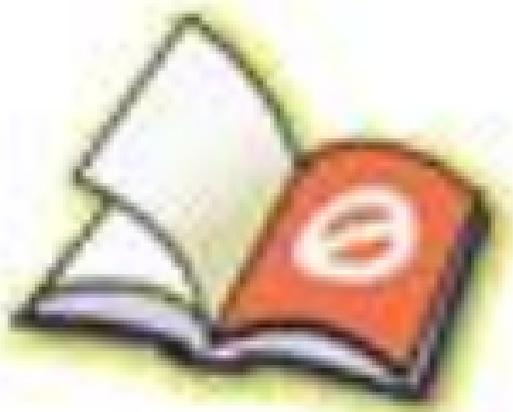
##### α. Le sous-espace $\mathcal{E}(S=1)$

Le ket  $|+, +\rangle$  est, dans l'espace des états  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(1/2, 1/2)$ , l'unique vecteur propre de  $S_z$  associé à  $M=1$ . Comme  $\mathbf{S}^2$  et  $S_z$  commutent et que la valeur  $M=1$  n'est pas dégénérée,  $|+, +\rangle$  est forcément aussi vecteur propre de  $\mathbf{S}^2$  (§ D-3-a du chapitre II). D'après le raisonnement du § C-3-a, la valeur correspondante de  $S$  ne peut être que 1. Nous pouvons donc choisir la phase du vecteur  $|S=1, M=1\rangle$  de façon que :

$$|1, 1\rangle = |+, +\rangle \quad (\text{C-43})$$

Il est ensuite facile de trouver les autres états du triplet. Nous savons en effet, d'après la théorie générale du moment cinétique, que :

$$\begin{aligned} S_- |1, 1\rangle &= \hbar \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)} |1, 0\rangle \\ &= \hbar \sqrt{2} |1, 0\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-44})$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle + \beta |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle \quad (\text{C-61})$$

avec :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (\text{C-62})$$

pour assurer sa normalisation. Il doit de plus être orthogonal à  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$  qui appartient à  $\mathcal{E}(j_1 + j_2)$ , et dont l'expression est donnée en (C-58); les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  doivent donc vérifier :

$$\alpha \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} + \beta \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} = 0 \quad (\text{C-63})$$

Les égalités (C-62) et (C-63) déterminent  $\alpha$  et  $\beta$  à un facteur de phase près; nous choisirons  $\alpha$  et  $\beta$  réels, et par exemple  $\alpha$  positif; avec ces conventions :

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle \quad (\text{C-64})$$

Ce vecteur est le premier d'une nouvelle famille, caractérisée par  $J = j_1 + j_2 - 1$ . Comme au §  $\alpha$ , on en déduit les autres en appliquant  $J_-$  autant de fois qu'il est nécessaire. On obtient ainsi  $[2(j_1 + j_2 - 1) + 1]$  vecteurs  $|J, M\rangle$  correspondant à

$$J = j_1 + j_2 - 1 \text{ et } M = j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, -(j_1 + j_2 - 1),$$

et engendrant le sous-espace  $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$ .

Considérons ensuite l'espace  $\mathcal{S}(j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1)$ , supplémentaire de la somme directe  $\mathcal{E}(j_1 + j_2) \oplus \mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$  dans  $\mathcal{E}(j_1, j_2)^*$  :

$$\mathcal{S}(j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1) = \mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2) \oplus \dots \oplus \mathcal{E}(|j_1 - j_2|) \quad (\text{C-65})$$

Dans  $\mathcal{S}(j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1)$ , la dégénérescence de chaque valeur de  $M$  est encore diminuée d'une unité par rapport à ce qu'elle était dans  $\mathcal{S}(j_1 + j_2)$ . En particulier, la valeur maximale est maintenant  $M = j_1 + j_2 - 2$ , et elle n'est pas dégénérée; le vecteur correspondant de  $\mathcal{S}(j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1)$  est donc forcément  $|J = j_1 + j_2 - 2, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$ . Pour le calculer dans la base  $\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\}$ , il suffit de remarquer que c'est une combinaison linéaire des trois vecteurs  $|j_1, j_2; j_1, j_2 - 2\rangle$ ,  $|j_1, j_2; j_1 - 1, j_2 - 1\rangle$ ,  $|j_1, j_2; j_1 - 2, j_2\rangle$ ; les coefficients de cette combinaison sont fixés à un facteur de phase près par la triple condition qu'elle soit normée et orthogonale à  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle$  et  $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle$  (qui sont déjà connus). Ensuite, l'utilisation de  $J_-$  fournit les autres vecteurs de cette troisième famille, définissant  $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2)$ .

\* Bien entendu,  $\mathcal{S}(j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1)$  n'existe que si  $j_1 + j_2 - 2$  n'est pas inférieur à  $|j_1 - j_2|$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

---

**F<sub>x</sub> : ÉVOLUTION  
DE DEUX MOMENTS CINÉTIQUES  $J_1$  ET  $J_2$   
COUPLÉS PAR UNE INTERACTION  $\propto J_1 \cdot J_2$**

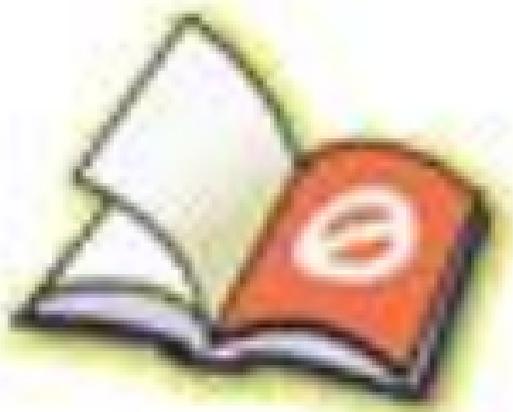
**F<sub>x</sub>** : peut être considéré comme un exercice corrigé où l'on aborde un problème à la base du modèle vectoriel de l'atome : l'évolution temporelle de deux moments cinétiques  $J_1$  et  $J_2$  couplés par une interaction  $W = aJ_1 \cdot J_2$ . Ce point de vue dynamique complète en quelque sorte les résultats du chapitre X concernant les états propres de  $W$ . Assez facile.

---

**G<sub>x</sub> : EXERCICES**

**G<sub>x</sub>** : les exercices 7 à 10 sont plus difficiles que les autres : les exercices 7, 8, 9 sont des prolongements des compléments D<sub>x</sub> et F<sub>x</sub>, dont ils généralisent certains résultats (notion de composante standard, d'opérateur tensoriel irréductible, théorème de Wigner-Eckart); l'exercice 10 aborde le problème des différentes façons de coupler trois moments cinétiques.

---



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Comme les fonctions radiales sont indépendantes des nombres quantiques  $m_1$  et  $m_2$ , les combinaisons linéaires donnant les fonctions d'onde associées aux kets  $|J, M\rangle$  portent seulement sur la dépendance angulaire. Par exemple, la formule (19) s'écrit en représentation  $\{|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle\}$  :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 0, 0 \rangle = & R_{k_{1,1}}(r_1) R_{k_{2,1}}(r_2) \frac{1}{\sqrt{3}} [Y_1^1(\theta_1, \varphi_1) Y_1^{-1}(\theta_2, \varphi_2) \\ & - Y_1^0(\theta_1, \varphi_1) Y_1^0(\theta_2, \varphi_2) + Y_1^{-1}(\theta_1, \varphi_1) Y_1^1(\theta_2, \varphi_2)] \end{aligned} \quad (21)$$

## 2. Composition d'un moment cinétique orbital $l$ entier et d'un spin $1/2$

Supposons maintenant que l'on ait à composer un moment cinétique orbital ( $j_1 = l$  entier) et un spin  $1/2$  ( $j_2 = 1/2$ ). Ce problème se rencontre par exemple chaque fois que l'on veut étudier le moment cinétique total d'une particule de spin  $1/2$  telle que l'électron.

L'espace  $\mathcal{E}(l, 1/2)$  que nous considérons ici est de dimension  $2(2l + 1)$ . Nous y connaissons la base\* :

$$\{ |l, 1/2; m, \varepsilon\rangle \} \quad \text{avec} \quad m = l, l - 1, \dots, -l \quad \text{et} \quad \varepsilon = \pm \quad (22)$$

formée d'états propres des observables  $L^2, S^2, L_z$  et  $S_z$ , où  $L$  et  $S$  sont le moment cinétique orbital et le spin étudiés. Nous voulons construire les vecteurs propres  $|J, M\rangle$  de  $J^2$  et  $J_z$ ,  $J$  étant le moment cinétique total du système :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (23)$$

Remarquons tout d'abord que, si  $l$  est nul, la solution du problème est évidente : on vérifie facilement dans ce cas que les vecteurs  $|0, 1/2; 0, \varepsilon\rangle$  sont directement vecteurs propres de  $J^2$  et  $J_z$  avec des valeurs propres telles que  $J = 1/2$  et  $M = \varepsilon/2$ . Par contre, si  $l$  n'est pas nul, il y aura deux valeurs possibles pour  $J$  :

$$J = l + \frac{1}{2}, \quad l - \frac{1}{2} \quad (24)$$

### a. LE SOUS-ESPACE $\mathcal{E}(J = l + 1/2)$

Les  $(2l + 2)$  vecteurs  $|J, M\rangle$  engendrant le sous-espace  $\mathcal{E}(J = l + 1/2)$  peuvent être obtenus par la méthode générale du chapitre X. On a tout d'abord :

$$|l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle = |l, \frac{1}{2}; l, +\rangle \quad (25)$$

\* Si l'on voulait se conformer strictement aux notations du chapitre X, il faudrait faire figurer  $\pm 1/2$ , et non  $\varepsilon$ , dans les kets de base ; mais nous avons convenu, aux chapitres IV et IX, de désigner par  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  les vecteurs propres de  $S_z$  dans l'espace des états de spin.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 1, - \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, + \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, - \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; -1, + \right\rangle \end{aligned} \quad (36-b)$$

**Références et conseils de lecture :**

Composition d'un moment cinétique  $l$  et d'un moment cinétique  $S = 1$  : voir « harmoniques sphériques vectorielles » dans les références du chapitre X.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## c. RELATIONS DE RÉCURRENCE

Dans ce paragraphe, nous allons utiliser le fait que les kets  $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$  forment une base standard, ce qui entraîne :

$$\begin{aligned} J_{1\pm} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= \hbar \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1, j_2; m_1 \pm 1, m_2\rangle \\ J_{2\pm} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &= \hbar \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_1, j_2; m_1, m_2 \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

De même, les kets  $|J, M\rangle$  satisfont par construction à :

$$J_{\pm} |J, M\rangle = \hbar \sqrt{J(J + 1) - M(M \pm 1)} |J, M \pm 1\rangle \quad (11)$$

Appliquons donc l'opérateur  $J_-$  à l'égalité (1); comme  $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ , on obtient (si  $M > -J$ ) :

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J + 1) - M(M - 1)} |J, M - 1\rangle &= \\ &= \sum_{m_1 = -j_1}^{j_1} \sum_{m_2 = -j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle \\ &\times [\sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 - 1)} |j_1, j_2; m_1 - 1, m_2\rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 - 1)} |j_1, j_2; m_1, m_2 - 1\rangle] \end{aligned} \quad (12)$$

Multiplions cette égalité par le bra  $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 |$ ; il vient alors :

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J + 1) - M(M - 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M - 1 \rangle \\ = \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 + 1)} \langle j_1, j_2; m_1 + 1, m_2 | J, M \rangle \\ + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 + 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 + 1 | J, M \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

Si la valeur de  $M$  est égale à  $-J$ , on a  $J_- |J, -J\rangle = 0$ , et l'égalité (13) reste valable si l'on utilise la convention, donnée au § 1-b précédent, suivant laquelle  $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle$  est nul si  $|M| > J$ .

De façon analogue, l'application de l'opérateur  $J_+ = J_{1+} + J_{2+}$  à l'égalité (1) conduit à :

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J + 1) - M(M + 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M + 1 \rangle \\ = \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 - 1)} \langle j_1, j_2; m_1 - 1, m_2 | J, M \rangle \\ + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 - 1)} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 - 1 | J, M \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

(le premier membre de cette relation étant nul si  $M = J$ ); (13) et (14) sont des relations de récurrence entre les coefficients de Clebsch-Gordan.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Tous les coefficients  $\langle j, j; m, -m | 0, 0 \rangle$  sont donc égaux en module; leur signe change chaque fois que  $m$  varie de un et, comme  $\langle j, j; j, -j | 0, 0 \rangle$  est positif, il est donné par  $(-1)^{-m}$ . Compte tenu de la relation d'orthogonalité (7-b) qui indique que :

$$\sum_{m=-j}^j \langle j, j; m, -m | 0, 0 \rangle^2 = 1 \quad (28)$$

il vient :

$$\langle j, j; m, -m | 0, 0 \rangle = \frac{(-1)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}} \quad (29)$$

**Références et conseils de lecture :**

Messiah (1.17), app. C ; Rose (2.19), chap. III et App. I ; Edmonds (2.21), chap. 3 ; Sobel'man (11.12), chap. 4, § 13.

Tables de coefficients de Clebsch Gordan : Condon et Shortley (11.13), chap. III, § 14 ; Bacry (10.31), App. C.

Tables de coefficients  $3j$  et  $6j$  : Edmonds (2.21), Table 2 ; Rotenberg et al. (10.48).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

En reportant ces résultats dans (4-a) et (9), on trouve :

$$F_i^{m=0}(\theta = 0, \varphi) = \langle l_1, l_2; 0, 0 | l, 0 \rangle \frac{\sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}}{4\pi} \quad (17)$$

D'autre part, d'après (15) et (16) :

$$F_i^{m=0}(\theta = 0, \varphi) = \lambda(l) \sqrt{\frac{2l + 1}{4\pi}} \quad (18)$$

On a donc :

$$\lambda(l) = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} \langle l_1, l_2; 0, 0 | l, 0 \rangle \quad (19)$$

### 3. Décomposition d'un produit d'harmoniques sphériques ; intégrale d'un produit de trois harmoniques sphériques

Compte tenu de (9), (15) et (19), les égalités (4-a) et (4-b) entraînent que :

$$Y_l^m(\Omega) = \left[ \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} \langle l_1, l_2; 0, 0 | l, 0 \rangle \right]^{-1} \times \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle l_1, l_2; m_1, m_2 | l, m \rangle Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) \quad (20)$$

et :

$$Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} \langle l_1, l_2; 0, 0 | l, 0 \rangle \times \langle l_1, l_2; m_1, m_2 | l, m \rangle Y_l^m(\Omega) \quad (21)$$

Cette dernière égalité (où la sommation sur  $m$  est en réalité inutile, puisque les seuls termes non-nuls vérifient nécessairement  $m = m_1 + m_2$ ) est appelée *relation de composition des harmoniques sphériques*\*. D'après la formule (26) du complément B<sub>x</sub>, le coefficient de Clebsch-Gordan  $\langle l_1, l_2; 0, 0 | l, 0 \rangle$  qui y figure n'est différent de zéro que si  $l_1 + l_2 - l$  est pair ; le produit  $Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega)$  ne se décompose donc que sur les harmoniques sphériques d'ordres :

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 2, l_1 + l_2 - 4, \dots, |l_1 - l_2| \quad (22)$$

Dans (21), la parité  $(-1)^l$  de tous les termes du développement du second membre est alors bien égale à celle,  $(-1)^{l_1+l_2}$ , du produit qui constitue le premier membre.

\* Dans le cas particulier où  $l_2 = 1, m_2 = 0 [Y_1^0(\theta, \varphi) \propto \cos \theta]$ , elle permet de retrouver la formule (35) du complément A<sub>v1</sub>.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Par contre, des opérateurs du type  $L^2$ ,  $L \cdot S$ , etc. ne sont pas vectoriels, mais scalaires [cf. remarque (i) du § 5-c du complément B<sub>VI</sub>]. On pourrait cependant construire d'autres opérateurs vectoriels à partir de ceux que nous avons déjà cités :  $R \times S$ ,  $(L \cdot S) P$ , etc...

(iv) Considérons un système global (1) + (2), formé par la réunion de deux systèmes (1), d'espace des états  $\mathcal{E}_1$ , et (2), d'espace des états  $\mathcal{E}_2$ . Si  $V(1)$  est un opérateur n'agissant en fait que dans  $\mathcal{E}_1$ , et si cet opérateur est vectoriel [c'est-à-dire vérifie les relations de commutation (4) avec le moment cinétique  $J_1$  du premier système], alors le prolongement de  $V(1)$  dans  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$  est également vectoriel. Par exemple, pour un système de deux électrons, les opérateurs  $L_1$ ,  $R_1$ ,  $S_2$ , etc... sont vectoriels.

## 2. Théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels

### a. ÉLÉMENTS DE MATRICE NON-NULS DE V DANS UNE BASE STANDARD

Introduisons les opérateurs  $V_+$ ,  $V_-$ ,  $J_+$  et  $J_-$  définis par :

$$\begin{aligned} V_{\pm} &= V_x \pm iV_y \\ J_{\pm} &= J_x \pm iJ_y \end{aligned} \tag{6}$$

En utilisant les relations (4), on montre facilement que :

$$[J_x, V_{\pm}] = \mp \hbar V_z \tag{7-a}$$

$$[J_y, V_{\pm}] = -i\hbar V_z \tag{7-b}$$

$$[J_z, V_{\pm}] = \pm \hbar V_{\pm} \tag{7-c}$$

d'où l'on peut déduire sans difficultés les relations de commutation de  $J_{\pm}$  et  $V_{\pm}$  :

$$[J_+, V_+] = 0 \tag{8-a}$$

$$[J_+, V_-] = 2\hbar V_z \tag{8-b}$$

$$[J_-, V_+] = -2\hbar V_z \tag{8-c}$$

$$[J_-, V_-] = 0 \tag{8-d}$$

Considérons alors les éléments de matrice de  $V$  dans une base standard ; nous allons voir que le fait que  $V$  soit vectoriel entraîne la nullité d'un grand nombre d'entre eux. Tout d'abord, montrons que les éléments de matrice  $\langle k, j, m | V_z | k', j', m' \rangle$  sont nécessairement nuls chaque fois que  $m$  est différent de  $m'$ . Pour cela, il suffit de remarquer que  $V_z$  et  $J_z$  commutent [ce qui découle, après permutation circulaire des indices  $x$ ,  $y$  et  $z$ , de la relation (4-a)] ; donc, les éléments de matrice de  $V_z$  entre deux vecteurs  $|k, j, m\rangle$  correspondant à des valeurs propres différentes  $m\hbar$  de  $J_z$  sont nuls (cf. chap. II, § D-3-a-β).

Pour les éléments de matrice  $\langle k, j, m | V_{\pm} | k', j', m' \rangle$  de  $V_{\pm}$ , montrons qu'ils ne sont différents de zéro que si  $m - m' = \pm 1$ . La relation (7-c) indique en effet que :

$$J_z V_{\pm} = V_{\pm} J_z \pm \hbar V_{\pm} \tag{9}$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

relation qui peut facilement être vérifiée en montrant que l'action des commutateurs  $[J_z, P(k, j)]$  et  $[J_{\pm}, P(k, j)]$  sur tout ket de la base  $\{|k, j, m\rangle\}$  donne zéro. En tenant compte de (26), on obtient alors :

$$\begin{aligned} P(k, j) \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} P(k, j) &= \mathbf{J} \cdot [P(k, j) \mathbf{V} P(k, j)] \\ &= \alpha(k, j) \mathbf{J}^2 P(k, j) \\ &= \alpha(k, j) j(j + 1) \hbar^2 P(k, j) \end{aligned} \tag{28}$$

La restriction à l'espace  $\mathcal{E}(k, j)$  de l'opérateur  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{V}$  est donc égale à l'opérateur identité\* multiplié par  $\alpha(k, j) j(j + 1) \hbar^2$ . Donc, si  $|\psi_{k,j}\rangle$  désigne un état normé quelconque appartenant au sous-espace  $\mathcal{E}(k, j)$ , la valeur moyenne  $\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{k,j}$  de  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{V}$  est indépendante du ket  $|\psi_{k,j}\rangle$  choisi, puisque :

$$\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{k,j} = \langle \psi_{k,j} | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \psi_{k,j} \rangle = \alpha(k, j) j(j + 1) \hbar^2 \tag{29}$$

Si l'on reporte cette égalité dans (26), on voit que, à l'intérieur du sous-espace  $\mathcal{E}(k, j)$ \*\* :

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{k,j}}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle_{k,j}} \mathbf{J} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{k,j}}{j(j + 1) \hbar^2} \mathbf{J} \tag{30}$$

Ce résultat est souvent appelé « théorème de projection » : quel que soit le système physique étudié, et tant que l'on ne s'intéresse qu'à des états appartenant à un même sous-espace  $\mathcal{E}(k, j)$ , on peut considérer que tous les opérateurs vectoriels sont proportionnels à  $\mathbf{J}$ .

On peut donner de cette propriété l'interprétation physique classique suivante : si  $\mathbf{j}$  désigne le moment cinétique total d'un système physique isolé quelconque, toutes les grandeurs physiques attachées au système tournent autour

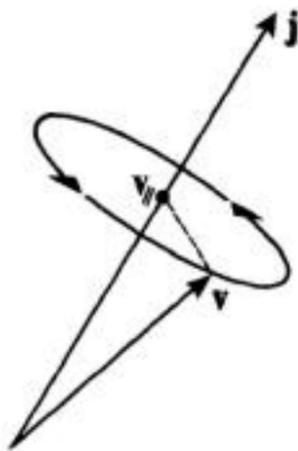


FIGURE 1

**Interprétation classique du théorème de projection :** le vecteur  $\mathbf{v}$  tournant très rapidement autour du moment cinétique total  $\mathbf{j}$ , seule sa composante statique  $\mathbf{v}_s$  doit être prise en compte.

\* Comme  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{V}$  est scalaire, le fait que sa restriction soit proportionnelle à l'opérateur identité était prévisible.

\*\* Nous dirons qu'une égalité opératorielle n'est valable qu'à l'intérieur d'un sous-espace donné quand, en fait, elle n'est valable que pour les restrictions des opérateurs considérés à ce sous-espace. En toute rigueur, il faudrait donc placer chacun des deux membres de l'égalité (30) entre deux projecteurs  $P(k, j)$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

où  $g_J$ , facteur de Landé du multiplet considéré, vaut :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (43)$$

La relation (42) implique que les états propres de  $H_1$  à l'intérieur du sous-espace propre  $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$  sont simplement les vecteurs de base  $|E_0, L, S, J, M\rangle$ , avec les valeurs propres :

$$E_1(M) = g_J M \hbar \omega_L \quad (44)$$

On voit que l'effet du champ magnétique est de lever complètement la dégénérescence du multiplet. Comme le montre le diagramme de la figure 2, il apparaît un ensemble de  $(2J + 1)$  niveaux équidistants correspondant chacun à l'une des valeurs possibles de  $M$ . La connaissance d'un tel diagramme permet de généraliser l'étude de la polarisation et de la fréquence des raies optiques émises par un atome, que nous avons effectuée plus haut pour un atome fictif à un seul électron sans spin (effet Zeeman « normal »; cf. complément D<sub>VII</sub>), au cas où il y a plusieurs électrons et où il faut tenir compte de leur spin.

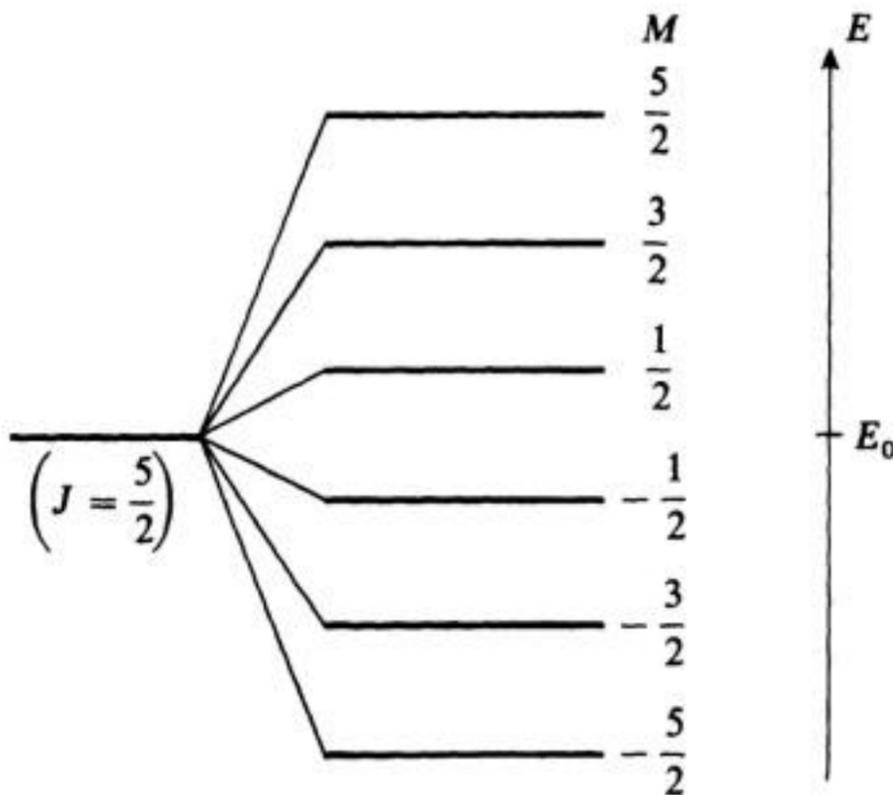


FIGURE 2

Diagramme énergétique montrant la levée de dégénérescence  $(2J + 1)$  d'un multiplet (ici  $J = 5/2$ ) sous l'effet d'un champ magnétique statique  $B$ ; la distance entre deux niveaux consécutifs est proportionnelle à  $|B|$  et au facteur de Landé  $g_J$ .

Références et conseils de lecture :

Opérateurs tensoriels : Schiff (1.18), § 28 ; Messiah (1.17), chap. XIII, § VI ; Edmonds (2.21), chap. 5 ; Rose (2.19), chap. 5 ; Meijer et Bauer (2.18), chap. 6.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Le premier terme du développement (14) donne donc l'énergie de couplage du système avec le potentiel  $U(\mathbf{r})$  dans l'approximation où toutes les particules sont supposées situées à l'origine  $O$ ; il est clair qu'on obtient ainsi une bonne approximation si  $U(\mathbf{r})$  varie peu en valeur relative sur une distance comparable à celles qui séparent les diverses particules de  $O$  (si le système  $\mathcal{S}$  est centré en  $O$ , cette distance est de l'ordre des dimensions de  $\mathcal{S}$ ). Il existe d'ailleurs un cas particulier où le développement (14) est rigoureusement limité à son premier terme, celui où le potentiel  $U(\mathbf{r})$  est uniforme :  $U(\mathbf{r})$ , qui ne dépend alors pas de  $\mathbf{r}$ , est proportionnel à l'harmonique sphérique  $l = 0$ .

β. Opérateurs  $\mathcal{Q}_1^m$ ; moment dipolaire électrique

D'après (15) et l'expression des harmoniques sphériques  $Y_1^m$  [cf. complément A<sub>v1</sub>, équations (32)], on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{Q}_1^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_n q_n (x_n + iy_n) \\ \mathcal{Q}_1^0 = \sum_n q_n z_n \\ \mathcal{Q}_1^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_n q_n (x_n - iy_n) \end{array} \right. \quad (19)$$

Ces trois quantités peuvent être considérées comme les composantes d'un vecteur sur la base complexe de trois vecteurs  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_0$  et  $\mathbf{e}_{-1}$  :

$$\mathcal{D} = -\mathcal{Q}_1^{-1} \mathbf{e}_1 + \mathcal{Q}_1^0 \mathbf{e}_0 - \mathcal{Q}_1^1 \mathbf{e}_{-1} \quad (20)$$

avec :

$$\mathbf{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y); \quad \mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_z; \quad \mathbf{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) \quad (21)$$

(où  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$ ,  $\mathbf{e}_z$  sont les vecteurs unitaires des axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ ); les composantes de ce vecteur  $\mathcal{D}$  sur les axes  $Oxyz$  sont alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_1^x &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathcal{Q}_1^{-1} - \mathcal{Q}_1^1] = \sum_n q_n x_n \\ \mathcal{D}_1^y &= \frac{i}{\sqrt{2}} [\mathcal{Q}_1^{-1} + \mathcal{Q}_1^1] = \sum_n q_n y_n \\ \mathcal{D}_1^z &= \mathcal{Q}_1^0 = \sum_n q_n z_n \end{aligned} \quad (22)$$

Nous reconnaissons les trois composantes du moment dipolaire électrique total du système  $\mathcal{S}$  par rapport à l'origine  $O$  :

$$\mathcal{D} = \sum_{n=1}^N q_n \mathbf{r}_n \quad (23)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

on obtient finalement :

$$W(\rho) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} (-1)^m \mathcal{Q}_l^{-m} \frac{1}{\rho^{l+1}} Y_l^m(\Theta, \Phi) \quad (34)$$

où  $\mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  est défini par la relation (15).

L'égalité (34) montre que la donnée des  $\mathcal{Q}_l^m$  définit parfaitement le potentiel créé par l'ensemble des particules dans les régions de l'espace extérieures au système  $\mathcal{S}$ . Ce potentiel  $W(\rho)$  apparaît alors comme la somme d'une infinité de termes :

(i) Le terme  $l = 0$  donne la contribution de la charge totale du système. Ce terme est isotrope (il ne dépend pas de  $\Theta$  et  $\Phi$ ) et s'écrit :

$$W_0(\rho) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\rho} \sum_n q_n \quad (35)$$

C'est le potentiel en  $1/\rho$  que créeraient les charges si elles étaient toutes situées en  $O$ ; il est nul si le système est globalement neutre.

(ii) Le terme  $l = 1$  donne la contribution du moment dipolaire électrique  $\mathcal{D}$  du système. En effectuant des transformations analogues à celles du § b-β précédent, on peut montrer que cette contribution s'écrit :

$$W_1(\rho) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathcal{D} \cdot \rho}{\rho^3} \quad (36)$$

Ce potentiel décroît en  $1/\rho^2$  lorsque  $\rho$  croît.

(iii) Les termes  $l = 2, 3, \dots$  donnent de la même façon la contribution au potentiel  $W(\rho)$  des moments multipolaires successifs du système étudié. Lorsque  $\rho$  augmente, chacune de ces contributions décroît comme  $1/\rho^{l+1}$ , et sa dépendance angulaire est décrite par une harmonique sphérique d'ordre  $l$ . De plus, on voit sur (34) et la définition (15) que le potentiel dû au moment multipolaire  $\mathcal{Q}_l$  est, au maximum, de l'ordre de grandeur de  $W_0(\rho) \times (d/\rho)^l$ , où  $d$  est la distance maximale des diverses particules du système  $\mathcal{S}$  à l'origine. Donc, si l'on s'intéresse au potentiel en un point  $\rho$  tel que  $\rho \gg d$  (potentiel en un point éloigné), les termes  $W_l(\rho)$  décroissent très vite lorsque  $l$  augmente, et on ne fait pas une grande erreur en ne gardant dans (34) que les valeurs de  $l$  les plus basses.

REMARQUE :

Si on voulait calculer le champ magnétique créé par un ensemble de charges en mouvement, on pourrait introduire de façon analogue les moments multipolaires magnétiques du système : moment dipolaire magnétique\*, quadrupolaire magnétique, etc... Les parités des moments magnétiques sont opposées à celles des moments électriques correspondants : le moment dipolaire magnétique est pair, le moment quadrupolaire magnétique impair, et ainsi de suite. Cette propriété provient de ce que le champ électrique est un vecteur polaire alors que le champ magnétique est un vecteur axial.

\* Il n'existe pas de moment multipolaire magnétique d'ordre  $l = 0$  (monopôle magnétique). Ce résultat est lié au fait que le champ magnétique, dont la divergence est nulle d'après les équations de Maxwell, a un flux conservatif.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Nous obtenons ainsi les règles importantes suivantes :

– les valeurs moyennes, dans un état  $|\chi_{n_1, l_1, m_1}\rangle$ , de tous les opérateurs  $Q_l^m$  sont nulles si  $m \neq 0$  :

$$\langle Q_l^m \rangle = 0 \quad \text{si } m \neq 0 \quad (48)$$

– les valeurs moyennes dans un état  $|\chi_{n_1, l_1, m_1}\rangle$  de tous les opérateurs d'ordre  $l$  supérieur à  $2l_1$  sont nulles :

$$\langle Q_l^m \rangle = 0 \quad \text{si } l > 2l_1 \quad (49)$$

Si maintenant nous supposons que l'état  $|\psi\rangle$ , au lieu d'être un état  $|\chi_{n_1, l_1, m_1}\rangle$ , est une superposition quelconque de tels états correspondant tous à la même valeur de  $l_1$ , il n'est pas difficile de montrer que la règle (49) reste valable [mais pas la règle (48); en effet, dans la valeur moyenne  $\langle Q_l^m \rangle$ , interviennent alors en général des éléments de matrice où  $m_1 \neq m_2$ ]. L'égalité (49) est donc très générale et peut être appliquée chaque fois que le système est dans un état propre de  $L^2$ .

D'autre part, les égalités (44) entraînent que la valeur moyenne d'un opérateur multipolaire d'ordre  $l$  ne peut être différente de zéro que si :

– pour un opérateur multipolaire électrique :

$$l = \text{nombre pair} \quad (50\text{-a})$$

– pour un opérateur multipolaire magnétique :

$$l = \text{nombre impair} \quad (50\text{-b})$$

Les règles précédentes permettent d'obtenir commodément et sans calculs un certain nombre de résultats physiques simples. Par exemple, dans un état  $l = 0$  (comme l'état fondamental de l'atome d'hydrogène), les moments dipolaires (électrique ou magnétique), quadrupolaires (électrique ou magnétique), etc... sont toujours nuls. Pour un état  $l = 1$ , seuls des opérateurs multipolaires d'ordre 0, 1, 2 peuvent être non-nuls; les règles de parité (50) indiquent que ce sont la charge totale et le quadrupôle électrique du système, ainsi que son dipôle magnétique.

REMARQUE :

Les prévisions physiques que nous avons obtenues peuvent être généralisées à des systèmes plus complexes (comme les atomes à plusieurs électrons). Si le moment cinétique d'un tel système est  $j$  (entier ou demi-entier), on peut montrer qu'il suffit de remplacer dans (49)  $l_1$  par  $j$ .

Appliquons par exemple les règles (49) et (50) à l'étude des propriétés électromagnétiques d'un noyau atomique. On sait qu'un tel noyau est un système lié constitué de protons et de neutrons, interagissant par les forces nucléaires. Si dans l'état fondamental\*, la valeur propre du carré du moment cinétique est  $I(I + 1)\hbar^2$ , le nombre quantique  $I$  est appelé spin du noyau.

\* En physique atomique, on ne s'intéresse généralement qu'au niveau fondamental du noyau. En effet, les énergies mises en jeu, si elles sont suffisantes pour exciter l'atmosphère électronique de l'atome, sont beaucoup trop faibles pour exciter son noyau.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

**b. MOUVEMENT DE  $\mathcal{J}_1$  ET  $\mathcal{J}_2$** 

En ajoutant (7-a) et (7-b), on obtient :

$$\frac{d}{dt}(\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2) = 0 \quad (8)$$

ce qui montre bien que le moment cinétique total  $\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2$  est une constante du mouvement. D'autre part, on déduit aisément de (7-a) et (7-b) que :

$$\mathcal{J}_1 \cdot \left(\frac{d\mathcal{J}_1}{dt}\right) = \mathcal{J}_2 \cdot \left(\frac{d\mathcal{J}_2}{dt}\right) = 0 \quad (9)$$

et :

$$\mathcal{J}_1 \cdot \left(\frac{d\mathcal{J}_2}{dt}\right) + \left(\frac{d\mathcal{J}_1}{dt}\right) \cdot \mathcal{J}_2 = \frac{d}{dt}(\mathcal{J}_1 \cdot \mathcal{J}_2) = 0 \quad (10)$$

L'angle  $\theta$  entre  $\mathcal{J}_1$  et  $\mathcal{J}_2$ , de même que les modules de  $\mathcal{J}_1$  et  $\mathcal{J}_2$ , restent donc constants au cours du temps. Enfin :

$$\frac{d}{dt}\mathcal{J}_1 = a\mathcal{J}_2 \times \mathcal{J}_1 = a(\mathcal{J} - \mathcal{J}_1) \times \mathcal{J}_1 = a\mathcal{J} \times \mathcal{J}_1 \quad (11)$$

Comme  $\mathcal{J} = \mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2$  est constant, l'équation précédente montre que  $\mathcal{J}_1$  précesse autour de  $\mathcal{J}$  avec une vitesse angulaire égale à  $a|\mathcal{J}|$  (fig. 2).

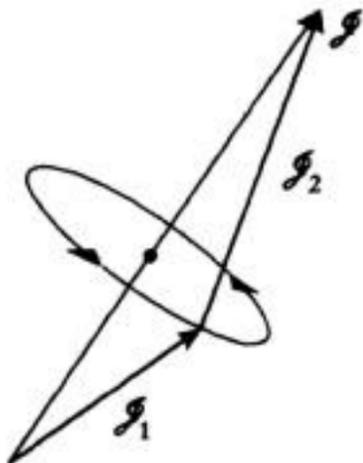


FIGURE 2

Sous l'effet du couplage  $\mathcal{W} = a\mathcal{J}_1 \cdot \mathcal{J}_2$ , les moments cinétiques  $\mathcal{J}_1$  et  $\mathcal{J}_2$  précessent autour de leur résultante  $\mathcal{J}$ , qui est une constante du mouvement.

Sous l'effet du couplage,  $\mathcal{J}_1$  et  $\mathcal{J}_2$  précessent donc autour de leur résultante  $\mathcal{J}$  avec une vitesse angulaire proportionnelle à  $|\mathcal{J}|$  et à la constante de couplage  $a$ .

**2. Équations d'évolution des valeurs moyennes quantiques  $\langle J_1 \rangle$  et  $\langle J_2 \rangle$** 
**a. CALCUL DE  $\frac{d}{dt} \langle J_1 \rangle$  ET  $\frac{d}{dt} \langle J_2 \rangle$** 

Rappelons tout d'abord que, si  $A$  est une observable d'un système quantique d'hamiltonien  $H$ , on a (cf. chap. III, § D-1-d) :

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle(t) \quad (12)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

REMARQUE :

On peut vérifier aisément que les restrictions au sous-espace  $S = 1$  des matrices  $S_{1z}$  et  $S_{1+}$  sont respectivement proportionnelles (avec le même coefficient de proportionnalité) aux matrices représentant  $S_z$  et  $S_+$  dans le même sous-espace. Ce résultat était prévisible à partir du théorème de Wigner-Eckart relatif aux opérateurs vectoriels (cf. complément D<sub>x</sub>).

Soit :

$$|\psi(0)\rangle = \alpha |0, 0\rangle + \beta_{-1} |1, -1\rangle + \beta_0 |1, 0\rangle + \beta_1 |1, 1\rangle \quad (28)$$

l'état du système à l'instant  $t = 0$ . On en déduit l'expression de  $|\psi(t)\rangle$  (au facteur multiplicatif  $e^{3ia\hbar t/4}$  près) :

$$|\psi(t)\rangle = \alpha |0, 0\rangle + [\beta_{-1} |1, -1\rangle + \beta_0 |1, 0\rangle + \beta_1 |1, 1\rangle] e^{-i\Omega t} \quad (29)$$

Il est facile alors d'obtenir à partir de (26) et (27) :

$$\begin{aligned} \langle S_{1z} \rangle(t) &= \langle \psi(t) | S_{1z} | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} [ |\beta_1|^2 - |\beta_{-1}|^2 + e^{i\Omega t} \alpha \beta_0^* + e^{-i\Omega t} \alpha^* \beta_0 ] \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{1+} \rangle(t) &= \langle \psi(t) | S_{1+} | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} [ \beta_1^* \beta_0 + \beta_0^* \beta_{-1} - e^{i\Omega t} \beta_1^* \alpha + e^{-i\Omega t} \alpha^* \beta_{-1} ] \end{aligned} \quad (31)$$

$\langle S_{1x} \rangle(t)$  et  $\langle S_{1y} \rangle(t)$  s'expriment à partir de  $\langle S_{1+} \rangle(t)$  :

$$\langle S_{1x} \rangle(t) = \text{Re} \langle S_{1+} \rangle(t) \quad (32)$$

$$\langle S_{1y} \rangle(t) = \text{Im} \langle S_{1+} \rangle(t) \quad (33)$$

Des calculs analogues permettent d'obtenir les trois composantes de  $\langle \mathbf{S}_2 \rangle(t)$ .

**c. DISCUSSION PHYSIQUE.  
POLARISATION DES TRANSITIONS DIPOLAIRES MAGNÉTIQUES**

L'étude du mouvement de  $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$  n'est pas seulement intéressante pour confronter le modèle vectoriel de l'atome aux prédictions de la mécanique quantique. Elle permet également de préciser la polarisation des ondes électromagnétiques émises par suite du mouvement de  $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ .

La fréquence de Bohr  $\Omega/2\pi$  apparaît dans l'évolution de  $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$  par suite de l'existence d'éléments de matrice non-nuls de  $S_{1x}$ ,  $S_{1y}$  ou  $S_{1z}$  entre l'état  $|0, 0\rangle$  et l'un des états  $|1, M\rangle$  (avec  $M = -1, 0, +1$ ). Dans la formule (28) ou (29) nous commencerons par supposer que,  $\alpha$  étant non-nul, l'un seulement des trois coefficients  $\beta_{-1}$ ,  $\beta_0$  ou  $\beta_1$  est différent de zéro. L'étude, dans les trois cas correspondants, du mouvement de  $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$  nous permettra ainsi de préciser la polarisation du rayonnement associé aux trois transitions dipolaires magnétiques :

$$|0, 0\rangle \leftrightarrow |1, 0\rangle, \quad |0, 0\rangle \leftrightarrow |1, 1\rangle \quad \text{et} \quad |0, 0\rangle \leftrightarrow |1, -1\rangle$$

On peut toujours prendre  $\alpha$  réel; nous poserons :

$$\beta_M = |\beta_M| e^{i\varphi_M} \quad (M = -1, 0, 1) \quad (34)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

4. Étude d'un modèle simple de collision entre deux spins 1/2

a. DESCRIPTION DU MODÈLE

Considérons deux particules de spin 1/2, dont nous traiterons classiquement les degrés de liberté externes et quantiquement les degrés de liberté de spin. Nous supposons que leurs trajectoires sont rectilignes (fig. 8), et que l'interaction entre les deux spins  $S_1$  et  $S_2$  est de la forme  $W = a S_1 \cdot S_2$ , la constante de couplage  $a$  étant une fonction rapidement décroissante de la distance  $r$  qui sépare les deux particules.

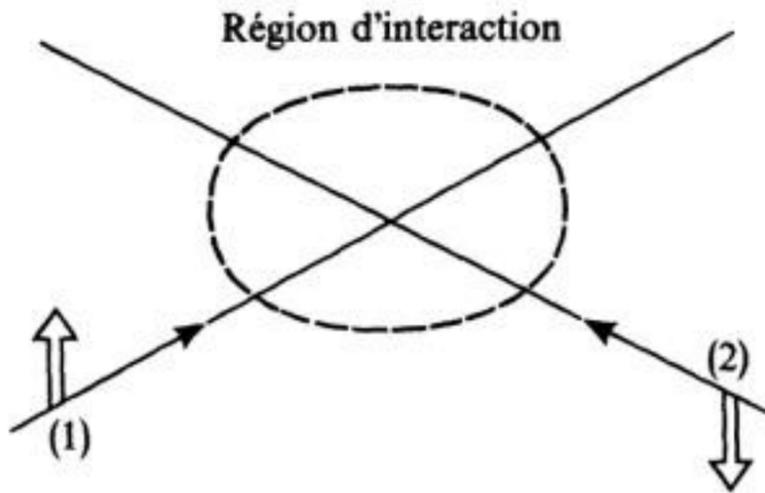


FIGURE 8

Collision entre deux particules (1) et (2) de spin 1/2 dont les variables orbitales peuvent être traitées classiquement ; l'état de spin de chaque particule est schématisé par une flèche double.

Comme  $r$  varie au cours du temps, il en est de même de  $a$ . L'allure des variations de  $a$  avec  $t$  est représentée sur la figure 9 ; le maximum correspond à l'instant où la distance entre les deux particules est minimale. Pour simplifier les raisonnements, nous remplacerons la courbe de la figure 9 par celle de la figure 10.

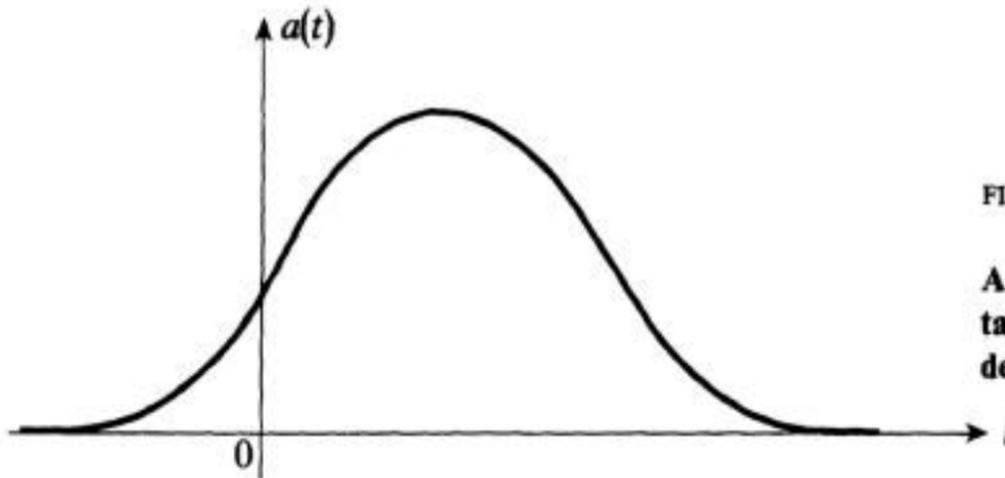


FIGURE 9

Allure des variations de la constante de couplage  $a(t)$  au cours de la collision.

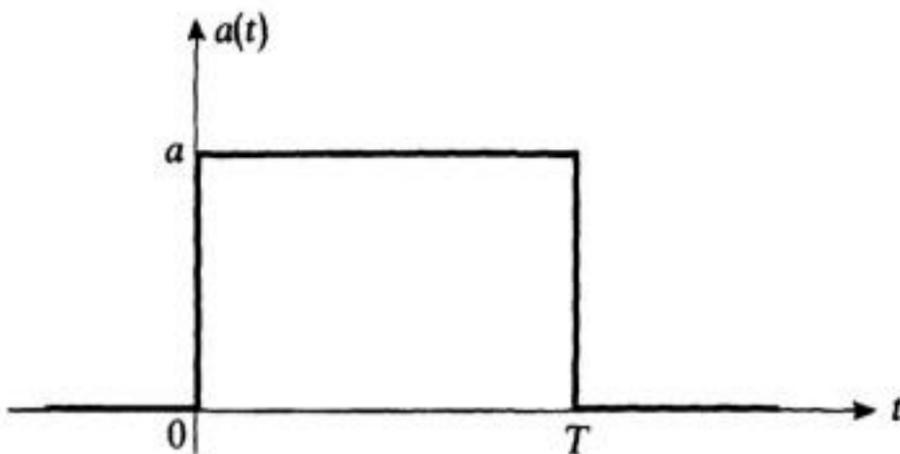


FIGURE 10

Courbe simplifiée utilisée pour schématiser les variations de la constante de couplage  $a(t)$  durant la collision.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Complément G<sub>x</sub>

## EXERCICES

1. On considère un atome de deutérium (constitué par un noyau de spin  $I = 1$  et un électron). Le moment cinétique électronique est  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , où  $\mathbf{L}$  est le moment cinétique orbital de l'électron et  $\mathbf{S}$  son spin; le moment cinétique total de l'atome est  $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ , où  $\mathbf{I}$  est le spin du noyau. Les valeurs propres de  $\mathbf{J}^2$  et  $\mathbf{F}^2$  sont désignées respectivement par  $J(J + 1)\hbar^2$  et  $F(F + 1)\hbar^2$ .

a. Quelles sont les valeurs possibles des nombres quantiques  $J$  et  $F$  pour un atome de deutérium dans le niveau fondamental  $1s$ ?

b. Même question pour un atome de deutérium dans le niveau excité  $2p$ .

2. Le noyau de l'atome d'hydrogène est un proton de spin  $I = 1/2$ .

a. Quelles sont, avec les notations de l'exercice précédent, les valeurs possibles des nombres quantiques  $J$  et  $F$  pour un atome d'hydrogène dans le niveau  $2p$ ?

b. Soient  $\{ |n, l, m\rangle \}$  les états stationnaires de l'hamiltonien  $H_0$  de l'atome d'hydrogène étudié au § C du chapitre VII.

Soit  $\{ |n, l, s, J, M_J\rangle \}$  la base obtenue en composant  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  pour former  $\mathbf{J}$  ( $M_J\hbar$  est la valeur propre de  $J_z$ ),  $\{ |n, l, s, J, I, F, M_F\rangle \}$  la base obtenue en composant  $\mathbf{J}$  et  $\mathbf{I}$  pour former  $\mathbf{F}$  ( $M_F\hbar$  est la valeur propre de  $F_z$ ).

L'opérateur moment magnétique de l'électron est :

$$\mathbf{M} = \mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})/\hbar$$

Dans chacune des multiplicités  $\mathcal{E}(n = 2, l = 1, s = 1/2, J, I = 1/2, F)$  issues du niveau  $2p$  et sous-tendues par les  $2F + 1$  vecteurs

$$|n = 2, l = 1, s = \frac{1}{2}, J, I = \frac{1}{2}, F, M_F\rangle$$

correspondant à des valeurs fixées de  $J$  et  $F$ , on peut écrire d'après le théorème de projection (cf. complément D<sub>x</sub>, §§ 2-c et 3) :

$$\mathbf{M} = g_{JF} \mu_B \mathbf{F}/\hbar$$

Calculer les différentes valeurs possibles des facteurs de Landé  $g_{JF}$  correspondant au niveau  $2p$ .

3. Soit un système constitué de deux particules de spin  $1/2$ , dont on ignore les variables orbitales. L'hamiltonien du système est :

$$H = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z}$$

où  $S_{1z}$  et  $S_{2z}$  sont les projections sur  $Oz$  des spins  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  des deux particules,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  des constantes réelles.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$[J_z, T_Q^{(K)}] = \hbar Q T_Q^{(K)} \quad (1)$$

$$[J_+, T_Q^{(K)}] = \hbar \sqrt{K(K+1) - Q(Q+1)} T_{Q+1}^{(K)} \quad (2)$$

$$[J_-, T_Q^{(K)}] = \hbar \sqrt{K(K+1) - Q(Q-1)} T_{Q-1}^{(K)} \quad (3)$$

a. Montrer qu'un opérateur scalaire est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre  $K = 0$ , et que les trois composantes standard d'un opérateur vectoriel (cf. exercice 7) sont les composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre  $K = 1$ .

b. Soit  $\{|k, J, M\rangle\}$  une base standard d'états propres communs à  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$ . En écrivant que les deux membres de (1) ont les mêmes éléments de matrice entre  $|k, J, M\rangle$  et  $|k', J', M'\rangle$ , montrer que  $\langle k, J, M | T_Q^{(K)} | k', J', M' \rangle$  est nul si  $M$  est différent de  $Q + M'$ .

c. En procédant de même avec les relations (2) et (3), montrer que les  $(2J+1)(2K+1)(2J'+1)$  éléments de matrice  $\langle k, J, M | T_Q^{(K)} | k', J', M' \rangle$  correspondant à des valeurs fixées de  $k, J, K, k', J'$ , vérifient des relations de récurrence identiques à celles satisfaites par les  $(2J+1)(2K+1)(2J'+1)$  coefficients de Clebsch-Gordan  $\langle J', K; M', Q | J, M \rangle$  (cf. complément B<sub>x</sub>, §§ 1-c et 2) correspondant à des valeurs fixées de  $J, K, J'$ .

d. En déduire que :

$$\langle k, J, M | T_Q^{(K)} | k', J', M' \rangle = \alpha \langle J', K; M', Q | J, M \rangle \quad (4)$$

où  $\alpha$  est une constante ne dépendant que de  $k, J, K, k', J'$ , qu'il est d'usage d'écrire sous la forme :

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \langle k, J || T^{(K)} || k', J' \rangle$$

e. Montrer que, réciproquement, si  $(2K+1)$  opérateurs  $T_Q^{(K)}$  vérifient la relation (4) quels que soient  $|k, J, M\rangle$  et  $|k', J', M'\rangle$ , ils satisfont aux relations (1), (2) et (3), c'est-à-dire constituent les  $(2K+1)$  composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre  $K$ .

f. Montrer que, pour une particule sans spin, les opérateurs moments multipolaires électriques  $Q_l^m$  introduits dans le complément E<sub>x</sub> sont des opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre  $l$  dans l'espace des états  $\mathcal{E}_r$  de cette particule. Montrer de plus que, lorsqu'on tient compte des degrés de liberté de spin, les opérateurs  $Q_l^m$  demeurent des opérateurs tensoriels irréductibles dans l'espace des états  $\mathcal{E}_r \otimes \mathcal{E}_s$  ( $\mathcal{E}_s$  : espace des états de spin).

g. En déduire les règles de sélection satisfaites par les  $Q_l^m$  dans une base standard  $\{|k, l, J, M_J\rangle\}$  obtenue en composant le moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  et le spin  $\mathbf{S}$  de la particule pour former le moment cinétique total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  [ $l(l+1)\hbar^2, J(J+1)\hbar^2, M_J\hbar$  sont les valeurs propres de  $\mathbf{L}^2, \mathbf{J}^2, J_z$  respectivement].



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



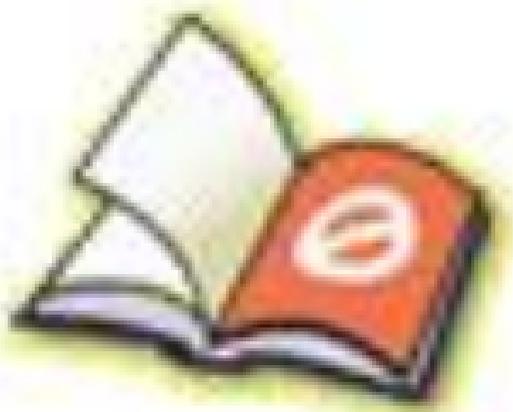
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$|1\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \varphi_p^i | \hat{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\varphi_p^i\rangle \quad (\text{B-10})$$

Par conséquent, au premier ordre dans la perturbation  $W = \lambda \hat{W}$ , le vecteur propre  $|\psi_n(\lambda)\rangle$  de  $H$  qui correspond à l'état non-perturbé  $|\varphi_n\rangle$  s'écrit :

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\varphi_p^i\rangle + O(\lambda^2) \quad (\text{B-11})$$

La correction du premier ordre au vecteur d'état est une superposition linéaire de tous les états non-perturbés autres que  $|\varphi_n\rangle$  : on dit que la perturbation  $W$  entraîne une « contamination » de l'état  $|\varphi_n\rangle$  par les autres états propres de  $H_0$ . La contribution d'un état  $|\varphi_p^i\rangle$  donné est nulle si la perturbation  $W$  n'a pas d'élément de matrice entre  $|\varphi_n\rangle$  et  $|\varphi_p^i\rangle$  ; de façon générale, la contamination par  $|\varphi_p^i\rangle$  est d'autant plus importante que le couplage induit par  $W$  entre  $|\varphi_n\rangle$  et  $|\varphi_p^i\rangle$  (caractérisé par l'élément de matrice  $\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle$ ) est plus fort et que le niveau  $E_p^0$  est plus proche du niveau  $E_n^0$  étudié.

REMARQUE :

Nous avons fait l'hypothèse que la perturbation  $W$  est petite devant l'hamiltonien non-perturbé  $H_0$ , c'est-à-dire que les éléments de matrice de  $W$  sont petits devant ceux de  $H_0$ . Il apparaît ici que cette hypothèse n'est pas suffisante : la correction du premier ordre au vecteur d'état n'est faible que si les éléments de matrice non-diagonaux de  $W$  sont petits devant les différences d'énergies non-perturbées correspondantes.

## 2. Corrections du deuxième ordre

Les corrections du second ordre peuvent être tirées, par la même méthode que ci-dessus, de l'équation de perturbation (A-11) complétée par la condition (A-16).

### a. CORRECTION A L'ÉNERGIE

Pour calculer  $\varepsilon_2$ , projetons l'équation (A-11) sur le vecteur  $|\varphi_n\rangle$  en tenant compte de (B-1) et (B-2) :

$$\langle \varphi_n | (H_0 - E_n^0) | 2 \rangle + \langle \varphi_n | (\hat{W} - \varepsilon_1) | 1 \rangle - \varepsilon_2 \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 0 \quad (\text{B-12})$$

Pour la même raison qu'au § B-1-a, le premier terme est nul ; il en est de même de  $\varepsilon_1 \langle \varphi_n | 1 \rangle$  puisque, d'après (B-9),  $|1\rangle$  est orthogonal à  $|\varphi_n\rangle$  ; nous obtenons donc :

$$\varepsilon_2 = \langle \varphi_n | \hat{W} | 1 \rangle \quad (\text{B-13})$$

c'est-à-dire, en reportant l'expression (B-10) du vecteur  $|1\rangle$  :

$$\varepsilon_2 = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \varphi_p^i | \hat{W} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} \quad (\text{B-14})$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Donc, pour calculer les valeurs propres (à l'ordre un) et les états propres (à l'ordre zéro) de l'hamiltonien  $H$  qui correspondent à un niveau non-perturbé  $E_n^0$  dégénéré, on diagonalise la matrice  $(W^{(n)})$  qui représente la perturbation\*  $W$  à l'intérieur du sous-espace propre  $\mathcal{E}_n^0$  associé à  $E_n^0$ .

Étudions de plus près l'effet au premier ordre de la perturbation  $W$  sur le niveau dégénéré  $E_n^0$ . Soient  $\varepsilon_1^j$  ( $j = 1, 2, \dots, f_n^{(1)}$ ) les diverses racines distinctes de l'équation caractéristique de  $(\hat{W}^{(n)})$ . Comme  $(\hat{W}^{(n)})$  est hermitique, ses valeurs propres sont toutes réelles, et la somme de leurs degrés de dégénérescence est égale à  $g_n$  (on a  $f_n^{(1)} \leq g_n$ ). Chacune d'elles introduit une correction différente à l'énergie. Donc, sous l'influence de la perturbation  $W = \lambda \hat{W}$ , le niveau dégénéré se scinde au premier ordre en  $f_n^{(1)}$  sous-niveaux distincts, dont les énergies s'écrivent :

$$E_{n,j}(\lambda) = E_n^0 + \lambda \varepsilon_1^j \quad j = 1, 2, \dots, f_n^{(1)} \leq g_n \quad (\text{C-6})$$

Si  $f_n^{(1)} = g_n$ , on dit que la perturbation  $W$  lève complètement la dégénérescence du niveau  $E_n^0$ ; si  $f_n^{(1)} < g_n$ , la dégénérescence n'est, au premier ordre, que partiellement levée (ou même pas du tout si  $f_n^{(1)} = 1$ ).

Choisissons maintenant une valeur propre  $\varepsilon_1^j$  de  $\hat{W}^{(n)}$ . Si cette valeur propre est non-dégénérée, le vecteur propre  $|0\rangle$  correspondant est déterminé de manière unique (à un facteur de phase près) par la relation (C-5) [ou par le système équivalent (C-4)] : il existe alors une seule valeur propre  $E(\lambda)$  de  $H(\lambda)$  égale, au premier ordre, à  $E_n^0 + \lambda \varepsilon_1^j$ , et cette valeur propre est non-dégénérée\*\*. Au contraire, si la valeur propre  $\varepsilon_1^j$  de  $\hat{W}^{(n)}$  choisie présente une dégénérescence d'ordre  $q$ , la relation (C-5) indique seulement que  $|0\rangle$  appartient au sous-espace  $\mathcal{F}_j^{(1)}$  correspondant, de dimension  $q$ .

Cette propriété de  $\varepsilon_1^j$  peut en réalité refléter plusieurs situations très différentes. Pour les distinguer, il faudrait pousser le calcul aux ordres supérieurs en  $\lambda$ , de façon à savoir si la dégénérescence est alors, ou non, levée. En effet :

(i) Une première situation possible est qu'une seule énergie exacte  $E(\lambda)$  soit, au premier ordre, égale à  $E_n^0 + \lambda \varepsilon_1^j$ , et que  $E(\lambda)$  soit  $q$  fois dégénérée (sur la figure 1, l'énergie  $E(\lambda)$  qui tend vers  $E_n^0$  lorsque  $\lambda \rightarrow 0$  est deux fois dégénérée, quelle que soit la valeur de  $\lambda$ ). A la valeur propre  $E(\lambda)$  correspond alors un sous-espace propre de dimension  $q$ , ce qui signifie que la dégénérescence des valeurs propres ne sera jamais levée, quel que soit l'ordre en  $\lambda$  auquel le calcul de perturbation est poussé.

Dans ce cas, il est impossible de déterminer parfaitement le ket propre  $|0\rangle$  à l'ordre zéro, puisque la seule condition qui lui est imposée est d'appartenir au sous-espace limite, lorsque  $\lambda \rightarrow 0$ , du sous-espace propre à  $q$  dimensions de  $H(\lambda)$  associé à  $E(\lambda)$ ; cette limite n'est autre que le sous-espace propre  $\mathcal{F}_j^{(1)}$  de  $(\hat{W}^{(n)})$  associé à la valeur propre choisie.

Cette première situation se produit fréquemment lorsque  $H_0$  et  $W$  possèdent des propriétés de symétrie communes, ce qui entraîne pour  $H(\lambda)$  l'existence d'une dégénérescence essentielle; une telle dégénérescence subsiste alors à tous les ordres dans un calcul de perturbation.

\*  $(W^{(n)})$  est simplement égale à  $\lambda(\hat{W}^{(n)})$ ; c'est pourquoi ses valeurs propres sont directement les corrections  $\lambda \varepsilon_1$ .

\*\* La démonstration de ce point est analogue à celle qui permet de montrer qu'un niveau non-dégénéré de  $H_0$  donne naissance à un niveau non-dégénéré de  $H(\lambda)$  (cf. fin du § A-2).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Complément A<sub>XI</sub>
**OSCILLATEUR HARMONIQUE A UNE DIMENSION  
 SOUMIS A UN POTENTIEL PERTURBATEUR EN  $x$ ,  $x^2$ ,  $x^3$** 

1. Perturbation par un potentiel linéaire
  - a. *Solution exacte*
  - b. *Développement de perturbation*
2. Perturbation par un potentiel quadratique
3. Perturbation par un potentiel en  $x^3$ 
  - a. *Oscillateur anharmonique*
  - b. *Développement de perturbation*
  - c. *Application : anharmonicité des vibrations d'une molécule diatomique*

Afin d'illustrer sur un cas simple les considérations générales du chapitre XI, nous allons étudier par la théorie des perturbations stationnaires l'effet d'un potentiel perturbateur en  $x$ ,  $x^2$  ou  $x^3$  sur les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension (aucun de ces niveaux n'est dégénéré, cf. chap. V).

Les deux premiers cas (potentiel perturbateur en  $x$  et  $x^2$ ) sont solubles exactement. On pourra par suite vérifier sur ces deux exemples que le développement de perturbation coïncide avec le développement limité de la solution exacte par rapport au paramètre qui caractérise l'intensité de la perturbation. Le dernier cas (potentiel perturbateur en  $x^3$ ) est très important dans la pratique. Considérons en effet un potentiel  $V(x)$ , minimum en  $x = 0$ . En première approximation, on peut remplacer  $V(x)$  par le premier terme (en  $x^2$ ) de son développement de Taylor, ce qui revient à considérer un oscillateur harmonique et donc un problème soluble exactement; le terme suivant du développement de  $V(x)$ , proportionnel à  $x^3$ , constitue alors la première correction à apporter à cette approximation. Le calcul de l'effet du terme en  $x^3$  est par suite nécessaire toutes les fois que l'on veut étudier l'anharmonicité des vibrations d'un système physique. Il permet par exemple d'évaluer les écarts du spectre de vibration des molécules diatomiques par rapport aux prévisions du modèle (purement harmonique) du complément A<sub>V</sub>.

**1. Perturbation par un potentiel linéaire**

Nous utilisons les notations du chapitre V. Soit :

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 X^2 \quad (1)$$

l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension de vecteurs propres  $|\varphi_n\rangle$  et de valeurs propres\* :

\* Pour préciser qu'il s'agit de l'hamiltonien non-perturbé nous ajoutons, comme dans le chapitre XI, l'indice 0 à la valeur propre de  $H_0$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$\begin{aligned}
 E_n &= E_n^0 + \frac{\rho}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \frac{\rho^2}{16} (n+1)(n+2) \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\rho^2}{16} n(n-1) \frac{\hbar \omega}{2} + \dots \\
 &= E_n^0 + \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \frac{\rho}{2} - \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \frac{\rho^2}{8} + \dots \\
 &= \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \left[ 1 + \frac{\rho}{2} - \frac{\rho^2}{8} + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{23}$$

qui coïncide effectivement avec le développement (20).

### 3. Perturbation par un potentiel en $x^3$

On ajoute maintenant à  $H_0$  la perturbation :

$$W = \sigma \hbar \omega \hat{X}^3 \tag{24}$$

où  $\sigma$  est un nombre réel, sans dimension, très inférieur à 1.

#### a. OSCILLATEUR ANHARMONIQUE

La figure 1 représente les variations avec  $x$  du potentiel total  $\frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + W(x)$  dans lequel se déplace la particule : en pointillés est tracé le potentiel parabolique  $\frac{1}{2} m \omega^2 x^2$  relatif à l'oscillateur harmonique « non-perturbé ». On a pris  $\sigma < 0$ , de sorte que le potentiel total (courbe en trait plein de la figure) croît moins vite pour  $x > 0$  que pour  $x < 0$ .

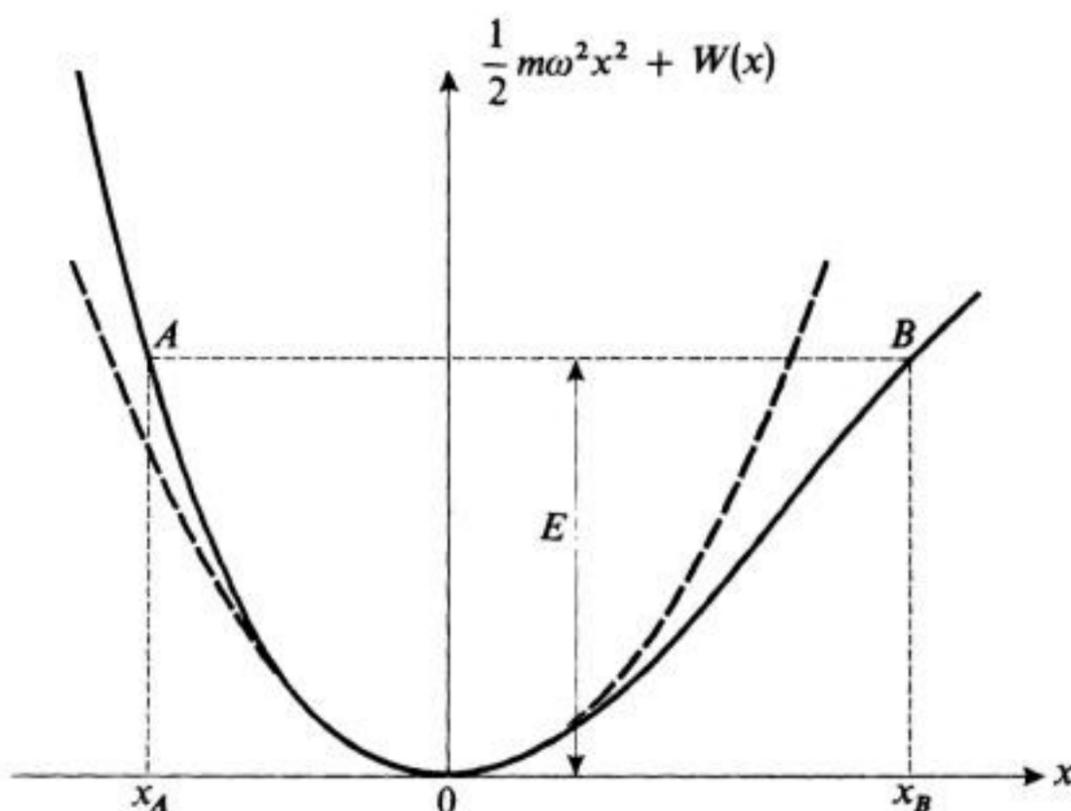


FIGURE 1

Variations avec  $x$  du potentiel associé à un oscillateur anharmonique. On traite comme une perturbation la différence entre le potentiel réel (traits pleins) et le potentiel harmonique (traits tiretés) de l'hamiltonien non perturbé ( $x_A$  et  $x_B$  sont les limites d'un mouvement classique d'énergie  $E$ ).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

que l'on appelle souvent l'harmonique 2 (bien qu'elle ne soit pas rigoureusement égale au double de  $\nu_1$ ).

## REMARQUE :

Le résultat (31-c) signifie que la valeur moyenne de  $\hat{X}$  n'est pas nulle dans le niveau fondamental. Ceci se comprend aisément d'après la figure 1. En effet, le mouvement d'oscillation n'est plus symétrique autour de  $O$ . Si  $\sigma$  est négatif (cas de la figure 1), l'oscillateur passe plus de temps dans la région  $x > 0$  que dans la région  $x < 0$  et la valeur moyenne de  $X$  doit être positive. On comprend ainsi le signe qui figure dans (31-c).

Le calcul précédent ne fait ainsi apparaître qu'une nouvelle raie dans le spectre d'absorption. En réalité, on pourrait pousser le calcul de perturbation à un ordre supérieur en  $\sigma$ , et tenir compte des termes suivants dans le développement (30) du moment dipolaire  $D(x)$ , ainsi que des termes en  $x^4$ ,  $x^5$ ... dans le développement du potentiel au voisinage de  $x = 0$ ; on trouverait alors que toutes les fréquences:

$$\nu_n = \frac{E_n - E_0}{h} \quad (33)$$

avec  $n = 3, 4, 5...$  sont présentes dans le spectre d'absorption de la molécule (avec des intensités décroissant très vite avec  $n$ ). Ceci donnerait finalement pour ce spectre l'allure représentée sur la figure 3. C'est ce que l'on observe effectivement.

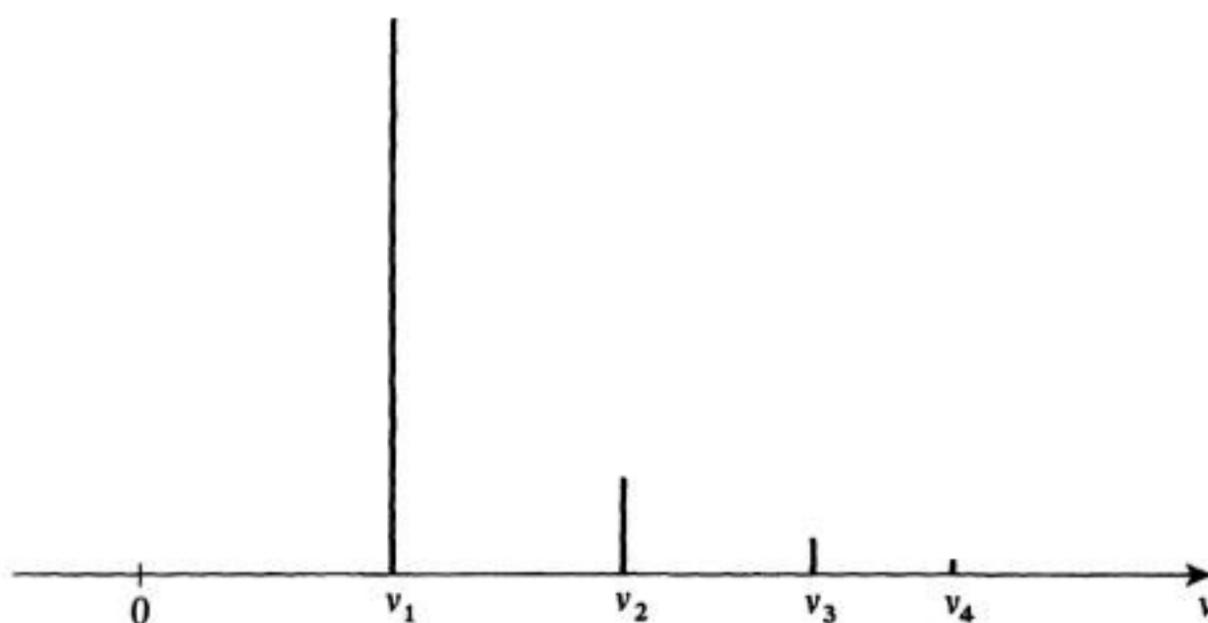


FIGURE 3

**Allure du spectre de vibration d'une molécule diatomique hétéropolaire. Par suite de l'anharmonie du potentiel et des termes d'ordre supérieur dans le développement en puissances de  $x$  (distance entre les deux atomes) du moment dipolaire  $D(x)$  de la molécule, il apparaît, en plus de la fréquence fondamentale  $\nu_1$ , une série de fréquences « harmoniques »  $\nu_2, \nu_3 \dots \nu_n \dots$ . Les raies correspondantes ne sont d'ailleurs pas tout à fait équidistantes; leur intensité décroît très vite avec  $n$ .**



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Chacun des termes  $T_q$  (ou  $T'_q$ ) figurant dans (5) est, d'après (6), le produit d'une fonction de  $\theta$  et  $\varphi$  proportionnelle à l'harmonique sphérique d'ordre deux  $Y_2^q$  par un opérateur agissant uniquement sur les degrés de liberté de spin [les opérateurs d'espace et de spin figurant dans (6) sont des tenseurs d'ordre deux;  $W$  est souvent appelé pour cette raison « interaction tenseur »].

**c. RÈGLES DE SÉLECTION**

$r, \theta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées sphériques de la particule relative associée au système des deux particules (1) et (2). L'opérateur  $W$  n'agit que sur ces variables et sur les degrés de liberté de spin des deux particules. Soit  $\{ |\varphi_{n,l,m}\rangle \}$  une base standard dans l'espace des états  $\mathcal{E}_r$  de la particule relative,  $\{ |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \}$  la base des vecteurs propres communs à  $S_{1z}$  et  $S_{2z}$  dans l'espace des états de spin ( $\varepsilon_1 = \pm, \varepsilon_2 = \pm$ ). L'espace des états dans lequel agit  $W$  peut être rapporté à la base  $\{ |\varphi_{n,l,m}\rangle \otimes |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \}$  dans laquelle il est très facile, au moyen des expressions (5) et (6), de trouver les règles de sélection auxquelles satisfont les éléments de matrice de  $W$ .

**α. Degrés de liberté de spin**

–  $T_0$  ne change ni  $\varepsilon_1$ , ni  $\varepsilon_2$ .

–  $T'_0$  fait « basculer » les deux spins en sens inverse :

$$|+, -\rangle \longrightarrow |-, +\rangle \quad \text{et} \quad |-, +\rangle \longrightarrow |+, -\rangle$$

–  $T_1$  fait basculer un seul des deux spins vers le haut :

$$|-, \varepsilon_2\rangle \longrightarrow |+, \varepsilon_2\rangle \quad \text{ou} \quad |\varepsilon_1, -\rangle \longrightarrow |\varepsilon_1, +\rangle$$

– De même,  $T_{-1}$  fait basculer un seul des deux spins vers le bas :

$$|+, \varepsilon_2\rangle \longrightarrow |-, \varepsilon_2\rangle \quad \text{ou} \quad |\varepsilon_1, +\rangle \longrightarrow |\varepsilon_1, -\rangle$$

– Enfin,  $T_2$  et  $T_{-2}$  font basculer respectivement les deux spins vers le haut et vers le bas :

$$|-, -\rangle \longrightarrow |+, +\rangle \quad \text{et} \quad |+, +\rangle \longrightarrow |-, -\rangle$$

**β. Degrés de liberté orbitaux**

Lorsqu'on calcule l'élément de matrice de  $\xi(r)T'_q$  entre l'état  $|\varphi_{n,l,m}\rangle$  et l'état  $|\varphi_{n',l',m'}\rangle$ , on voit apparaître l'intégrale angulaire :

$$\int Y_l^{m'*}(\theta, \varphi) Y_2^q(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) d\Omega \tag{7}$$

qui, d'après les résultats du complément C<sub>X</sub>, n'est différente de zéro que pour :

$$l' = l, l - 2, l + 2 \tag{8-a}$$

$$m' = m + q \tag{8-b}$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

suivant que le spin est dans l'état  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ , c'est-à-dire suivant qu'il pointe vers le haut ou vers le bas. Il s'ensuit que le champ total « vu » par la particule (2), qui est la somme de  $\mathbf{B}_0$  et  $\mathbf{b}$ , peut prendre deux valeurs possibles\*, ce qui explique l'apparition de deux fréquences de résonance pour le spin (2). Le même raisonnement permettrait évidemment de comprendre l'origine du doublet centré en  $\omega_1$ .

**b. CAS OU LES DEUX PARTICULES ONT DES MOMENTS MAGNÉTIQUES ÉGAUX**

**α. Niveaux Zeeman et spectre de résonance magnétique en l'absence d'interaction**

La formule (12) demeure valable à condition de prendre  $\omega_1$  et  $\omega_2$  égaux. Nous poserons donc :

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega = -\gamma B_0 \tag{16}$$

Les niveaux d'énergie sont représentés sur la figure (4-a). Les niveaux supérieurs

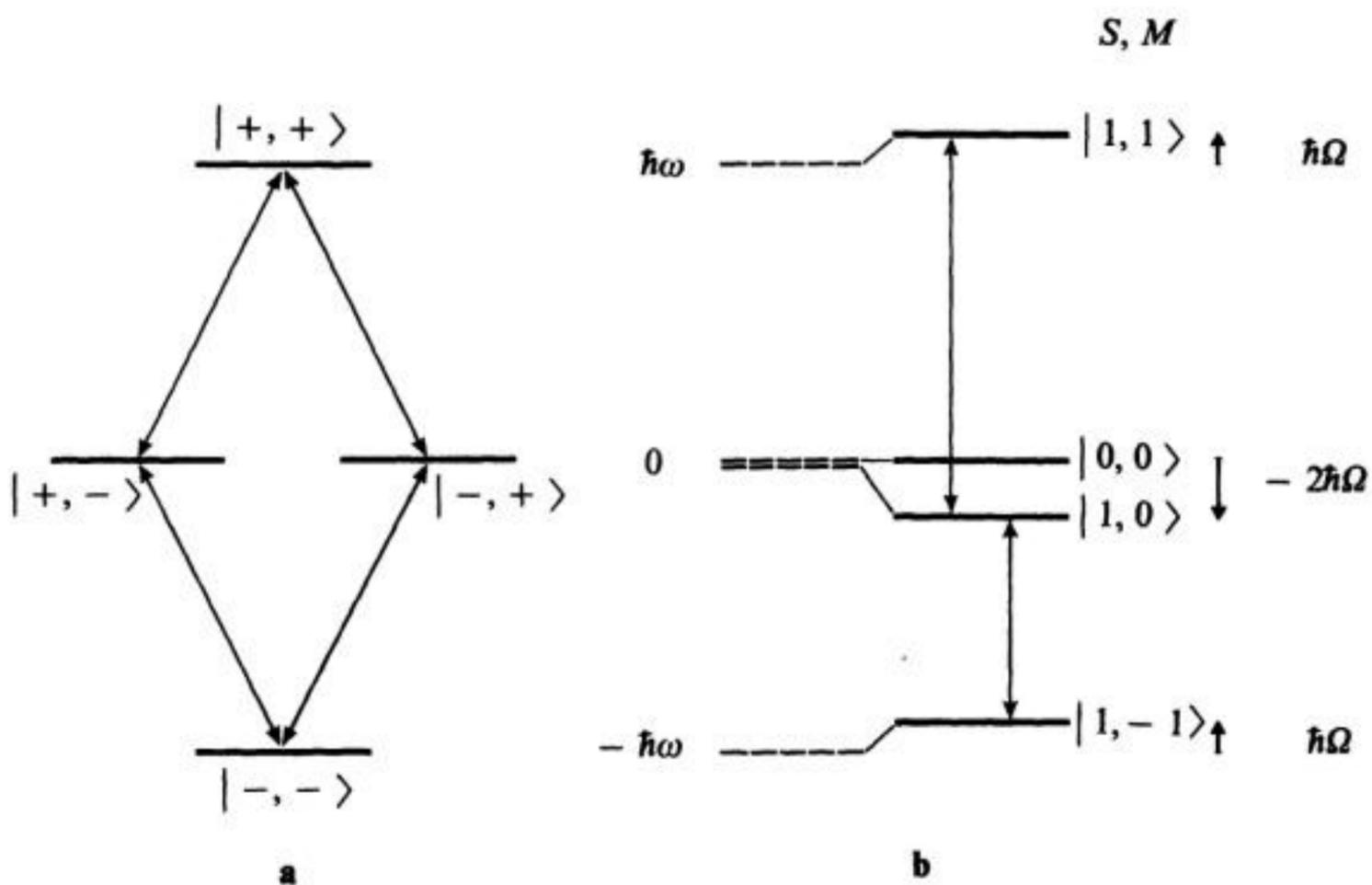


FIGURE 4

Les deux particules de spin 1/2 sont supposées avoir même moment magnétique, et par suite même pulsation de Larmor  $\omega = -\gamma B_0$ .

En l'absence d'interaction dipôle-dipôle, on obtient trois niveaux, dont l'un est dégénéré deux fois (fig. a). Sous l'effet de l'interaction dipôle-dipôle (fig. b), les niveaux précédents subissent des déplacements dont les valeurs approchées (au premier ordre en  $W$ ) sont indiquées sur la partie droite de la figure. A l'ordre zéro en  $W$ , les états stationnaires sont les états propres  $|S, M\rangle$  du spin total. Les flèches relient les niveaux entre lesquels  $S_{1x} + S_{2x}$  a un élément de matrice non nul.

\* En fait, comme  $|\mathbf{B}_0| \gg |\mathbf{b}|$ , c'est seulement la composante de  $\mathbf{b}$  sur  $\mathbf{B}_0$  qui intervient.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Complément C<sub>XI</sub>

## FORCES DE VAN DER WAALS

1. Hamiltonien d'interaction électrostatique entre deux atomes d'hydrogène
  - a. Notations
  - b. Calcul de l'énergie d'interaction électrostatique
2. Forces de Van der Waals entre deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental 1s
  - a. Existence d'une énergie d'attraction en  $-C/R^6$ .
  - b. Calcul approché de la constante  $C$
  - c. Discussion physique
3. Forces de Van der Waals entre un atome d'hydrogène dans l'état 1s et un atome d'hydrogène dans l'état 2p
  - a. Énergies des états stationnaires du système des deux atomes. Effet de résonance
  - b. Transfert d'excitation d'un atome à l'autre
4. Interaction d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental avec une paroi conductrice

Les forces qui s'exercent entre deux atomes neutres changent de caractère suivant l'ordre de grandeur de la distance  $R$  qui sépare ces deux atomes.

Considérons par exemple deux atomes d'hydrogène. Lorsque  $R$  est de l'ordre des dimensions atomiques (c'est-à-dire de l'ordre du rayon de Bohr  $a_0$ ), les fonctions d'onde électroniques se recouvrent et les deux atomes s'attirent car ils ont tendance à former une molécule  $H_2$  : l'énergie potentielle du système présente un minimum\* pour une certaine valeur  $R_e$  de la distance  $R$ . L'origine physique de cette attraction, c'est-à-dire de la liaison chimique, tient au fait que les électrons peuvent osciller entre les deux atomes (cf. §§ C-2-c et C-3-d du chapitre IV) : les fonctions d'onde stationnaires des deux électrons ne sont plus localisées autour de l'un des deux noyaux seulement, ce qui abaisse l'énergie de l'état fondamental (cf. complément G<sub>XI</sub>).

A plus grande distance, l'allure des phénomènes change complètement : les électrons ne peuvent plus passer d'un atome à l'autre car l'amplitude de probabilité d'un tel processus décroît comme le recouvrement des fonctions d'onde, c'est-à-dire exponentiellement avec la distance. L'effet prépondérant est alors l'interaction électrostatique entre les moments dipolaires électriques des deux atomes neutres, ce qui donne naissance à une énergie d'attraction globale décroissant, non plus exponentiellement, mais en  $1/R^6$  : c'est là l'origine des *forces de Van der Waals* que nous nous proposons d'étudier dans ce complément, en utilisant la théorie des perturbations stationnaires (et en nous limitant, pour simplifier, au cas de deux atomes d'hydrogène).

Il faut bien voir que la nature profonde des forces de Van der Waals et des forces responsables de la liaison chimique est la même : l'hamiltonien de base est toujours électrostatique. Ce sont seulement les variations avec  $R$  des énergies des états stationnaires quantiques du système des deux atomes qui permettent de définir et de différencier ces deux types de forces.

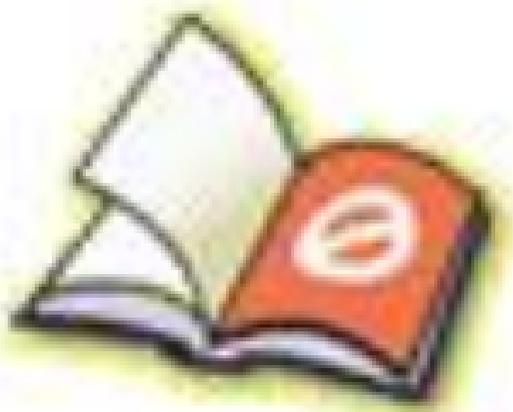
\* A très courte distance, les forces répulsives entre noyaux l'emportent toujours.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

REMARQUE :

Les autres termes  $W_{dq}$ ,  $W_{qd}$ ,  $W_{qq}$ ... issus du développement (7) font intervenir des produits de deux moments multipolaires, l'un relatif à (A), l'autre à (B), et dont l'un au moins est d'ordre supérieur à 1. Leur contribution est également nulle au premier ordre : en effet, elle s'exprime en fonction des valeurs moyennes dans l'état fondamental d'opérateurs multipolaires d'ordre supérieur ou égal à un ; or on sait (cf. complément E<sub>X</sub>, § 2-c) que de telles valeurs moyennes sont nulles dans un état  $l = 0$  (règle du triangle des coefficients de Clebsch-Gordan). Il faut donc calculer l'effet de  $W_{dd}$  au deuxième ordre, qui constitue ainsi la correction la plus importante à l'énergie.

γ. *Effet de l'interaction dipôle-dipôle au deuxième ordre*

D'après les résultats du chapitre XI, la correction d'ordre 2 à l'énergie s'écrit :

$$\varepsilon_2 = \sum'_{\substack{nlm \\ n'l'm'}} \frac{|\langle \varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B | W_{dd} | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle|^2}{-2E_I - E_n - E_{n'}} \quad (16)$$

où la notation  $\Sigma'$  signifie que l'état  $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$  est exclu de la sommation\*.

Comme  $W_{dd}$  est proportionnel à  $1/R^3$ ,  $\varepsilon_2$  est proportionnel à  $1/R^6$ . D'autre part, tous les dénominateurs d'énergie sont négatifs puisque l'on part de l'état fondamental. Donc *l'interaction dipôle-dipôle donne naissance à une énergie négative en  $1/R^6$*  :

$$\varepsilon_2 = -\frac{C}{R^6} \quad (17)$$

Les forces de Van der Waals sont donc attractives et varient en  $1/R^7$ .

Calculons enfin le développement de l'état fondamental au premier ordre inclus en  $W_{dd}$ . Il vient, d'après la formule (B-11) du chapitre XI :

$$|\psi_0\rangle = |\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle + \sum'_{\substack{nlm \\ n'l'm'}} |\varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B\rangle \frac{\langle \varphi_{n,l,m}^A; \varphi_{n',l',m'}^B | W_{dd} | \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle}{-2E_I - E_n - E_{n'}} + \dots \quad (18)$$

REMARQUE :

Les éléments de matrice figurant dans les expressions (16) et (18) font intervenir les quantités  $\langle \varphi_{n,l,m}^A | X_A | \varphi_{1,0,0}^A \rangle$   $\langle \varphi_{n',l',m'}^B | X_B | \varphi_{1,0,0}^B \rangle$  (et des quantités

\* Cette sommation porte d'ailleurs, non seulement sur les états liés, mais également sur la partie continue du spectre de  $H_{0A} + H_{0B}$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

**3. Forces de Van der Waals entre un atome d'hydrogène dans l'état 1s et un atome d'hydrogène dans l'état 2p**

**a. ÉNERGIES DES ÉTATS STATIONNAIRES DU SYSTÈME DES DEUX ATOMES. EFFET DE RÉSONANCE**

Le premier niveau excité de l'hamiltonien non-perturbé  $H_{0A} + H_{0B}$  est huit fois dégénéré : le sous-espace propre associé est sous-tendu par les huit états :  $\{ |\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,0,0}^B\rangle; |\varphi_{2,0,0}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle; |\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle, \text{ avec } m = -1, 0, +1; |\varphi_{2,1,m'}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle, \text{ avec } m' = -1, 0, +1 \}$ , qui correspondent à une situation où l'un des deux atomes est dans l'état fondamental, alors que l'autre est dans un état du niveau  $n = 2$ .

D'après la théorie des perturbations d'un niveau dégénéré, il faut, pour obtenir l'effet de  $W_{dd}$  au premier ordre, diagonaliser la matrice  $8 \times 8$  représentant la restriction de  $W_{dd}$  à l'intérieur du sous-espace propre précédent. Les seuls éléments de matrice non-nuls de  $W_{dd}$  sont ceux qui relient un état  $|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle$  à l'état  $|\varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle$ . En effet, les opérateurs  $X_A, Y_A, Z_A$  figurant dans l'expression de  $W_{dd}$  sont impairs et ne peuvent donc coupler  $|\varphi_{1,0,0}^A\rangle$  qu'à l'un des  $|\varphi_{2,1,m}^A\rangle$ ; un raisonnement analogue vaut pour  $X_B, Y_B, Z_B$ ; enfin, l'interaction dipôle-dipôle est invariante lorsqu'on effectue une rotation des deux atomes autour de l'axe  $Oz$  qui les joint, de sorte que  $W_{dd}$  commute avec  $L_{Az} + L_{Bz}$  et ne peut donc relier que deux états pour lesquels la somme des valeurs propres de  $L_{Az}$  et  $L_{Bz}$  est la même.

Donc, la matrice  $8 \times 8$  précédente se décompose en quatre matrices  $2 \times 2$  : l'une est entièrement nulle (celle qui concerne les états  $2s$ ), et les trois autres sont de la forme :

$$\begin{pmatrix} 0 & k_m/R^3 \\ k_m/R^3 & 0 \end{pmatrix} \tag{25}$$

où l'on a posé :

$$\langle \varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B | W_{dd} | \varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B \rangle = \frac{k_m}{R^3} \tag{26}$$

$k_m$  est une constante, entièrement calculable, de l'ordre de  $e^2 a_0^2$ , qu'il n'est pas nécessaire ici de préciser davantage.

La diagonalisation de la matrice (25) est immédiate. On obtient les valeurs propres  $+ k_m/R^3$  et  $- k_m/R^3$ , associées respectivement aux états propres :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle + |\varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle)$$

et

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{1,0,0}^A; \varphi_{2,1,m}^B\rangle - |\varphi_{2,1,m}^A; \varphi_{1,0,0}^B\rangle)$$

ce qui met en évidence les résultats importants suivants :



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

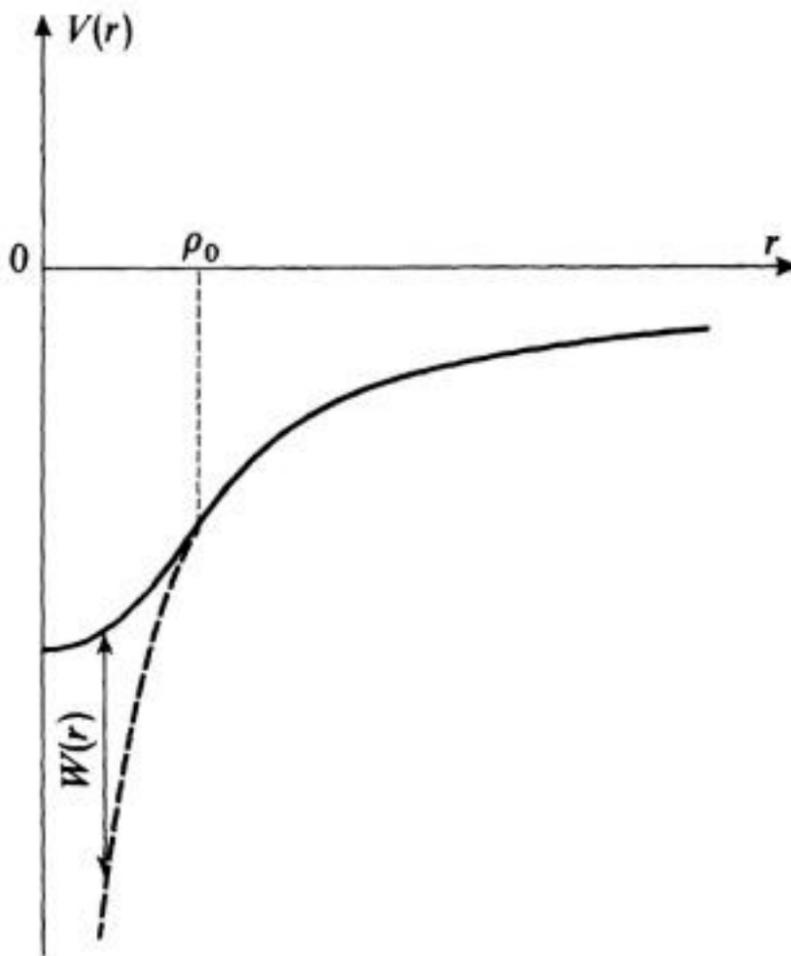


FIGURE 1

Variations avec  $r$  du potentiel électrostatique  $V(r)$  créé par la distribution de charge  $-Zq$  du noyau, que l'on suppose répartie uniformément dans une sphère de rayon  $\rho_0$ . Pour  $r \leq \rho_0$ , le potentiel est parabolique; pour  $r \geq \rho_0$ , il est coulombien [le prolongement de ce potentiel coulombien dans la zone  $r \leq \rho_0$  est représenté en tirets;  $W(r)$  est la différence entre  $V(r)$  et ce potentiel coulombien].

revient à faire  $\rho_0 = 0$  dans (1)]; les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont alors ceux qui ont été trouvés au § C du chapitre VII. Puis nous traiterons la différence  $W(r)$  entre le potentiel  $V(r)$  écrit en (1) et le potentiel coulombien comme une perturbation. Cette différence est nulle lorsque  $r$  est supérieur au rayon  $\rho_0$  du noyau; on conçoit donc qu'elle entraîne un faible déplacement des niveaux atomiques (en effet, les fonctions d'onde correspondantes s'étendent sur des dimensions de l'ordre de  $a_0 \gg \rho_0$ ), ce qui justifie un traitement par la théorie des perturbations limitée au premier ordre.

## 1. Correction énergétique au premier ordre

### a. CALCUL DE LA CORRECTION

La définition de  $W(r)$  entraîne que :

$$W(r) = \begin{cases} \frac{Ze^2}{2\rho_0} \left[ \left( \frac{r}{\rho_0} \right)^2 + \frac{2\rho_0}{r} - 3 \right] & \text{si } 0 \leq r \leq \rho_0 \\ 0 & \text{si } r \geq \rho_0 \end{cases} \quad (2)$$

Soient  $|\varphi_{n,l,m}\rangle$  les états stationnaires de l'atome hydrogénoïde en l'absence de la perturbation  $W$ . Pour évaluer l'effet de  $W$  au premier ordre, nous devons calculer les éléments de matrice :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{n,l,m} | W | \varphi_{n,l',m'} \rangle &= \int d\Omega Y_l^{m*}(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) \\ &\times \int_0^\infty r^2 dr R_{n,l}^*(r) R_{n,l'}(r) W(r) \end{aligned} \quad (3)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$\Delta E_{1,0}(Z)$  varie donc très rapidement avec  $Z$ , sous l'effet de plusieurs facteurs concordants : lorsque  $Z$  augmente,  $a_0$  décroît et  $\rho_0$  croît. L'effet de volume est donc nettement plus important pour les ions hydrogénoïdes lourds que pour l'hydrogène.

## REMARQUE :

L'effet de volume existe également pour tous les atomes; il est responsable d'un déplacement isotopique des raies du spectre d'émission. En effet, pour deux isotopes distincts du même élément chimique, le nombre  $Z$  de protons du noyau est le même, mais le nombre  $A - Z$  de neutrons est différent; les répartitions spatiales des charges nucléaires ne sont alors pas identiques pour les deux noyaux.

En fait, pour les atomes légers, le déplacement isotopique provient principalement de l'effet d'entraînement du noyau (*cf.* complément A<sub>VII</sub>, § 1-a- $\alpha$ ). Au contraire, pour les atomes lourds (où la masse réduite varie très peu d'un isotope à l'autre), l'effet d'entraînement est faible; par contre, l'effet de volume croît avec  $Z$ , et il devient prépondérant.

## b. ATOMES MUONIQUES

Nous avons déjà discuté plus haut de quelques propriétés simples des atomes muoniques (*cf.* compléments A<sub>V</sub>, § 4 et A<sub>VII</sub>, § 2-a). En particulier, nous avons signalé que le rayon de Bohr qui leur est associé est nettement plus faible que pour les atomes ordinaires (ceci provient de ce que la masse du muon  $\mu^-$  est approximativement égale à 207 fois celle de l'électron). D'après la discussion qualitative du § 1-b, on peut donc s'attendre à un effet de volume important pour les atomes muoniques. Nous allons l'évaluer en choisissant deux cas extrêmes : atome muonique léger (hydrogène) et lourd (plomb).

 $\alpha.$  Atome muonique d'hydrogène

Le rayon de Bohr est alors :

$$a_0(\mu^-, p^+) \simeq \frac{a_0}{207} \quad (27)$$

c'est-à-dire de l'ordre de 250 fermi; il reste donc encore dans ce cas nettement supérieur à  $\rho_0$ . Si l'on remplace, dans (19),  $a_0$  par  $a_0/207$ , il vient :

$$\Delta E_{1,0}(\mu^-, p^+) \simeq 1,9 \cdot 10^{-5} \times E_I(\mu^-, p^+) \simeq 5 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \quad (28)$$

Bien que l'effet de volume soit beaucoup plus important que pour l'atome d'hydrogène ordinaire, cette fois encore il n'apporte qu'une petite correction aux niveaux d'énergie.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

soit, puisque  $\langle H \rangle$  est un nombre :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle \delta \langle H \rangle \\ = \langle \psi | [H - \langle H \rangle] | \delta \psi \rangle + \langle \delta \psi | [H - \langle H \rangle] | \psi \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

La valeur moyenne  $\langle H \rangle$  sera stationnaire si :

$$\delta \langle H \rangle = 0 \quad (10)$$

ce qui signifie d'après (9) :

$$\langle \psi | [H - \langle H \rangle] | \delta \psi \rangle + \langle \delta \psi | [H - \langle H \rangle] | \psi \rangle = 0 \quad (11)$$

Posons :

$$|\varphi \rangle = [H - \langle H \rangle] |\psi \rangle \quad (12)$$

L'égalité (11) s'écrit alors simplement :

$$\langle \varphi | \delta \psi \rangle + \langle \delta \psi | \varphi \rangle = 0 \quad (13)$$

Cette dernière relation doit être vérifiée pour tout ket infinitésimal  $|\delta \psi \rangle$ ; en particulier, si l'on choisit :

$$|\delta \psi \rangle = \delta \lambda |\varphi \rangle \quad (14)$$

(où  $\delta \lambda$  est un infiniment petit réel), (13) devient :

$$2 \langle \varphi | \varphi \rangle \delta \lambda = 0 \quad (15)$$

Le ket  $|\varphi \rangle$  est donc de norme nulle et par suite nécessairement nul; ceci entraîne, compte tenu de la définition (12) :

$$H |\psi \rangle = \langle H \rangle |\psi \rangle \quad (16)$$

Par conséquent, la valeur moyenne  $\langle H \rangle$  est stationnaire si et seulement si le vecteur d'état  $|\psi \rangle$  auquel elle correspond est vecteur propre de  $H$ , et les valeurs stationnaires de  $\langle H \rangle$  sont les valeurs propres de l'hamiltonien.

On peut donc généraliser la méthode des variations, et l'appliquer à la détermination approchée des valeurs propres de l'hamiltonien  $H$  : si la fonction  $\langle H \rangle(\alpha)$  obtenue à partir des kets d'essai  $|\psi(\alpha)\rangle$  présente plusieurs extremums, ceux-ci fournissent des valeurs approchées de certaines des énergies  $E_n$  (cf. exercice 10 du complément H<sub>X1</sub>).

### c. CAS PARTICULIER :

#### FAMILLE D'ESSAI FORMANT UN SOUS-ESPACE VECTORIEL

Supposons que l'on prenne pour kets d'essai l'ensemble des kets appartenant à un sous-espace vectoriel  $\mathcal{F}$  de  $\mathcal{E}$ . Dans ce cas, la méthode des variations revient à la *résolution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien  $H$  à l'intérieur de  $\mathcal{F}$* , et non plus dans  $\mathcal{E}$  tout entier.

Pour le comprendre, il suffit d'appliquer le raisonnement du § 1-b en se restreignant à des kets  $|\psi \rangle$  du sous-espace  $\mathcal{F}$ . Les extremums de  $\langle H \rangle$ , caractérisés par  $\delta \langle H \rangle = 0$ , sont obtenus lorsque  $|\psi \rangle$  est vecteur propre de  $H$  dans  $\mathcal{F}$ ;



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

### 3. Discussion

L'exemple du § 2-b montre qu'il est facile d'obtenir l'énergie fondamentale d'un système, sans commettre une erreur considérable, à partir de kets d'essai choisis de façon quelconque. C'est là l'un des principaux avantages de la méthode des variations. Il est d'ailleurs parfaitement compréhensible que, la valeur propre exacte étant un minimum de la valeur moyenne  $\langle H \rangle$ , celle-ci varie peu autour de ce minimum.

Par contre, et le même argument permet également de le comprendre, l'état « approché » peut être assez différent du véritable état propre. C'est ainsi que, dans l'exemple du § 2-b, la fonction d'onde  $1/(x^2 + a_0)$  [où  $a_0$  est donné par la formule (32)] décroît trop vite pour les faibles valeurs de  $x$  et beaucoup trop lentement lorsque  $x$  devient grand; le tableau I précise cette affirmation qualitative : on y a porté, pour différentes valeurs de  $x^2$ , celles de la fonction propre exacte normée :

$$\varphi_0(x) = (2\alpha_0/\pi)^{1/4} e^{-\alpha_0 x^2}$$

[ $\alpha_0$  étant défini en (22)] et de la fonction d'onde approchée normée :

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} (a_0)^{3/4} \psi_{a_0}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(a_0)^{3/4}}{x^2 + a_0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\sqrt{2}\alpha_0)^{1/4} \frac{1}{1 + 2\sqrt{2}\alpha_0 x^2} \quad (35)$$

$x\sqrt{\alpha_0}$	$\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha_0 x^2}$	$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(2\sqrt{2})^{1/4}}{1 + 2\sqrt{2}\alpha_0 x^2}$
0	0,893	1,034
1/2	0,696	0,605
1	0,329	0,270
3/2	0,094	0,140
2	0,016	0,083
5/2	0,002	0,055
3	0,000 1	0,039

TABLEAU I

Il faut donc être très prudent lorsqu'on veut calculer ensuite, à partir de l'état approché fourni par la méthode variationnelle, des propriétés physiques autres que l'énergie du système. En effet, la validité du résultat obtenu varie énormément suivant la grandeur physique considérée. Dans le problème particulier que nous étudions ici, on trouve par exemple que la valeur moyenne approchée de l'opérateur  $X^2$ \* n'est pas très différente de la valeur exacte :

\* La valeur moyenne de  $X$  est automatiquement nulle, c'est-à-dire correcte, car nous avons pris des fonctions d'essai paires.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

### 1. Première approche du problème : discussion qualitative

Reprenons l'exemple de la molécule ionisée  $H_2^+$ , que nous avons déjà étudié dans les §§ C-2-c et C-3-d du chapitre IV. Considérons donc deux protons  $P_1$  et  $P_2$ , dont les positions sont fixes, et un électron subissant leur attraction électrostatique. Cet électron est soumis à un potentiel  $V(\mathbf{r})$  qui a l'allure indiquée sur la figure 1. Quels sont, en fonction de la distance  $R$  entre  $P_1$  et  $P_2$  (considérée comme un paramètre), les énergies possibles et les états stationnaires correspondants ?

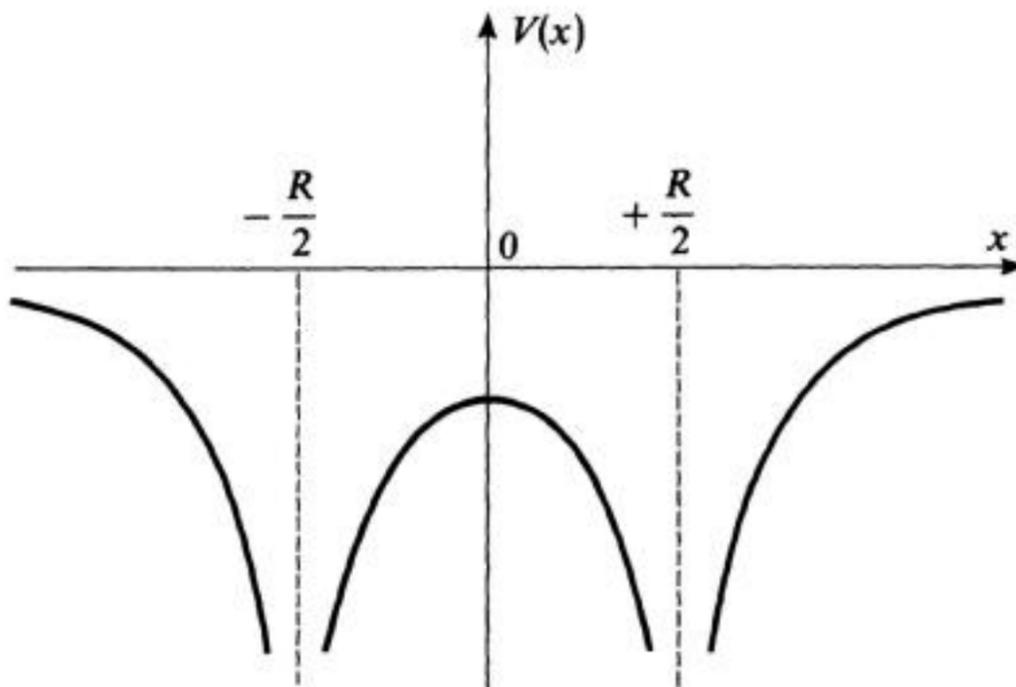


FIGURE 1

Potential vu par l'électron, dans la molécule ionisée  $H_2^+$ , lorsqu'il se déplace sur l'axe  $Ox$  défini par les deux protons. On obtient deux puits séparés par une barrière. Si, à un instant donné, l'électron est localisé dans l'un des deux puits, il peut passer dans l'autre puits par effet tunnel à travers la barrière.

Commençons par considérer le cas limite où  $R \gg a_0$  ( $a_0$  étant le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène). Le niveau fondamental est alors deux fois dégénéré. En effet, l'électron peut former un atome d'hydrogène soit avec  $P_1$ , soit avec  $P_2$ ; il est pratiquement insensible à l'attraction de l'autre proton, qui est très éloigné. En d'autres termes, le couplage entre les états  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  considéré au chapitre IV (états localisés au voisinage de  $P_1$  ou de  $P_2$ ; cf. fig. 13 du chapitre IV) est alors négligeable, de sorte que  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  sont pratiquement des états stationnaires.

Si maintenant on choisit une valeur de  $R$  comparable à  $a_0$ , il n'est plus possible de négliger l'attraction de l'un ou l'autre des protons. En effet, si l'électron est à l'instant initial localisé au voisinage de l'un d'entre eux, et même si son énergie est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel située entre  $P_1$  et  $P_2$  (cf. fig. 1), il peut passer par effet tunnel sur l'autre proton. Nous avons d'ailleurs étudié au chapitre IV l'effet du couplage entre les états  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  et montré qu'il produit une oscillation du système entre ces deux états (aspect



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

α. Description du modèle; hypothèses simplificatrices

Considérons donc une chaîne linéaire indéfinie d'ions positifs régulièrement espacés. Comme dans le chapitre IV, nous allons supposer que l'électron, lorsqu'il est lié à un ion donné, n'a qu'un seul état possible : nous noterons  $|v_n\rangle$  l'état de l'électron lorsqu'il forme un atome avec le  $n$ ème ion de la chaîne. Pour simplifier, nous négligeons le recouvrement mutuel des fonctions d'onde  $v_n(x)$  associées à des atomes voisins, et nous supposons la base  $\{|v_n\rangle\}$  orthonormée :

$$\langle v_n | v_p \rangle = \delta_{np} \tag{1}$$

Nous allons de plus nous limiter au sous-espace de l'espace des états engendré par les kets  $|v_n\rangle$ . Il est évident qu'en restreignant de la sorte l'espace des états accessibles à l'électron, on fait une approximation. Sa justification peut être obtenue à partir de la méthode des variations (cf. complément E<sub>XI</sub>) : en diagonalisant l'hamiltonien  $H$ , non dans l'espace total, mais dans celui engendré par les  $|v_n\rangle$ , on peut montrer qu'on obtient une bonne approximation des véritables énergies de l'électron.

Écrivons maintenant la matrice représentant l'hamiltonien  $H$  dans la base  $\{|v_n\rangle\}$ . Les ions jouant tous des rôles équivalents, les éléments de matrice  $\langle v_n | H | v_n \rangle$  sont nécessairement tous égaux à une même énergie  $E_0$ . En plus de ces éléments diagonaux,  $H$  a également des éléments non-diagonaux  $\langle v_n | H | v_p \rangle$  (couplage entre les divers états  $|v_n\rangle$ , qui traduit la possibilité pour l'électron de passer d'un ion à un autre). Ce couplage est évidemment très faible pour des ions éloignés; c'est pourquoi nous ne tiendrons compte que des éléments de matrice  $\langle v_n | H | v_{n\pm 1} \rangle$ , que nous prendrons égaux à une constante réelle  $-A$ . Dans ces conditions, la matrice (infinie) représentant  $H$  s'écrit :

$$(H) = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & E_0 & -A & 0 & 0 \\ & -A & E_0 & -A & 0 \\ & 0 & -A & E_0 & -A \\ & 0 & 0 & -A & E_0 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \tag{2}$$

Pour trouver les énergies possibles et les états stationnaires correspondants, il faut diagonaliser cette matrice.

β. Énergies possibles; notion de bande d'énergie

Soit  $|\varphi\rangle$  un vecteur propre de  $H$ ; écrivons-le sous la forme :

$$|\varphi\rangle = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} c_q |v_q\rangle \tag{3}$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Ces nouvelles conditions aux limites, appelées conditions aux limites périodiques, ou encore « conditions de Born-Von Karman » (conditions B.V.K.), consistent à imposer à la fonction d'onde de prendre la même valeur aux deux extrémités de la chaîne. On peut encore imaginer que l'on met bout à bout une infinité de chaînes identiques, toutes de longueur  $L$ , la fonction d'onde de l'électron devant être périodique de période  $L$ . Les équations (5) demeurent toujours valables, de même que leur solution (6), mais la périodicité de la fonction d'onde impose maintenant :

$$e^{ikL} = 1 \quad (20)$$

Par suite, les seules valeurs possibles de  $k$  sont de la forme :

$$k_n = n \frac{2\pi}{L} \quad (21)$$

où  $n$  est un entier positif, négatif ou nul. Vérifions alors que les conditions B.V.K. redonnent bien le résultat correct en ce qui concerne le nombre d'états stationnaires contenus dans la bande. Il faut pour cela calculer le nombre de valeurs permises  $k_n$  comprise dans la première zone de Brillouin ; on l'obtient en divisant la largeur  $2\pi/l$  de cette zone par l'intervalle  $2\pi/L$  entre deux valeurs successives de  $k$ , ce qui redonne bien :

$$\frac{2\pi/l}{2\pi/L} = \frac{L}{l} = \mathcal{N} - 1 \simeq \mathcal{N} \quad (22)$$

Il faudrait également vérifier que les  $\mathcal{N}$  états stationnaires obtenus à partir des conditions B.V.K. se répartissent dans la bande permise avec la même densité\*  $\rho(E)$  que les vrais états stationnaires (associés aux conditions aux limites réelles). En effet, la densité d'états  $\rho(E)$  joue un rôle très important pour la compréhension des propriétés physiques d'un solide (nous discuterons ce point dans le complément C<sub>XIV</sub>), et il importe donc que les nouvelles conditions aux limites ne la modifient pas. Le fait que les conditions B.V.K. donnent la densité d'états correcte sera démontré dans le complément C<sub>XIV</sub> (§ 1-c) sur l'exemple simple d'un gaz d'électrons libres enfermés dans une « boîte rigide » ; on peut en effet, dans ce cas, calculer les vrais états stationnaires et les comparer à ceux que l'on obtient en utilisant des conditions aux limites périodiques sur les parois de la boîte (voir aussi le § 3 du complément O<sub>III</sub>).

#### b. DISCUSSION PHYSIQUE

A partir d'un niveau discret et non-dégénéré pour un atome isolé (par exemple le niveau fondamental), nous avons donc obtenu pour la chaîne d'ions considérée une série d'énergies possibles, regroupées dans une bande permise de largeur  $4A$ . Si nous étions partis d'un autre niveau de l'atome (par exemple le premier niveau excité), nous aurions obtenu une autre bande d'énergie, et ainsi de suite : chaque niveau atomique donne une bande d'énergie et il apparaît, comme le montre la figure 6, une série de bandes permises, séparées par des bandes interdites.

\*  $\rho(E)dE$  est le nombre d'états stationnaires distincts d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Pour traiter le problème exactement, il faudrait écrire l'hamiltonien du système des trois particules et résoudre son équation aux valeurs propres. Il est cependant possible de simplifier considérablement ce problème en se plaçant dans le cadre de *l'approximation de Born-Oppenheimer* (cf. complément A<sub>V</sub>, § 1-a) : le mouvement de l'électron dans la molécule étant considérablement plus rapide que celui des protons, on peut en première approximation négliger ce dernier; on est alors ramené à résoudre l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien de l'électron soumis à l'attraction des deux protons supposés fixes. Autrement dit, la distance  $R$  entre les deux protons est traitée, non comme une variable quantique, mais comme un *paramètre*, dont dépend l'hamiltonien électronique et l'énergie totale du système.

Dans le cas de l'ion  $H_2^+$ , il se trouve que l'équation ainsi simplifiée est exactement soluble pour toute valeur de  $R$ . Il n'en est cependant pas de même pour les autres molécules, plus complexes. On doit alors faire appel à la *méthode des variations*, que nous avons décrite dans le complément E<sub>X1</sub>. Bien que nous nous limitons ici à l'étude de l'ion  $H_2^+$ , nous allons utiliser la méthode des variations, puisque c'est elle qui est généralisable aux autres molécules.

**b. NOTATIONS**

Nous désignerons par  $R$  la distance entre les deux protons situés en  $P_1$  et  $P_2$ , par  $r_1$  et  $r_2$  la distance entre l'électron et chacun des deux protons (fig. 1). Nous rapporterons ces longueurs à l'unité atomique naturelle constituée par le rayon de Bohr  $a_0$  (cf. chap. VII, § C-2), en posant :

$$\begin{aligned} \rho &= R/a_0 \\ \rho_1 &= r_1/a_0 \quad \rho_2 = r_2/a_0 \end{aligned} \tag{1}$$

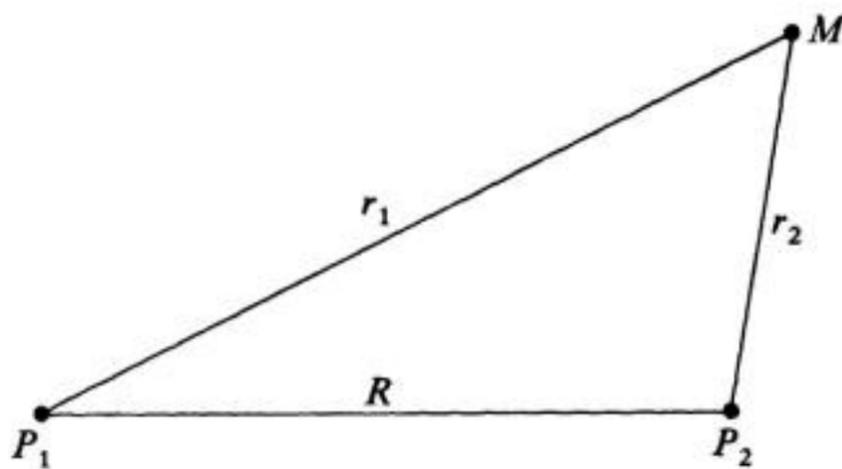


FIGURE 1

On désigne par  $r_1$  la distance entre l'électron ( $M$ ) et le proton  $P_1$ , par  $r_2$  la distance entre l'électron et le proton  $P_2$ , et par  $R$  la distance internucléaire  $P_1P_2$ .

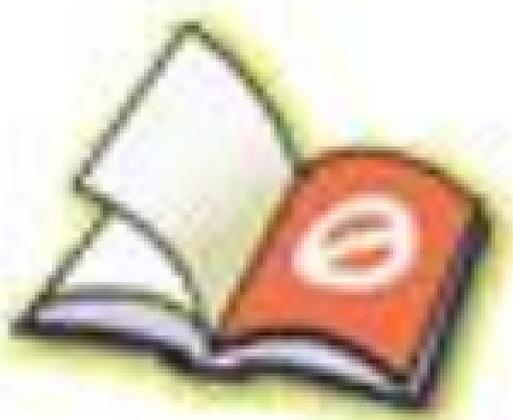
La fonction d'onde normée associée à l'état fondamental  $1s$  d'un atome d'hydrogène constitué autour du proton  $P_1$  s'écrit alors :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\rho_1} \tag{2}$$

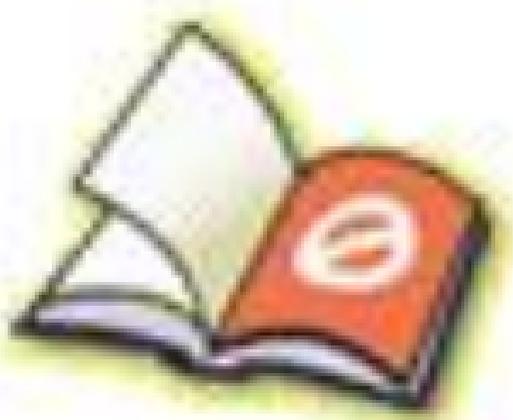
Nous exprimerons de même les énergies en fonction de l'unité naturelle  $E_I = e^2/2a_0$ ;  $E_I$  est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \varphi_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\rho_1} \\ \langle \mathbf{r} | \varphi_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\rho_2} \end{aligned} \quad (14)$$

Nous prendrons comme famille de kets d'essai le sous-espace vectoriel  $\mathcal{F}$  de l'espace des états engendré par ces deux kets, c'est-à-dire l'ensemble des kets  $|\psi\rangle$  tels que :

$$|\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle \quad (15)$$

La méthode des variations (complément E<sub>X1</sub>) consiste alors à rendre stationnaire :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (16)$$

à l'intérieur de cette famille d'essai. Comme il s'agit ici d'un sous-espace vectoriel, la valeur moyenne  $\langle H \rangle$  est extrême lorsque  $|\psi\rangle$  est vecteur propre de  $H$  à l'intérieur de ce sous-espace  $\mathcal{F}$ , la valeur propre correspondante constituant une approximation d'une véritable valeur propre de  $H$  dans l'espace des états total.

**b. ÉQUATION AUX VALEURS PROPRES DE L'HAMILTONIEN  $H$  DANS LE SOUS-ESPACE VECTORIEL  $\mathcal{F}$  DES KETS D'ESSAI**

La résolution de l'équation aux valeurs propres de  $H$  à l'intérieur du sous-espace  $\mathcal{F}$  est légèrement compliquée par le fait que  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  ne sont pas orthogonaux.

Un vecteur  $|\psi\rangle$  quelconque de  $\mathcal{F}$  est de la forme (15). Pour qu'il soit vecteur propre de  $H$  dans  $\mathcal{F}$  avec la valeur propre  $E$ , il faut et il suffit que :

$$\langle \varphi_i | H | \psi \rangle = E \langle \varphi_i | \psi \rangle \quad i = 1, 2 \quad (17)$$

c'est-à-dire :

$$\sum_{j=1}^2 c_j \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = E \sum_{j=1}^2 c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (18)$$

Posons :

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \\ H_{ij} &= \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

On doit résoudre un système de deux équations linéaires et homogènes :

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11}) c_1 + (H_{12} - ES_{12}) c_2 &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21}) c_1 + (H_{22} - ES_{22}) c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

où  $S$ ,  $C$  et  $A$  sont donnés par les formules (25), (32) et (40), et représentés sur la figure 3. Notons que les éléments non-diagonaux du déterminant (21) ne sont appréciables que si les orbitales  $\varphi_1(\mathbf{r})$  et  $\varphi_2(\mathbf{r})$  se recouvrent partiellement; en effet, dans la définition (39) de  $A$  comme dans celle de  $S$ , figure le produit  $\varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})$ .

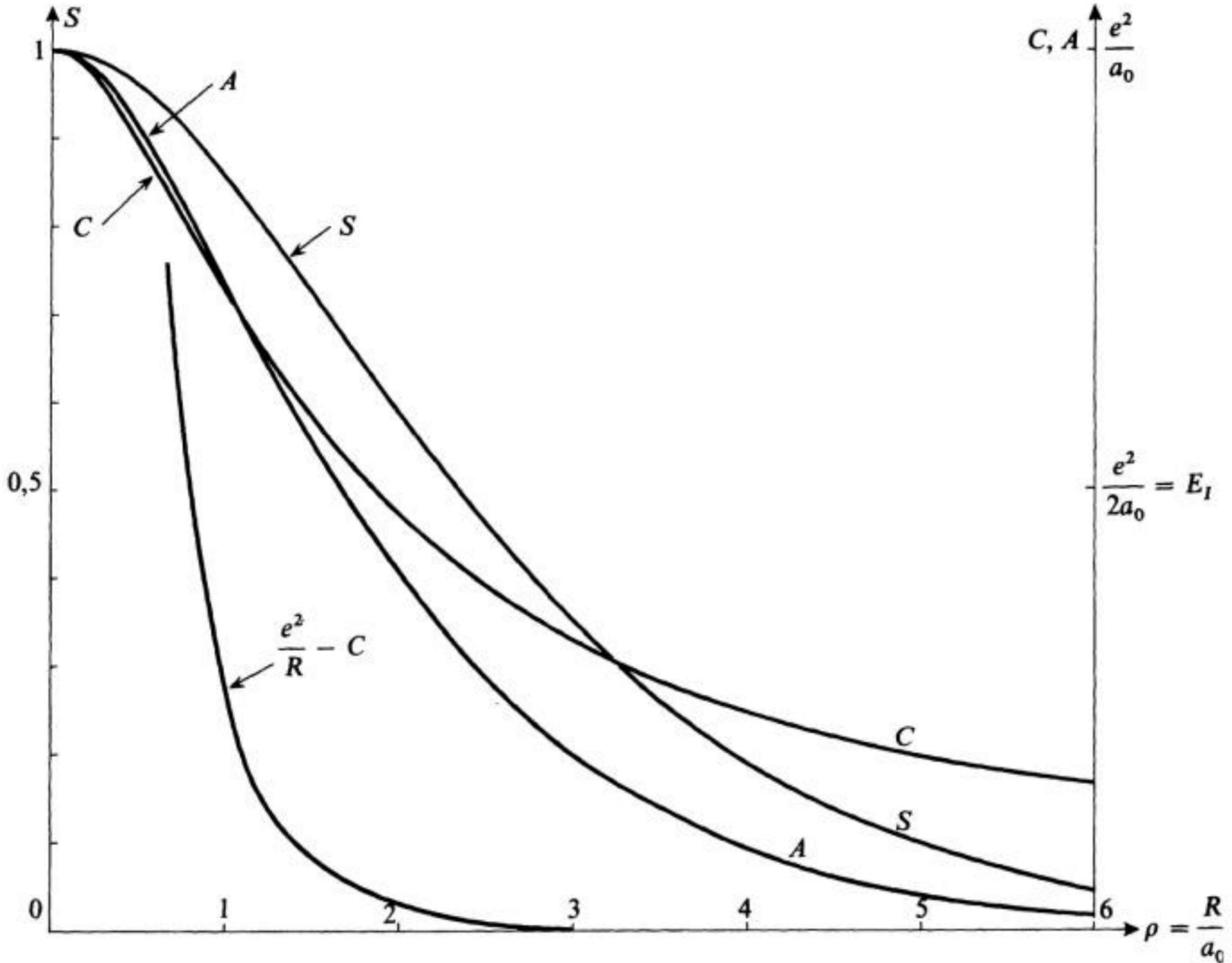


FIGURE 3

Variations de  $S$  (intégrale de recouvrement),  $C$  (intégrale de Coulomb) et  $A$  (intégrale de résonance) en fonction de  $\rho = R/a_0$ . Lorsque  $R \rightarrow \infty$ ,  $S$  et  $A$  tendent exponentiellement vers zéro, alors que  $C$  décroît seulement en  $e^2/R$  (l'interaction « écrantée »  $\frac{e^2}{R} - C$  du proton  $P_1$  avec l'atome centré en  $P_2$  décroît cependant, elle aussi, exponentiellement).

d. ÉTATS LIANT ET ANTILIAINT

α. Calcul des énergies approchées

Posons :

$$E = \varepsilon E_I$$

$$A = \alpha E_I$$

$$C = \gamma E_I$$

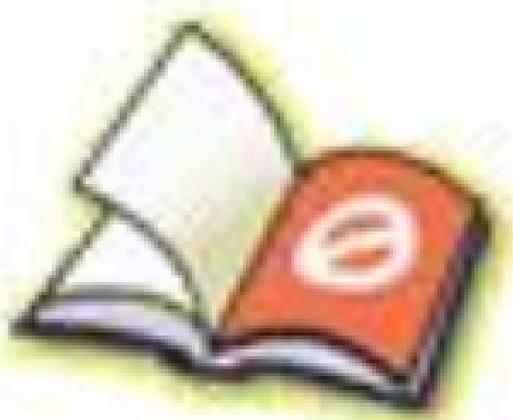
$$(43)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

lorsque  $\rho \rightarrow 0$ . Si l'on soustrait la répulsion  $e^2/R$  entre les deux protons, ce qui donne l'énergie électronique, on obtient :

$$E_- - \frac{e^2}{R} \xrightarrow{R \rightarrow 0} -3E_I \quad (54)$$

D'autre part, comme  $|\varphi_1\rangle$  tend vers  $|\varphi_2\rangle$ ,  $|\psi_-\rangle$  se réduit à  $|\varphi_1\rangle$  (état fondamental 1s de l'atome d'hydrogène).

Ce résultat est manifestement incorrect. Lorsque  $R = 0$ , on a l'équivalent\* d'un ion hélium  $\text{He}^+$ . L'énergie électronique de l'état fondamental de  $\text{H}_2^+$  doit coïncider, pour  $R = 0$ , avec celle de l'état fondamental de  $\text{He}^+$  ; comme le noyau d'hélium est un noyau de  $Z = 2$ , cette énergie est (cf. complément A<sub>VII</sub>) :

$$-Z^2E_I = -4E_I \quad (55)$$

et non  $-3E_I$ . D'autre part, la fonction d'onde  $\psi_-(\mathbf{r})$  ne devrait pas tendre vers  $\varphi_1(\mathbf{r}) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-\rho}$ , mais vers  $(\pi a_0^3/Z^3)^{-1/2} e^{-Z\rho}$  avec  $Z = 2$  (orbite de Bohr deux fois plus petite). Ceci permet de comprendre pourquoi le désaccord entre le résultat exact et celui du § 2 précédent devient important pour les faibles valeurs de  $R$  (fig. 2) : ce calcul utilise des orbitales atomiques trop étendues lorsque les deux protons sont très proches.

Une amélioration possible consiste donc à élargir la famille des kets d'essai en se basant sur ces arguments physiques, et à utiliser des kets de la forme :

$$|\psi\rangle = c_1 |\varphi_1(Z)\rangle + c_2 |\varphi_2(Z)\rangle \quad (56)$$

où  $|\varphi_1(Z)\rangle$  et  $|\varphi_2(Z)\rangle$  sont associés à des orbitales atomiques 1s de rayon  $a_0/Z$ , centrées en  $P_1$  et  $P_2$ . L'état fondamental correspond toujours pour des raisons de symétrie à  $c_1 = c_2$ . On considère  $Z$  comme un paramètre variationnel en cherchant, pour chaque valeur de  $R$ , la valeur de  $Z$  qui rend l'énergie minimale.

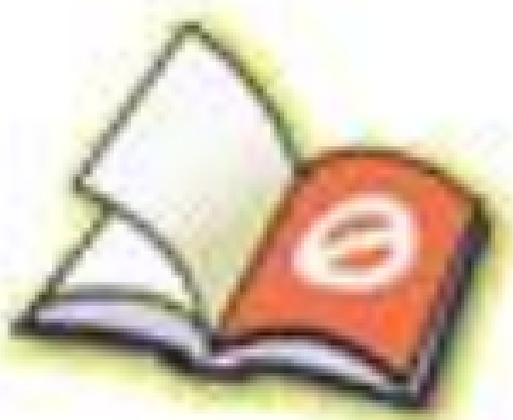
Le calcul peut être mené jusqu'au bout en coordonnées elliptiques. On trouve (cf. fig. 5), que la valeur optimale de  $Z$  décroît de  $Z = 2$  pour  $R = 0$  à  $Z = 1$  pour  $R \rightarrow \infty$ , ce qui est tout à fait satisfaisant physiquement.

La courbe obtenue pour  $\Delta E_-$  est beaucoup plus proche de la courbe exacte (cf. fig. 2). Le tableau I donne les valeurs de l'abscisse et de l'ordonnée du minimum de  $\Delta E_-$ , obtenues à partir des divers modèles considérés dans ce complément. On vérifie bien sur ce tableau que les énergies trouvées par la méthode des variations sont toujours supérieures à l'énergie exacte du niveau fondamental ; de plus, on voit qu'un élargissement de la famille des kets d'essai améliore l'énergie obtenue.

## b. RÉSULTATS POUR $R$ GRAND

Lorsque  $R \rightarrow \infty$ , on constate sur (48) que  $E_+$  et  $E_-$  tendent vers la même valeur  $-E_I$ , et ceci de manière exponentielle. En fait, cette limite ne devrait pas être obtenue aussi rapidement. Pour le voir, abordons le problème de manière perturbative, comme dans le complément C<sub>XI</sub> (forces de Van der Waals) ou E<sub>XII</sub> (effet Stark de l'atome d'hydrogène). Évaluons la perturbation apportée à l'énergie d'un atome d'hydrogène (dans l'état 1s) situé en  $P_2$  par la présence d'un proton  $P_1$  situé à une distance  $R$  très grande devant  $a_0$  ( $\rho \gg 1$ ). Le proton  $P_1$  crée au voisinage

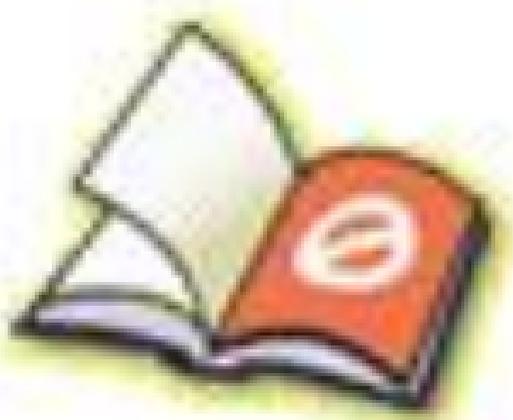
\* En plus des deux protons, le noyau d'hélium comporte bien sûr un ou deux neutrons.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

principe de Pauli (chap. XIV, § D-1) et en remplissant d'abord les états d'énergies les plus basses (cette façon de procéder est analogue à celle qui est décrite pour les atomes à plusieurs électrons dans le complément A<sub>XIV</sub>). Nous allons, dans ce paragraphe, indiquer les principales propriétés de ces orbitales moléculaires excitées de l'ion H<sub>2</sub><sup>+</sup>, tout en gardant présentes à l'esprit les possibilités de généralisation à des molécules plus complexes.

a. **SYMÉTRIES ET NOMBRES QUANTIQUES.  
NOTATION SPECTROSCOPIQUE**

(i) Le potentiel  $V$  créé par les deux protons possède la symétrie de révolution autour de l'axe  $P_1P_2$ , que nous prendrons pour axe  $Oz$ . Ceci signifie que  $V$ , et par suite l'hamiltonien  $H$  de l'électron, ne dépendent pas de la variable angulaire  $\varphi$  qui repère l'orientation autour de  $Oz$  du plan  $MP_1P_2$  contenant l'axe  $Oz$  et le point  $M$  courant de l'espace. Il s'ensuit que  $H$  commute avec la composante  $L_z$  du moment cinétique orbital de l'électron [en représentation  $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$ ,  $L_z$  devient l'opérateur différentiel  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , qui commute avec tout opérateur indépendant de  $\varphi$ ]. On peut donc trouver un système d'états propres de  $H$  qui soient également états propres de  $L_z$ , et les classer d'après les valeurs propres  $m\hbar$  de  $L_z$ .

(ii) Le potentiel  $V$  est également invariant dans une réflexion par rapport à un plan quelconque contenant  $P_1P_2$ , c'est-à-dire l'axe  $Oz$ . Dans une telle réflexion, un état propre de  $L_z$  de valeur propre  $m\hbar$  est transformé en un état propre de  $L_z$  de valeur propre  $-m\hbar$  (la réflexion change le sens de rotation de l'électron autour de  $Oz$ ). Par suite de l'invariance de  $V$ , l'énergie d'un état stationnaire ne dépend que de  $|m|$ .

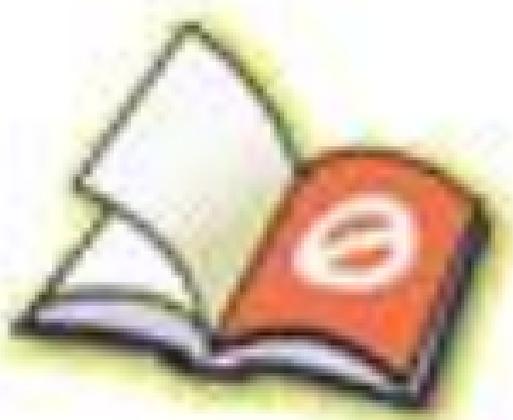
En notation spectroscopique, on affecte à chaque orbitale moléculaire une lettre grecque indiquant la valeur de  $|m|$ , suivant la correspondance :

$$\begin{aligned} |m| = 0 &\leftrightarrow \sigma \\ |m| = 1 &\leftrightarrow \pi \\ |m| = 2 &\leftrightarrow \delta \end{aligned} \tag{58}$$

(on notera l'analogie avec la notation spectroscopique atomique :  $\sigma, \pi, \delta$  rappellent  $s, p, d$ ). Par exemple, comme l'état fondamental  $1s$  de l'atome d'hydrogène a un moment cinétique orbital nul, les deux orbitales que nous avons étudiées aux paragraphes précédents sont des orbitales  $\sigma$  (on peut d'ailleurs montrer que ceci est également vrai pour les fonctions d'onde stationnaires exactes, et pas seulement pour les états approchés obtenus par la méthode variationnelle).

Ce qui précède n'utilise pas le fait que les deux protons de l'ion H<sub>2</sub><sup>+</sup> ont des charges égales; la classification  $\sigma, \pi, \delta$  des orbitales moléculaires reste donc valable pour une molécule diatomique hétéropolaire.

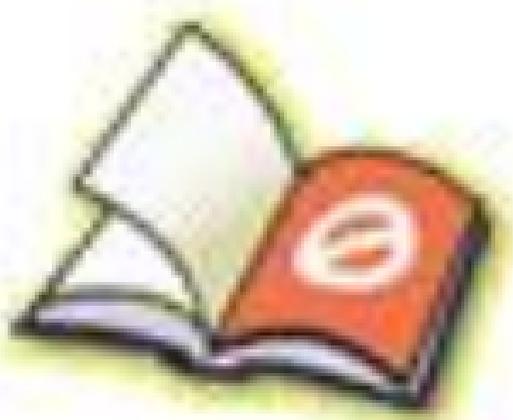
(iii) Dans l'ion H<sub>2</sub><sup>+</sup> (et plus généralement dans les molécules diatomiques homopolaires), le potentiel  $V$  est invariant dans une réflexion par rapport au milieu  $O$  de  $P_1P_2$ . On peut donc choisir les fonctions propres de l'hamiltonien  $H$  de façon qu'elles aient une parité définie par rapport au point  $O$ . Pour une orbitale paire, on ajoute à la lettre grecque caractérisant  $|m|$  un indice  $g$  (de l'allemand



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

l'orbitale correspondant à (60-b) est paire par rapport au point  $O$  et impaire par rapport au plan médiateur de  $P_1P_2$  : c'est une orbitale antiliante, notée  $\pi_g^*(2p_x)$ . Insistons sur le fait que ces orbitales  $\pi$  admettent un *plan de symétrie*, et non plus un axe de révolution comme les orbitales  $\sigma$ .

Bien entendu, les orbitales moléculaires issues des états atomiques  $2p_y$  se déduisent des précédentes par une rotation de  $\pi/2$  autour de  $P_1P_2$ .

Des orbitales  $\pi$  analogues aux précédentes interviennent dans les doubles ou triples liaisons issues d'atomes tels que le carbone (*cf.* complément E<sub>VII</sub>, §§ 3-c et 4-c).

REMARQUE :

Nous avons vu plus haut (§ 2-d) que la séparation énergétique entre niveaux liant et antiliant provient du recouvrement entre les fonctions d'onde atomiques. Or, pour une même distance  $R$ , le recouvrement entre les orbitales  $\varphi_{2p_z}^1$  et  $\varphi_{2p_z}^2$ , qui pointent l'une vers l'autre, est plus important que le recouvrement de  $\varphi_{2p_x}^1$  et  $\varphi_{2p_x}^2$ , dont les axes sont parallèles (fig. 8 et 10). On en déduit que l'écart entre  $\sigma_g(2p_z)$  et  $\sigma_u^*(2p_z)$  est supérieur à l'écart entre  $\pi_u(2p_x)$  et  $\pi_g^*(2p_x)$  [ou  $\pi_u(2p_y)$  et  $\pi_g^*(2p_y)$ ]. L'ordre de succession des niveaux correspondants est indiqué sur la figure 12.

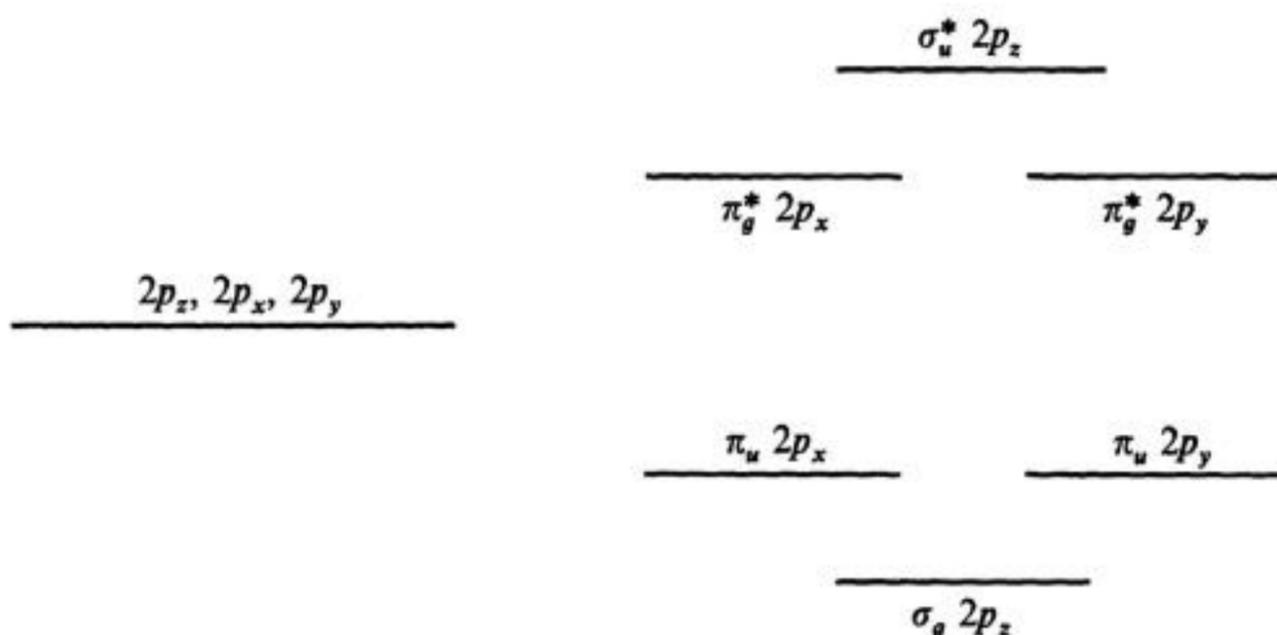
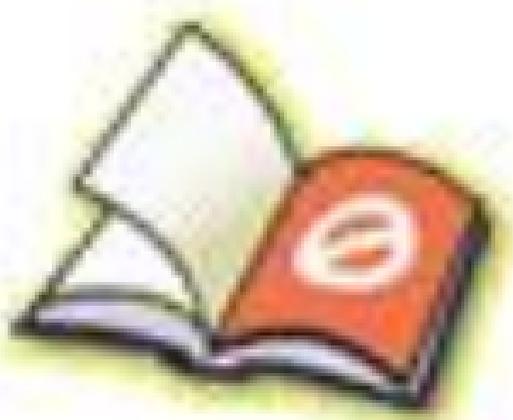


FIGURE 12

Schéma indiquant les énergies des diverses orbitales moléculaires excitées construites à partir d'orbitales atomiques  $2p_z$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  centrées en  $P_1$  et  $P_2$  (l'axe  $Oz$  est choisi suivant  $P_1P_2$ ). Par raison de symétrie, les orbitales moléculaires issues des orbitales atomiques  $2p_x$  sont dégénérées avec celles issues des orbitales atomiques  $2p_y$ . L'écart entre les orbitales moléculaires liante et antiliante  $\pi_u(2p_{x,y})$  et  $\pi_g^*(2p_{x,y})$  est cependant moins grand que l'écart correspondant aux orbitales moléculaires  $\sigma_g(2p_z)$  et  $\sigma_u^*(2p_z)$ . Ceci est dû au recouvrement plus important des deux orbitales atomiques  $2p_z$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$H_e(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) | \psi(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) \rangle = E_e(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) | \psi(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) \rangle \quad (79)$$

où :

$$H_e(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) = T_e + V_{ee} + V_{en}(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) = H - V_{nn}(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) \quad (80)$$

et où l'énergie électronique  $E_e$  est reliée à l'énergie totale  $E$  par :

$$E_e(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) = E(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) - V_{nn}(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_N^n) \quad (81)$$

Nous pouvons appliquer le théorème d'Euler à l'énergie potentielle classique, car c'est une fonction homogène de degré  $-1$  de l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires. Comme les opérateurs  $\mathbf{R}_i^e$  commutent tous entre eux, nous en déduisons l'égalité entre opérateurs quantiques :

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k^n \cdot \nabla_k^n V + \sum_{i=1}^Q \mathbf{R}_i^e \cdot \nabla_i^e V = -V \quad (82)$$

où  $\nabla_k^n$  et  $\nabla_i^e$  désignent les opérateurs obtenus par substitution des  $\mathbf{R}_i^e$  aux  $\mathbf{r}_i^e$  dans les gradients par rapport à  $\mathbf{r}_k^n$  et  $\mathbf{r}_i^e$  de l'expression classique de l'énergie potentielle. L'égalité (82) servira de base à notre démonstration du théorème du viriel.

### β. Démonstration du théorème du viriel

Appliquons l'égalité (73) au cas particulier où :

$$A = \sum_{i=1}^Q \mathbf{R}_i^e \cdot \mathbf{P}_i^e \quad (83)$$

Pour cela, calculons le commutateur de  $H$  et de  $A$  :

$$\begin{aligned} \left[ H, \sum_{i=1}^Q \mathbf{R}_i^e \cdot \mathbf{P}_i^e \right] &= \sum_{i=1}^Q \sum_{x,y,z} \{ [H, X_i^e] P_{xi}^e + X_i^e [H, P_{xi}^e] \} \\ &= i\hbar \sum_{i=1}^Q \left\{ -\frac{(\mathbf{P}_i^e)^2}{m} + \mathbf{R}_i^e \cdot \nabla_i^e V \right\} \end{aligned} \quad (84)$$

(on a utilisé les relations de commutation d'une fonction de l'impulsion avec la position, ou inversement ; cf. complément B<sub>II</sub>, § 4-c). Le premier terme de l'accolade est proportionnel à l'énergie cinétique  $T_e$  ; d'après (82) le second terme vaut :

$$-V - \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k^n \cdot \nabla_k^n V \quad (85)$$

Par suite, l'égalité (73) nous donne :

$$2 \langle T_e \rangle + \langle V \rangle + \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k^n \cdot \langle \nabla_k^n V \rangle = 0 \quad (86)$$

c'est-à-dire encore, comme l'hamiltonien  $H$  ne dépend des paramètres  $\mathbf{r}_k^n$  que par l'intermédiaire de  $V$  :

$$2 \langle T_e \rangle + \langle V \rangle = - \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k^n \cdot \langle \nabla_k^n H \rangle \quad (87)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Comme  $S$  est constamment supérieur à  $A/2E_I$  (cf. fig. 3), ce calcul tendrait à indiquer que  $\Delta T_e$  est toujours négatif. Ceci apparaît d'ailleurs sur la figure 13, où l'on a représenté en traits tiretés les variations des expressions approchées (52) et (53); on voit notamment sur cette figure que, d'après le calcul variationnel,  $\Delta T_e$  est négatif à l'équilibre ( $\rho \simeq 2,5$ ) et  $\Delta V$  positif; ces résultats sont tous deux inexacts d'après (99). Nous voyons ici les limites d'un calcul variationnel, qui fournit une valeur acceptable pour l'énergie totale  $\langle T_e + V \rangle$ , mais pas pour  $\langle T_e \rangle$  et  $\langle V \rangle$  séparément; ces dernières valeurs moyennes dépendent trop de la fonction d'onde.

Le théorème du viriel permet, sans avoir besoin de recourir au calcul rigoureux évoqué au § 1-c, d'obtenir une bien meilleure approximation pour  $\langle T_e \rangle$  et  $\langle V \rangle$ . Il suffit en effet d'appliquer les égalités exactes (92) à l'énergie  $E$  calculée par la méthode des variations; on s'attend à trouver ainsi un résultat acceptable puisque l'approximation variationnelle n'est utilisée que pour fournir l'énergie totale  $E$ . Les valeurs ainsi obtenues pour  $\langle T_e \rangle$  et  $\langle V \rangle$  sont représentées par des courbes en tirets courts sur la figure 13; à titre de comparaison, on a également porté en traits pleins les vraies valeurs de  $\langle T_e \rangle$  et  $\langle V \rangle$  (obtenues par application du théorème du viriel à la courbe en traits pleins de la figure 2). Tout d'abord, on constate que pour  $\rho = 2,5$  les courbes en tirets courts indiquent, comme on doit s'y attendre, que  $\Delta T_e$  est positif et  $\Delta V$  négatif. De plus, l'allure générale de ces courbes reproduit assez fidèlement celle des courbes en traits pleins : tant que  $\rho \gtrsim 1,5$ , le théorème du viriel appliqué à l'énergie variationnelle donne en fait des valeurs très proches de la réalité, ce qui est une amélioration considérable par rapport au calcul direct des valeurs moyennes dans les états approchés.

(ii) Comportement de  $\langle T \rangle$  et  $\langle V \rangle$

Les courbes en traits pleins de la figure 13 (courbes exactes) montrent que  $\langle T_e \rangle \rightarrow 4E_I$  et  $\langle V \rangle \rightarrow +\infty$  lorsque  $R \rightarrow 0$ . Effectivement, lorsque  $R = 0$  on a l'équivalent d'un ion  $\text{He}^+$  pour lequel l'énergie cinétique électronique est  $4E_I$ ; la divergence de  $\langle V \rangle$  est due au terme  $\langle V_{nn} \rangle = e^2/R$  qui devient infini lorsque  $R \rightarrow 0$  (l'énergie potentielle électronique  $\langle V_e \rangle = \langle V \rangle - e^2/R$  reste finie et tend vers  $-8E_I$ , qui est bien sa valeur dans l'ion  $\text{He}^+$ ).

Le comportement pour  $R$  grand mérite une discussion plus détaillée. Nous avons vu plus haut (§ 3-b) que l'énergie  $E_-$  de l'état fondamental se comporte, lorsque  $R \gg a_0$ , comme :

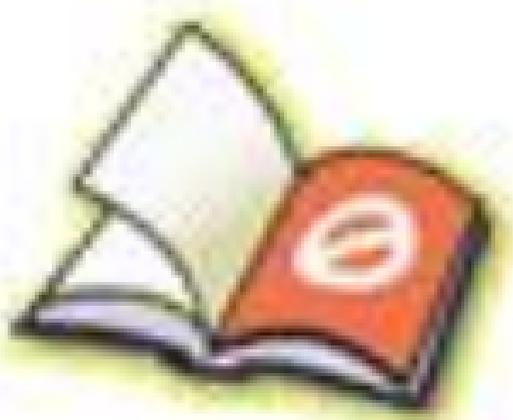
$$E_- \simeq -E_I - \frac{a}{R^4} \quad (101)$$

où  $a$  est une constante proportionnelle à la polarisabilité de l'atome d'hydrogène. En portant ce résultat dans les formules (92), on obtient :

$$\begin{aligned} \langle T_e \rangle &\simeq E_I - \frac{3a}{R^4} \\ \langle V \rangle &\simeq -2E_I + \frac{2a}{R^4} \end{aligned} \quad (102)$$

Lorsque  $R$  décroît à partir d'une valeur très grande,  $\langle T_e \rangle$  commence donc par décroître en  $1/R^4$  à partir de sa valeur asymptotique  $E_I$ ,  $\langle V \rangle$  à croître à partir de  $-2E_I$ . Ces variations changent ensuite de sens (il ne peut en être autrement puisque  $\langle T_e \rangle_0$  est plus grand que  $\langle T_e \rangle_\infty$ ,  $\langle V \rangle_0$  plus petit que  $\langle V \rangle_\infty$ ) : lorsque  $R$  continue à diminuer (cf. fig. 13),  $\langle T_e \rangle$  passe par un minimum, puis croît ensuite jusqu'à sa valeur  $4E_I$  pour  $R = 0$ ; quant à l'énergie potentielle  $\langle V \rangle$ , elle passe par un maximum, décroît ensuite, passe par un minimum, puis tend vers l'infini lorsque  $R \rightarrow 0$ . Comment interpréter ces variations ?

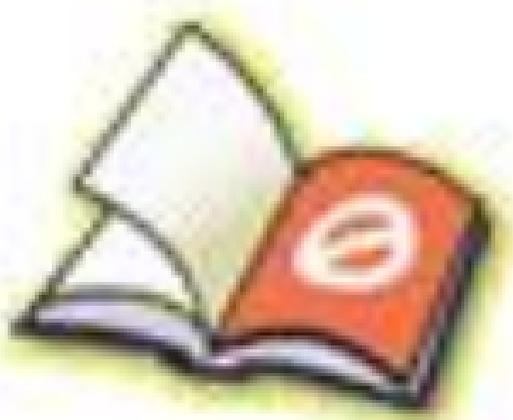
Comme nous l'avons noté à plusieurs reprises, les éléments non-diagonaux  $H_{12}$  et  $H_{21}$  du déterminant (21) tendent exponentiellement vers zéro lorsque  $R \rightarrow \infty$ ; nous pouvons donc raisonner uniquement sur  $H_{11}$  ou  $H_{22}$  pour discuter les variations de l'énergie de l'ion  $\text{H}_2^+$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

4. On considère une particule  $P$  de masse  $\mu$  assujettie à se déplacer dans le plan  $xOy$  sur un cercle de centre  $O$  et de rayon fixe  $\rho$  (rotateur à deux dimensions). L'unique variable du système est donc l'angle  $\alpha = (Ox, OP)$  et l'état quantique de la particule est défini par la fonction d'onde  $\psi(\alpha)$  (qui représente l'amplitude de probabilité de trouver la particule au point du cercle repéré par l'angle  $\alpha$ ). En chaque point du cercle,  $\psi(\alpha)$  ne prend qu'une valeur, de sorte que :

$$\psi(\alpha + 2\pi) = \psi(\alpha)$$

$\psi(\alpha)$  est normée si :

$$\int_0^{2\pi} |\psi(\alpha)|^2 d\alpha = 1$$

a. On considère l'opérateur  $M = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\alpha}$ .  $M$  est-il hermitique? Calculer les valeurs propres et les fonctions propres normées de  $M$ . Quelle est la signification physique de  $M$ ?

b. L'énergie cinétique de la particule s'écrit :

$$H_0 = \frac{M^2}{2\mu\rho^2}$$

Calculer les valeurs propres et les fonctions propres de  $H_0$ . Les énergies trouvées sont-elles dégénérées?

c. A l'instant  $t = 0$ , la particule a pour fonction d'onde  $N \cos^2 \alpha$  (où  $N$  est un coefficient de normalisation). Discuter la localisation de la particule sur le cercle à un instant ultérieur  $t$ .

d. On suppose que la particule a une charge  $q$  et qu'elle interagit avec un champ électrique uniforme  $\mathcal{E}$  parallèle à  $Ox$ . Il faut donc ajouter à l'hamiltonien  $H_0$  la perturbation :

$$W = -q\mathcal{E}\rho \cos \alpha$$

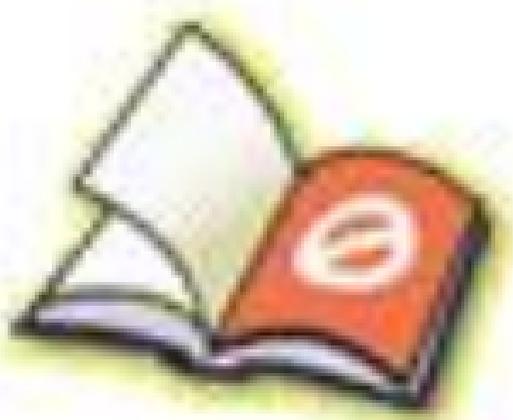
Calculer la nouvelle fonction d'onde du niveau fondamental au premier ordre inclus en  $\mathcal{E}$ . Déterminer le coefficient de proportionnalité  $\chi$  (susceptibilité linéaire) entre le dipôle électrique parallèle à  $Ox$  acquis par la particule et le champ  $\mathcal{E}$ .

e. On considère la molécule d'éthane  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  et on s'intéresse à la rotation d'un groupement  $\text{CH}_3$  par rapport à l'autre, autour de la droite qui joint les deux atomes de carbone.

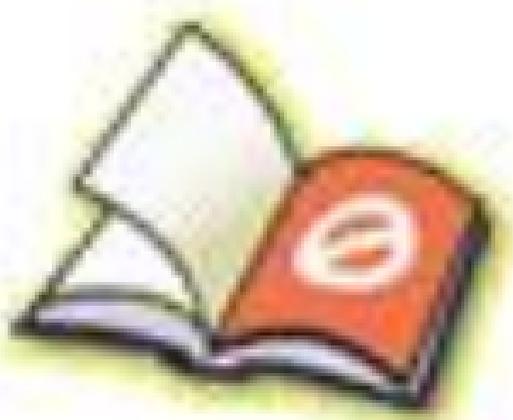
En première approximation, cette rotation peut se faire librement, et l'hamiltonien  $H_0$  introduit en b décrit l'énergie cinétique de rotation de l'un des groupements  $\text{CH}_3$  par rapport à l'autre (il faut toutefois remplacer  $2\mu\rho^2$  par  $\lambda I$ , où  $I$  est le moment d'inertie du groupement  $\text{CH}_3$  par rapport à l'axe de rotation et  $\lambda$  une



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

b. En majorant les termes de la série qui donne  $\varepsilon_2$ , donner une limite supérieure de  $\varepsilon_2$  (cf. § B-2-c du chapitre XI). Donner de même une limite inférieure de  $\varepsilon_2$  obtenue en ne conservant que le terme prépondérant de la série.

Avec quelle précision les deux limites précédentes permettent-elles d'encadrer la valeur exacte du déplacement  $\Delta E$  du niveau fondamental à l'ordre 2 inclus en  $\mathcal{E}$ ?

c. On se propose de calculer à présent le déplacement  $\Delta E$  par la méthode des variations. On choisit comme fonction d'essai :

$$\psi_\alpha(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \left[ 1 + \alpha q \mathcal{E} \left( x - \frac{a}{2} \right) \right]$$

où  $\alpha$  est le paramètre de variation. Expliquer ce choix de fonction d'essai.

Calculer l'énergie moyenne  $\langle H \rangle(\alpha)$  de l'état fondamental au second ordre inclus en  $\mathcal{E}$  [on suppose en effet que  $\mathcal{E}$  est assez petit pour qu'il soit suffisant de prendre le développement limité de  $\langle H \rangle(\alpha)$  au second ordre inclus en  $\mathcal{E}$ ]. Déterminer la valeur optimale de  $\alpha$ . En déduire le résultat  $\Delta E_{\text{var}}$  que donne la méthode des variations pour le déplacement du niveau fondamental au second ordre en  $\mathcal{E}$ .

En comparant  $\Delta E_{\text{var}}$  aux résultats de b, évaluer la précision de la méthode des variations appliquée à cet exemple.

On donne les intégrales :

$$\frac{2}{a} \int_0^a \left( x - \frac{a}{2} \right) \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right) dx = -\frac{16na}{\pi^2} \frac{1}{(1-4n^2)^2}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\frac{2}{a} \int_0^a \left( x - \frac{a}{2} \right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = \frac{a^2}{2} \left( \frac{1}{6} - \frac{1}{\pi^2} \right)$$

$$\frac{2}{a} \int_0^a \left( x - \frac{a}{2} \right) \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = -\frac{a}{2\pi}$$

On prendra pour tous les calculs numériques  $\pi^2 = 9,87$ .

9. On veut calculer l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène par la méthode des variations, en prenant pour fonctions d'essai des fonctions  $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$  à symétrie sphérique, dont la dépendance en  $r$  est donnée par :

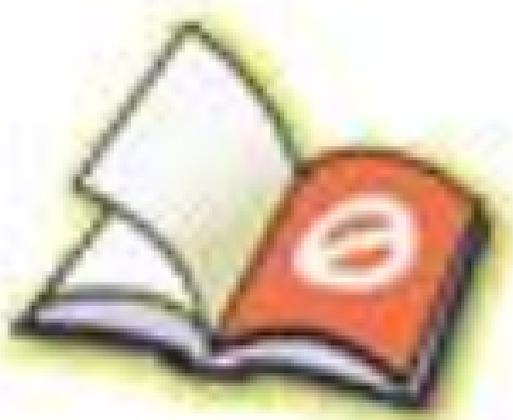
$$\begin{cases} \varphi_\alpha(r) = C \left( 1 - \frac{r}{\alpha} \right) & \text{pour } r \leq \alpha \\ \varphi_\alpha(r) = 0 & \text{pour } r > \alpha \end{cases}$$

$C$  est une constante de normalisation et  $\alpha$  le paramètre variationnel.

a. Calculer la valeur moyenne des énergies cinétique et potentielle de l'électron dans l'état  $|\varphi_\alpha\rangle$ . On exprimera la valeur moyenne de l'énergie cinétique



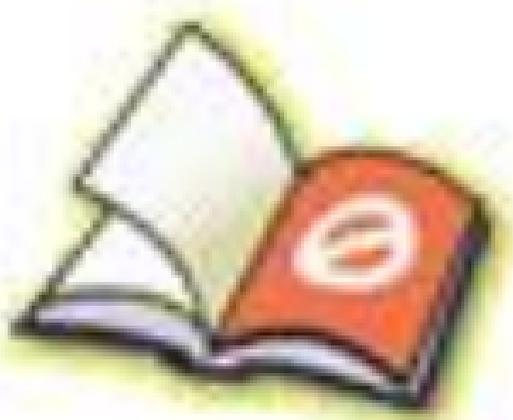
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

puisque nous avons déjà mentionné que, pour l'atome d'hydrogène,  $v/c \simeq \alpha$ . Comme  $H_0 \simeq 10$  eV, on en déduit que  $W_{mv} \simeq 10^{-3}$  eV.

β. *Couplage spin-orbite (terme  $W_{SO}$ )*

(i) Origine physique

L'électron se déplace à la vitesse  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m_e$  dans le champ électrostatique  $\mathbf{E}$  créé par le proton. La relativité restreinte indique qu'il apparaît alors, dans le référentiel propre de l'électron, un champ magnétique  $\mathbf{B}'$  donné (au premier ordre en  $v/c$ ) par :

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (\text{B-5})$$

Comme l'électron possède un moment magnétique intrinsèque  $\mathbf{M}_S = q\mathbf{S}/m_e$ , il interagit avec ce champ  $\mathbf{B}'$ ; l'énergie d'interaction correspondante s'écrit :

$$W' = -\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{B}' \quad (\text{B-6})$$

Explicitons davantage  $W'$ . Le champ électrostatique  $\mathbf{E}$  qui figure dans (B-5) est égal à  $-\frac{1}{q} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$ , où  $V(r) = -\frac{e^2}{r}$  est l'énergie électrostatique de l'électron. On en déduit que :

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{qc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{p}}{m_e} \times \mathbf{r} \quad (\text{B-7})$$

Dans l'opérateur quantique correspondant apparaît :

$$\mathbf{P} \times \mathbf{R} = -\mathbf{L} \quad (\text{B-8})$$

Il vient finalement :

$$W' = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{B-9})$$

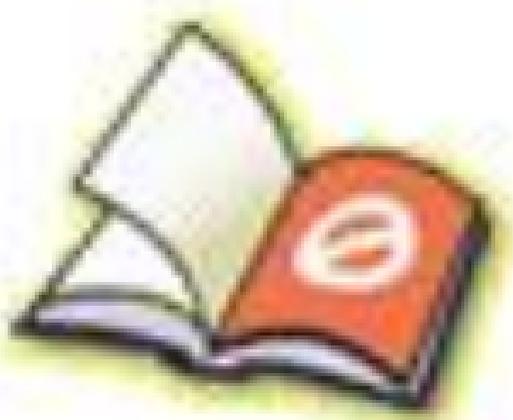
On retrouve ainsi, au facteur  $1/2$  près\*, le terme spin-orbite  $W_{SO}$  qui figure dans (B-1). Ce terme représente donc physiquement l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique « vu » par l'électron du fait de son mouvement dans le champ électrostatique du proton.

(ii) Ordre de grandeur

Comme  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  sont de l'ordre de  $\hbar$ , on a :

$$W_{SO} \simeq \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{R^3} \quad (\text{B-10})$$

\* On peut montrer que ce facteur  $1/2$  est dû au fait que le mouvement de l'électron autour du proton n'est pas rectiligne et uniforme. Ceci entraîne une rotation du spin de l'électron par rapport au référentiel du laboratoire [précession de Thomas, voir Jackson (7.5) section 11-8, Omnès (16.13) chap. 4 § 2, ou Bacry (10.31) chap. 7 § 5-d].



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

c. INTERPRÉTATION PHYSIQUE DES DIFFÉRENTS TERMES DE  $W_{hf}$ 

Le premier terme de  $W_{hf}$  représente l'interaction du moment magnétique nucléaire  $\mathbf{M}_I$  avec le champ magnétique  $(\mu_0/4\pi)q\mathbf{L}/m_e r^3$  créé au niveau du proton par la rotation de la charge électronique.

Le deuxième terme représente l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques électronique et nucléaire : interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique créé par  $\mathbf{M}_I$  (cf. complément B<sub>XI</sub>), ou vice versa.

Enfin, le dernier terme, appelé encore « terme de contact » de Fermi, provient de la singularité en  $r = 0$  du champ créé par le moment magnétique du proton. En réalité, le proton n'est pas ponctuel. On peut montrer (cf. complément A<sub>XII</sub>) que le champ magnétique régnant à l'intérieur du proton n'a pas la même forme que celui créé à l'extérieur par  $\mathbf{M}_I$  (et qui intervient dans l'interaction dipôle-dipôle). Le terme de contact décrit l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique existant à l'intérieur du proton (la fonction « delta » exprime bien que ce terme de contact n'existe, comme son nom l'indique, que lorsque les fonctions d'onde de l'électron et du proton se recouvrent).

## d. ORDRE DE GRANDEUR

On vérifie aisément que l'ordre de grandeur des deux premiers termes de  $W_{hf}$  est :

$$\frac{q^2 \hbar^2}{m_e M_p R^3} \frac{\mu_0}{4\pi} = \frac{e^2 \hbar^2}{m_e M_p c^2} \frac{1}{R^3} \quad (\text{B-21})$$

En utilisant (B-10), on voit que ces termes sont environ 2 000 fois plus petits que  $W_{so}$ .

Quant au dernier terme de (B-20), il est également 2 000 fois plus petit que le terme de Darwin, qui contient lui aussi une fonction  $\delta(\mathbf{R})$ .

C. STRUCTURE FINE DU NIVEAU  $n = 2$ 

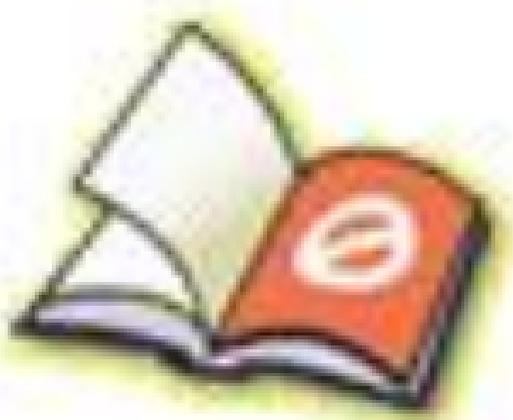
## 1. Position du problème

a. DÉGÉNÉRESCENCE DU NIVEAU  $n = 2$ 

Nous avons vu au chapitre VII que l'énergie de l'atome d'hydrogène ne dépend que du nombre quantique  $n$  : les états  $2s$  ( $n = 2, l = 0$ ) et  $2p$  ( $n = 2, l = 1$ ) ont donc même énergie, égale à :

$$-\frac{E_I}{4} = -\frac{1}{8} \mu c^2 \alpha^2$$

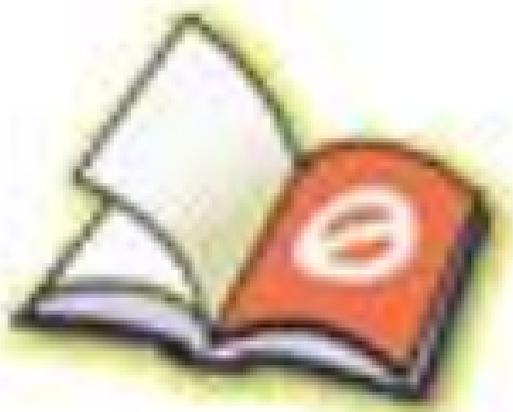
Si l'on ne tient pas compte des spins, la sous-couche  $2s$  est constituée d'un seul état, et la sous-couche  $2p$  de trois états distincts : ceux-ci diffèrent par la valeur propre  $m_L \hbar$  de la composante  $L_z$  du moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  ( $m_L = 1, 0, -1$ ).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Le résultat (C-9) provient de ce que  $W_D$  est proportionnel à  $\delta(\mathbf{R})$  et ne peut donc avoir de valeur moyenne non-nulle que dans un état  $s$  (pour  $l \geq 1$ , la fonction d'onde est nulle à l'origine).

$\beta$ . Terme  $W_{SO}$

Il nous faut calculer les différents éléments de matrice :

$$\langle n = 2; l = 1; s = \frac{1}{2}; m'_L; m'_S | \xi(R) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n = 2; l = 1; s = \frac{1}{2}; m_L; m_S \rangle \quad (\text{C-10})$$

avec :

$$\xi(R) = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} \quad (\text{C-11})$$

Si l'on passe en représentation  $\{ | \mathbf{r} \rangle \}$ , on peut séparer la partie radiale de l'élément de matrice (C-10) des parties angulaire et de spin, et obtenir ainsi :

$$\xi_{2p} \langle l = 1; s = \frac{1}{2}; m'_L; m'_S | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | l = 1; s = \frac{1}{2}; m_L; m_S \rangle \quad (\text{C-12})$$

où  $\xi_{2p}$  est un nombre, égal à l'intégrale radiale :

$$\xi_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r^3} |R_{21}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{C-13})$$

Comme on connaît la fonction radiale  $R_{21}(r)$  de l'état  $2p$ , on peut calculer  $\xi_{2p}$ . On trouve (cf. complément B<sub>XII</sub>) :

$$\xi_{2p} = \frac{1}{48\hbar^2} m_e c^2 \alpha^4 \quad (\text{C-14})$$

Les variables radiales ont donc disparu, et nous sommes ramenés, d'après (C-12), à la diagonalisation de l'opérateur  $\xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  qui n'agit plus que sur les variables angulaires et de spin.

Pour représenter l'opérateur  $\xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  par une matrice, on peut choisir plusieurs bases différentes :

– tout d'abord, la base :

$$\left\{ | l = 1; s = \frac{1}{2}; m_L; m_S \rangle \right\} \quad (\text{C-15})$$

que nous avons utilisée jusqu'à présent et qui est construite à partir d'états propres communs à  $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z, S_z$  ;

– ou encore, en introduisant le moment cinétique total :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{C-16})$$

la base :

$$\left\{ | l = 1; s = \frac{1}{2}; J; m_J \rangle \right\} \quad (\text{C-17})$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

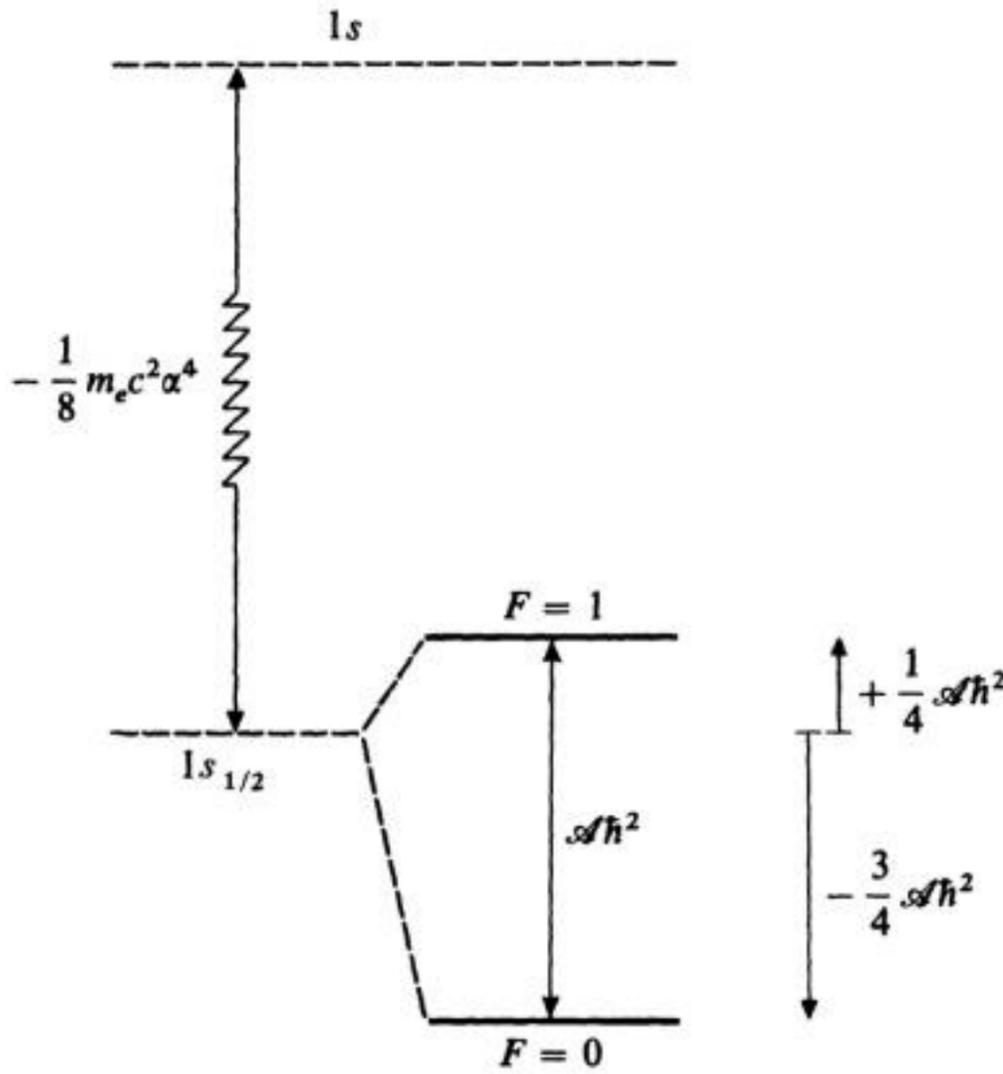


FIGURE 3

Structure hyperfine du niveau  $n = 1$  de l'atome d'hydrogène. Sous l'effet de  $W_f$ , le niveau  $n = 1$  subit un déplacement global égal à  $-\frac{1}{8} m_e c^2 \alpha^4$ ;  $J$  ne peut prendre qu'une seule valeur,  $J = 1/2$ . Lorsqu'on tient compte du couplage hyperfin  $W_{hf}$ , le niveau  $1s_{1/2}$  se scinde en deux niveaux hyperfins  $F = 1$  et  $F = 0$ . La transition hyperfine

$$F = 1 \leftrightarrow F = 0$$

(raie de longueur d'onde 21 cm étudiée en radioastronomie) a une fréquence connue expérimentalement avec douze chiffres significatifs (grâce à la réalisation du maser à hydrogène).

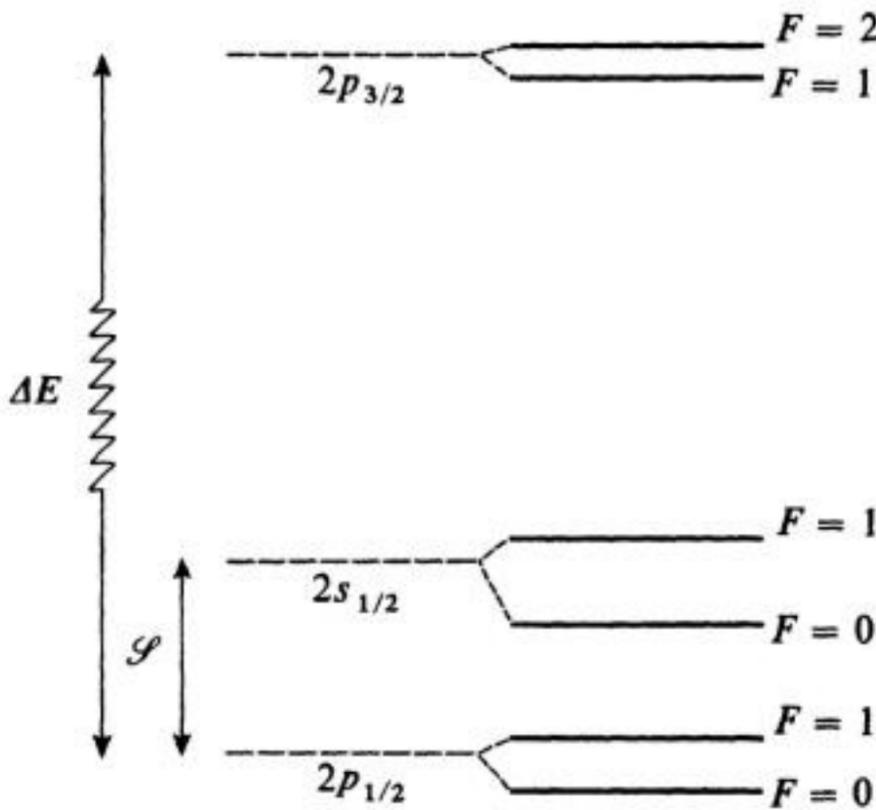
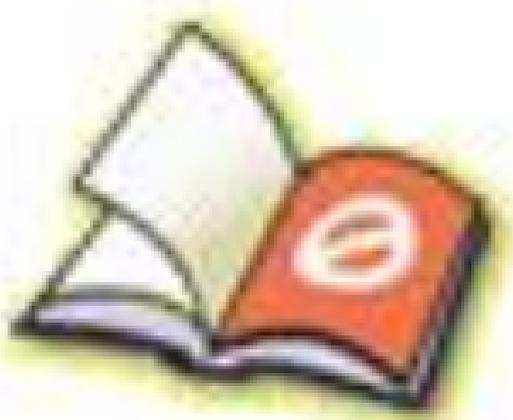
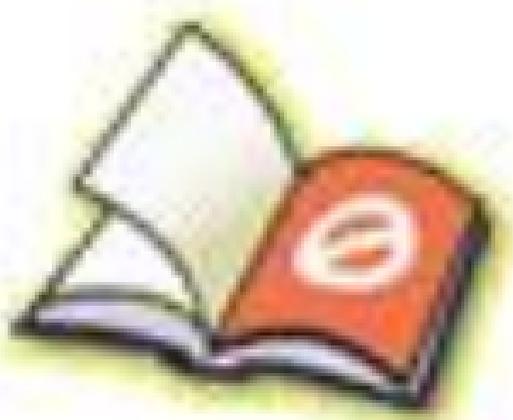


FIGURE 4

Structure hyperfine du niveau  $n = 2$  de l'atome d'hydrogène. L'écart  $\mathcal{S}$  entre les deux niveaux  $2s_{1/2}$  et  $2p_{1/2}$  est le déplacement de Lamb, environ dix fois plus petit que l'intervalle de structure fine  $\Delta E$  qui sépare les deux niveaux  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  ( $\mathcal{S} \simeq 1\,057,8$  MHz;  $\Delta E \simeq 10\,969,1$  MHz). Lorsqu'on tient compte du couplage hyperfin  $W_{hf}$ , chaque niveau se scinde en deux sous-niveaux hyperfins (la valeur correspondante du nombre quantique  $F$ , est indiquée sur la partie droite de la figure). Les écarts hyperfins valent 23,7 MHz pour le niveau  $2p_{3/2}$ , 177,56 MHz pour le niveau  $2s_{1/2}$ , 59,19 MHz pour le niveau  $2p_{1/2}$  (pour plus de clarté, la figure ne respecte pas l'échelle).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

<i>États propres</i>	<i>Valeurs propres</i>	
$ F = 1; m_F = 1\rangle$	$\leftrightarrow \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \hbar\omega_0$	(E-15)
$ F = 1; m_F = 0\rangle$	$\leftrightarrow \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + 0$	
$ F = 1; m_F = -1\rangle$	$\leftrightarrow \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \hbar\omega_0$	
$ F = 0; m_F = 0\rangle$	$\leftrightarrow -3\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + 0$	

Sur la figure 5, on porte en abscisses  $\hbar\omega_0$ , en ordonnées les énergies des quatre sous-niveaux Zeeman (diagramme Zeeman). En champ nul, on a les deux niveaux hyperfins  $F = 1$  et  $F = 0$ . Lorsqu'on applique le champ  $B_0$ , le sous-niveau  $|F = 0, m_F = 0\rangle$ , qui n'est pas dégénéré, part avec une pente nulle; la dégénérescence d'ordre trois du niveau  $F = 1$  est complètement levée : on obtient trois sous-niveaux équidistants qui varient linéairement en fonction de  $\hbar\omega_0$  avec des pentes respectivement égales à  $+1, 0, -1$ .

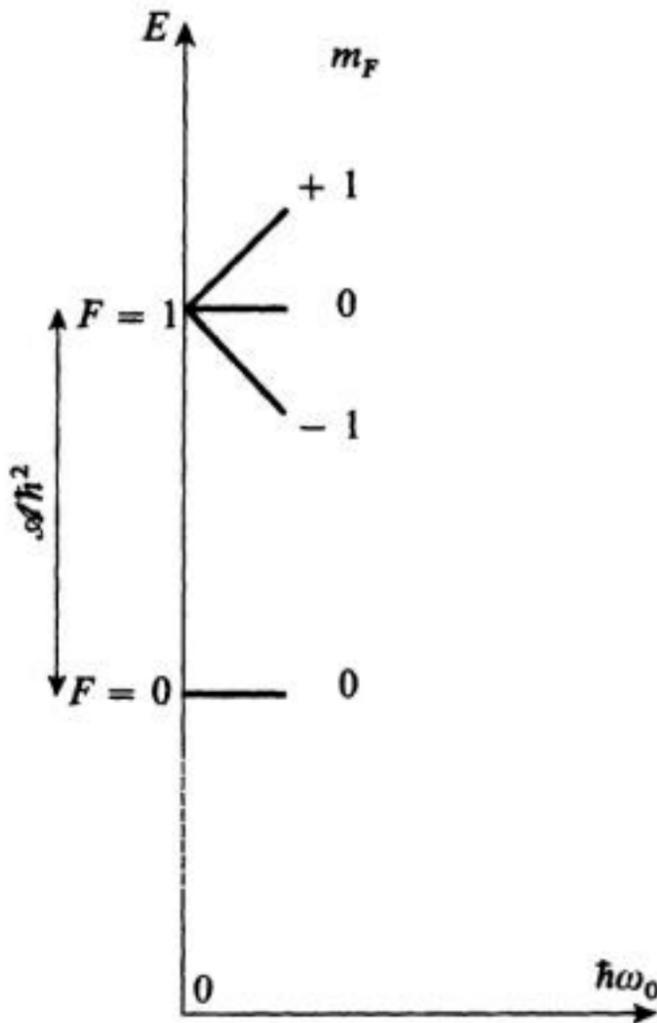


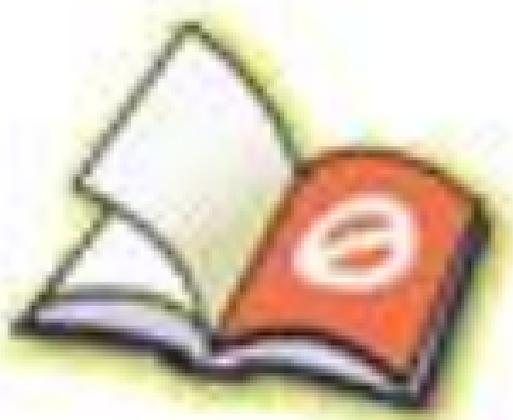
FIGURE 5

**Diagramme Zeeman en champ faible du niveau fondamental  $1s$  de l'atome d'hydrogène. Le niveau hyperfin  $F = 1$  se scinde en trois niveaux équidistants correspondant chacun à une valeur bien définie du nombre quantique  $m_F$ . Le niveau  $F = 0$  ne subit aucun déplacement au premier ordre en  $\omega_0$ .**

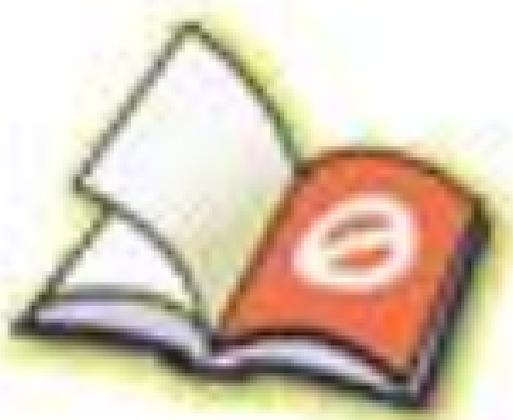
Le traitement précédent est valable tant que l'écart  $\hbar\omega_0$  entre deux sous-niveaux Zeeman consécutifs de la multiplicité  $F = 1$  reste petit devant l'écart entre les niveaux  $F = 1$  et  $F = 0$  en champ nul (structure hyperfine).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

correspondant respectivement à l'état  $|1, 1\rangle$  (ou encore à l'état  $|+, +\rangle$ ) et à l'état  $|1, -1\rangle$  (ou encore à l'état  $|-, -\rangle$ ). Sur la figure 9, les deux droites de pente  $+1$  et  $-1$  passant en champ nul par le point d'ordonnée  $+\mathcal{A}\hbar^2/4$  (et dont le traitement de perturbation ne donnait que le départ et le comportement asymptotique) représentent donc, quel que soit  $B_0$ , deux des sous-niveaux Zeeman.

L'équation aux valeurs propres de la matrice  $2 \times 2$  restante s'écrit :

$$\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - E\right)\left(-\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} - E\right) - \hbar^2\omega_0^2 = 0 \tag{E-25}$$

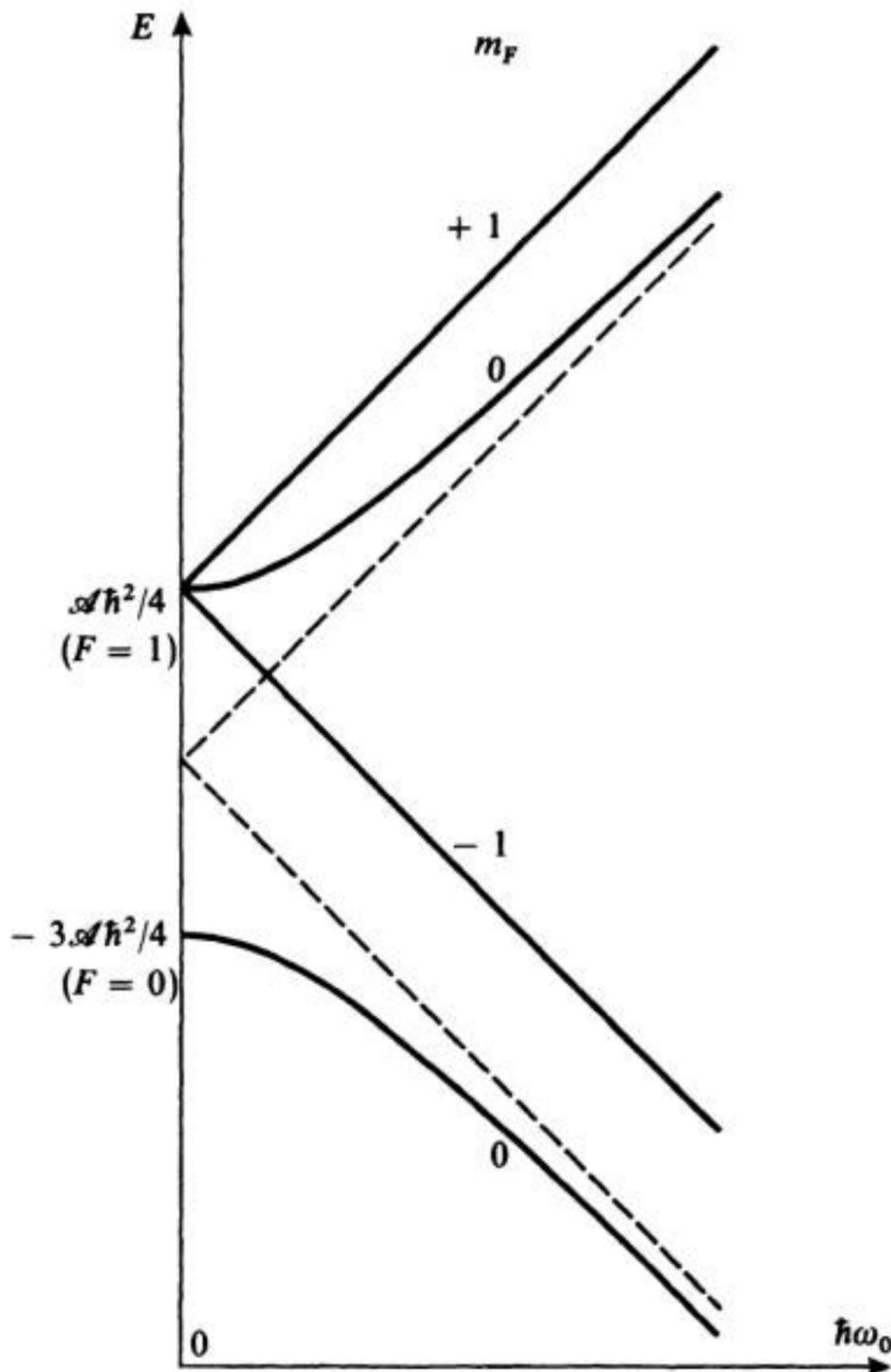
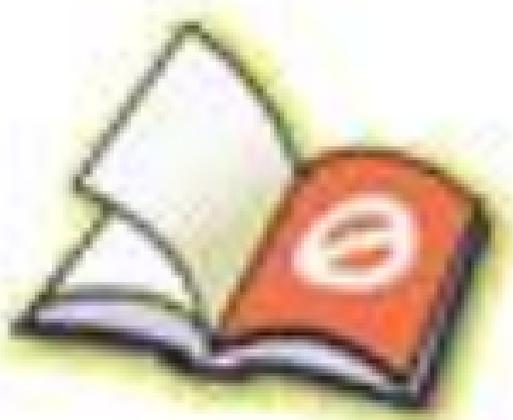


FIGURE 9

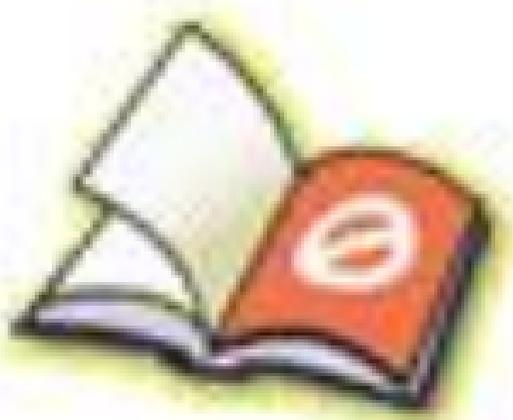
Diagramme Zeeman (en champ quelconque) du niveau fondamental  $1s$  de l'atome d'hydrogène;  $m_F$  reste un bon nombre quantique pour toute valeur du champ. On obtient deux droites, de pentes opposées, correspondant aux valeurs  $+1$  et  $-1$  de  $m_F$ , ainsi qu'une hyperbole dont les deux branches sont associées aux deux niveaux  $m_F = 0$ . Les figures 5 et 7 donnent respectivement les tangentes à l'origine et les asymptotes des niveaux représentés sur ce diagramme.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## 2. Forme détaillée de l'hamiltonien hyperfin

### a. COUPLAGE DU MOMENT MAGNÉTIQUE DU PROTON AVEC LE MOMENT ORBITAL DE L'ÉLECTRON

Calculons tout d'abord le premier terme de (5). On a, compte tenu de (4) :

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) + \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{P} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \mathbf{P} \cdot (\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \frac{1}{R^3} + \frac{1}{R^3} (\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \cdot \mathbf{P} \right\} \quad (6)$$

On peut appliquer les règles du produit mixte de vecteurs à des opérateurs vectoriels, tant que l'on ne change pas l'ordre de deux opérateurs ne commutant pas. Les composantes de  $\mathbf{M}_I$  commutant avec  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{P}$ , on a :

$$(\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \cdot \mathbf{P} = (\mathbf{R} \times \mathbf{P}) \cdot \mathbf{M}_I = \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I \quad (7)$$

où :

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} \quad (8)$$

est le moment cinétique orbital de l'électron. On montre facilement que :

$$\left[ \mathbf{L}, \frac{1}{R^3} \right] = \mathbf{0} \quad (9)$$

(toute fonction de  $|\mathbf{R}|$  est un opérateur scalaire), de sorte que :

$$\frac{1}{R^3} (\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \cdot \mathbf{P} = \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I}{R^3} \quad (10)$$

De même :

$$\mathbf{P} \cdot (\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \frac{1}{R^3} = -\mathbf{M}_I \cdot (\mathbf{P} \times \mathbf{R}) \frac{1}{R^3} = \frac{\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{L}}{R^3} \quad (11)$$

car :

$$-\mathbf{P} \times \mathbf{R} = \mathbf{L} \quad (12)$$

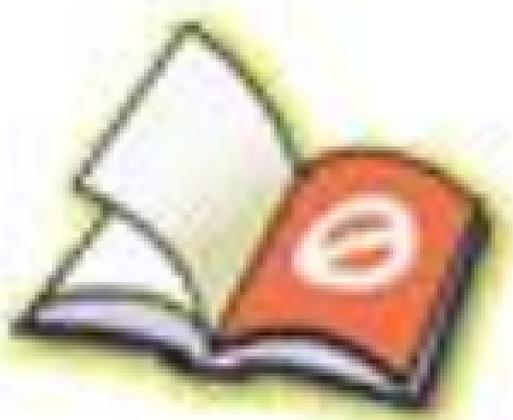
Pour finir, le premier terme de (5) donne à  $W_{hf}$  une contribution  $W_{hf}^L$  qui vaut :

$$W_{hf}^L = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q}{2m_e} 2 \frac{\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{L}}{R^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\mathbf{M}_I \cdot (\mathbf{L}/\hbar)}{R^3} \quad (13)$$

Physiquement, ce terme correspond au couplage entre le moment magnétique nucléaire  $\mathbf{M}_I$  et le champ magnétique :

$$\mathbf{B}_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q\mathbf{L}}{m_e r^3}$$

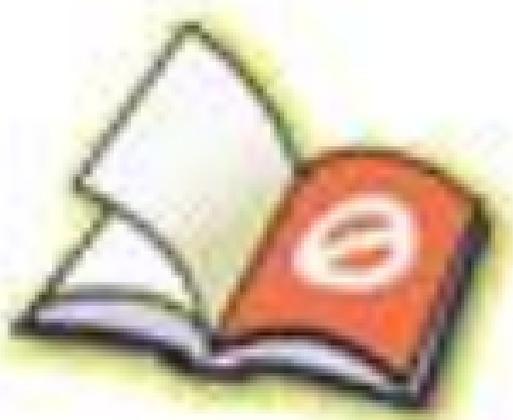
créé par la boucle de courant associée à la rotation de l'électron (*cf.* fig. 1).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

- (iii) Pour étudier, au § 2-a, le couplage entre  $\mathbf{M}_I$  et le moment orbital de l'électron, nous avons supposé que l'expression (4) de  $\mathbf{A}_I(\mathbf{r})$  est valable dans tout l'espace, ce qui revient à ignorer que le champ  $\mathbf{B}$  a en réalité la forme (20) à l'intérieur du proton. On peut se demander si cette manière de faire est correcte, et s'il n'existe pas également un terme de contact orbital dans  $W_{hf}^L$ .

En réalité, il n'en est rien. En effet, le terme en  $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}_I + \mathbf{A}_I \cdot \mathbf{P}$  conduirait, pour le champ  $\mathbf{B}_I$ , à un opérateur proportionnel à :

$$\mathbf{B}_I \cdot \mathbf{L} = \frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{2}{\rho_0^3} L_z \quad (27)$$

Calculons l'élément de matrice d'un tel opérateur en représentation  $\{ |\varphi_{k,l,m}\rangle \}$ . La présence de l'opérateur  $L_z$  impose, comme plus haut, que  $l, l' \geq 1$ ; la fonction radiale à intégrer entre 0 et  $\rho_0$  se comporte alors à l'origine comme  $r^{l+l'+2}$ , et s'annule donc au moins aussi vite que  $r^4$ . Malgré la présence du terme en  $1/\rho_0^3$  dans (27), l'intégrale entre  $r = 0$  et  $r = \rho_0$  s'annule donc à la limite où  $\rho_0 \rightarrow 0$ .

### 3. Conclusion : hamiltonien de structure hyperfine

Faisons maintenant la somme des opérateurs  $W_{hf}^L$ ,  $W_{hf}^{dip}$  et  $W_{hf}^c$ , et utilisons le fait que le moment dipolaire magnétique  $\mathbf{M}_I$  du proton est proportionnel à son moment cinétique  $\mathbf{I}$  :

$$\mathbf{M}_I = g_p \mu_n \left( \frac{\mathbf{I}}{\hbar} \right) \quad (28)$$

(cf. § B-2-a du chapitre XII). Nous obtenons :

$$W_{hf} = - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B \mu_n g_p}{\hbar^2} \left\{ \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{R^3} + 3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{R})}{R^5} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{R^3} + \frac{8\pi}{3} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{R}) \right\} \quad (29)$$

Cet opérateur agit à la fois dans l'espace des états de l'électron et dans l'espace des états du proton; on vérifie immédiatement que c'est bien l'opérateur introduit au chapitre XII [cf. (B-20)].

#### REMARQUES :

- (i) On peut se demander comment généraliser la formule (29) au cas d'un atome dont le noyau a un spin  $I > 1/2$ .

Tout d'abord, si  $I = 1$ , nous avons déjà noté plus haut que le noyau peut posséder un moment électrique quadrupolaire, qui ajoute sa contribution au potentiel  $V_0(\mathbf{r})$  écrit en (2). Un terme hyperfin quadrupolaire électrique est donc présent dans l'hamiltonien hyperfin, en plus du terme dipolaire magnétique (29). Du fait qu'une interaction électrique n'affecte pas directement le spin électronique, ce terme quadrupolaire n'agit que sur les variables orbitales du (ou des) électrons.

Si maintenant  $I > 1$ , d'autres moments multipolaires nucléaires électriques ou magnétiques sont susceptibles d'exister, d'autant plus nombreux que  $I$  a une valeur plus élevée. Les moments électriques donnent lieu à des termes hyperfins n'agissant que sur les variables électroniques orbitales, les moments magnétiques à des termes agissant sur les deux types de variables,



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$\begin{aligned}\langle 1/R \rangle_{2p} &= \frac{1}{8a_0^3} \frac{1}{3} \int_0^\infty r \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0} dr \\ &= \frac{1}{24a_0^5} I(3, 1) = \frac{1}{4a_0}\end{aligned}\quad (10-c)$$

De même :

$$\langle 1/R^2 \rangle_{1s} = \frac{4}{a_0^3} I(0, 2) = \frac{2}{a_0^2} \quad (11-a)$$

$$\langle 1/R^2 \rangle_{2s} = \frac{1}{2a_0^3} \left[ I(0, 1) - \frac{1}{a_0} I(1, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(2, 1) \right] = \frac{1}{4a_0^2} \quad (11-b)$$

$$\langle 1/R^2 \rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^5} I(2, 1) = \frac{1}{12a_0^2} \quad (11-c)$$

Pour la valeur moyenne de  $1/R^3$ , on voit aisément qu'elle n'a pas de sens pour les états 1s et 2s [l'intégrale (5) étant divergente]. Pour l'état 2p, elle vaut :

$$\langle 1/R^3 \rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^5} I(1, 1) = \frac{1}{24a_0^3} \quad (12)$$

## 2. Valeurs moyennes $\langle W_{mv} \rangle$

Soit :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V \quad (13)$$

l'hamiltonien de l'électron soumis au potentiel coulombien. On a :

$$\mathbf{P}^4 = 4m_e^2 [H_0 - V]^2 \quad (14-a)$$

avec :

$$V = -\frac{e^2}{R} \quad (14-b)$$

de sorte que :

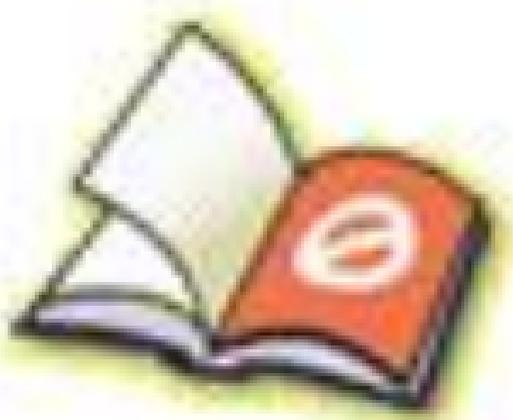
$$W_{mv} = -\frac{1}{2m_e c^2} [H_0 - V]^2 \quad (15)$$

Prenons la valeur moyenne des deux membres de cette expression dans un état  $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ .  $H_0$  et  $V$  étant des opérateurs hermitiques, il vient :

$$\langle W_{mv} \rangle_{n,l,m} = -\frac{1}{2m_e c^2} [(E_n)^2 + 2E_n e^2 \langle 1/R \rangle_{n,l} + e^4 \langle 1/R^2 \rangle_{n,l}] \quad (16)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

sur le niveau fondamental  $1s$ , des interactions magnétiques entre  $S_1$  et  $S_2$ . Le calcul est très analogue à celui du § D du chapitre XII; on est ramené à un problème de deux spins  $1/2$  couplés par une interaction de la forme :

$$\mathcal{A} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

où  $\mathcal{A}$  est une constante qui dépend du système étudié. Nous désignerons par  $\mathcal{A}_H$ ,  $\mathcal{A}_M$ ,  $\mathcal{A}_P$  les trois valeurs de  $\mathcal{A}$  correspondant respectivement à l'hydrogène, au muonium et au positronium.

On peut prévoir aisément que :

$$\mathcal{A}_H < \mathcal{A}_M < \mathcal{A}_P \quad (2)$$

En effet, le moment magnétique de la particule (2) est d'autant plus grand que la masse de cette particule est plus petite; or le positron est environ 200 fois plus léger que le muon, lequel est près de 10 fois plus léger que le proton.

REMARQUE :

La théorie du chapitre XII est insuffisante lorsqu'on veut étudier de façon extrêmement précise la structure hyperfine de l'hydrogène, du muonium et du positronium. En particulier, l'hamiltonien hyperfin  $W_{hf}$  donné dans le § B-2 de ce chapitre ne décrit qu'une partie des interactions existant entre les deux particules (1) et (2). Par exemple, le fait que l'électron et le positron soient antiparticules l'un de l'autre (ils peuvent s'annihiler en donnant naissance à des photons) est responsable d'un couplage supplémentaire entre l'électron et le positron, qui n'a pas d'équivalent pour l'hydrogène et le muonium. De plus, il faut tenir compte d'une série de corrections (relativistes, radiatives, effets de recul, etc.) dont le calcul est compliqué et relève de l'électrodynamique quantique. Enfin, pour l'hydrogène, interviennent également des corrections nucléaires liées à la structure et à la polarisabilité du proton. On peut cependant montrer que la forme (1) du couplage entre  $S_1$  et  $S_2$  demeure valable, la constante  $\mathcal{A}$  étant donnée par une expression beaucoup plus compliquée que la formule (D-8) du chapitre XII. C'est précisément la confrontation entre la valeur théorique de  $\mathcal{A}$  et les résultats expérimentaux qui constitue tout l'intérêt des systèmes hydrogénoïdes étudiés dans ce complément.

Les états propres de  $\mathcal{A} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  sont les états  $|F, m_F\rangle$ , où  $F$  et  $m_F$  sont les nombres quantiques relatifs au moment cinétique total :

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (3)$$

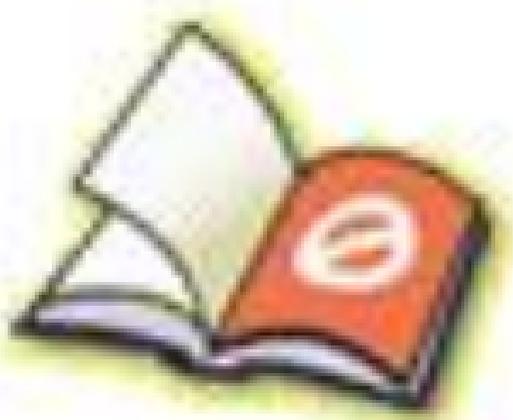
Comme pour l'atome d'hydrogène,  $F$  peut prendre deux valeurs,  $F = 1$  et  $F = 0$ . Les deux multiplicités  $F = 1$  et  $F = 0$  ont des énergies respectivement égales à  $\mathcal{A}\hbar^2/4$  et  $-3\mathcal{A}\hbar^2/4$ . L'intervalle  $\mathcal{A}\hbar^2$  qui les sépare donne la structure hyperfine du niveau fondamental  $1s$ . Exprimé en MHz, cet intervalle vaut :

$$\frac{\hbar}{2\pi} \mathcal{A}_M = 4\,463,317 \pm 0,021 \text{ MHz} \quad (4)$$

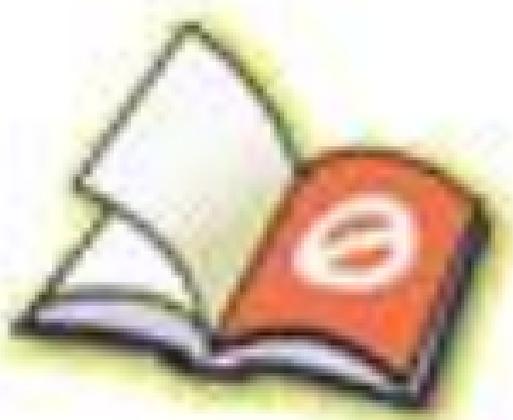
pour le muonium, et :

$$\frac{\hbar}{2\pi} \mathcal{A}_P = 203\,403 \pm 12 \text{ MHz} \quad (5)$$

pour le positronium.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

En fait, le positronium n'est pas stable. Il se désintègre en émettant des photons. En champ nul, on peut montrer par des considérations de symétrie que l'état  $F = 0$  (état singulet du spin, ou encore « parapositronium ») se désintègre en émettant deux photons. Sa durée de vie est de l'ordre de  $\tau_0 \simeq 1,25 \cdot 10^{-10}$  s. Par contre, l'état  $F = 1$  (état triplet de spin, ou encore « orthopositronium ») ne peut se désintégrer qu'en émettant trois photons (la transition vers un état final à deux photons étant interdite); ce processus est beaucoup moins probable et la durée de vie du triplet beaucoup plus longue, de l'ordre de  $\tau_1 \simeq 1,4 \cdot 10^{-7}$  s.

Lorsqu'on applique un champ statique, les niveaux  $E_1$  et  $E_2$  conservent la même durée de vie car les états propres correspondants ne dépendent pas de  $B_0$ . Par contre, l'état  $|1, 0\rangle$  est « contaminé » par l'état  $|0, 0\rangle$ , et réciproquement. Des calculs analogues à ceux du complément H<sub>IV</sub> permettent alors de montrer que la durée de vie du niveau  $E_3$  est raccourcie par rapport à la valeur  $\tau_1$  qu'elle a en champ nul (celle du niveau  $E_4$  est allongée par rapport à la valeur  $\tau_0$ ): les atomes de positronium dans l'état  $E_3$  ont alors une certaine probabilité de se désintégrer par émission de deux photons.

Cette inégalité entre les durées de vie des trois états d'énergies  $E_1, E_2, E_3$  lorsque  $B_0$  est non-nul est à la base des méthodes de détermination de la structure hyperfine du positronium. La formation des atomes de positronium par capture d'un positron par un électron peuple en général de façon égale les quatre états d'énergies  $E_1, E_2, E_3, E_4$ . Dans un champ  $B_0$  non-nul, les deux états  $E_1$  et  $E_2$  se désintègrent moins vite que l'état  $E_3$ , de sorte qu'en régime permanent ils sont plus peuplés que ce dernier. Si l'on applique alors un champ de radio-fréquence oscillant à la fréquence  $(E_3 - E_1)/h = (E_3 - E_2)/h$ , on induit des transitions résonnantes des états  $E_1$  et  $E_2$  vers l'état  $E_3$  (flèche de la figure 2). On augmente ainsi le taux de désintégration par émission de deux photons, ce qui permet de détecter le passage à la résonance lorsque ( $B_0$  étant fixé) on fait varier la fréquence du champ oscillant. La détermination de  $E_3 - E_1$  pour une valeur donnée de  $B_0$  permet alors de remonter à la constante  $\mathcal{A}$  grâce aux formules (24) et (25).

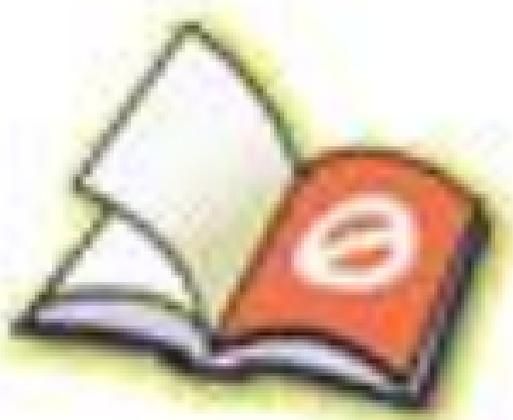
On pourrait également induire en champ nul des transitions résonnantes entre les multiplicités  $F = 1$  et  $F = 0$  qui sont inégalement peuplées. Cependant, la fréquence de résonance correspondante, donnée en (5), est élevée et peu commode à réaliser expérimentalement. C'est pourquoi l'on préfère généralement utiliser la transition « basse fréquence » représentée par la flèche de la figure 2.

#### Références et conseils de lecture :

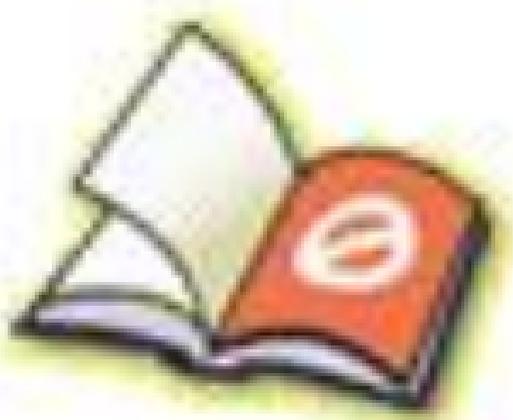
Voir la sous-section « Atomes exotiques » de la section 11 de la bibliographie.  
L'annihilation du positronium est discutée dans Feynman III (1.2), § 18-3.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

les mêmes sous-espaces; les coefficients de proportionnalité, appelés « facteurs de Landé » (cf. complément D<sub>x</sub>, § 3), valent respectivement\* :

$$g(2p_{3/2}) = \frac{4}{3} \quad (11)$$

$$g(2p_{1/2}) = \frac{2}{3} \quad (12)$$

En champ faible, chaque niveau de structure fine se scinde donc en  $2J + 1$  sous-niveaux Zeeman équidistants; les états propres sont les états de la base « couplée » (8), correspondant aux valeurs propres :

$$E(J, m_J) = E(2p_J) + m_J g(2p_J) \hbar\omega_0 \quad (13)$$

où les  $E(2p_J)$  sont donnés par les expressions (9) et (10).

En champ fort ( $W_Z \gg W_{SO}$ ), on peut au contraire traiter  $W_{SO} = \xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  comme une perturbation de  $W_Z$ , qui est diagonal dans la base (7). Comme dans le § E-3-b du chapitre XII, on montre aisément que seuls les éléments diagonaux de  $\xi_{2p} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  interviennent lorsqu'on calcule les corrections au premier ordre en  $W_{SO}$ . On trouve ainsi qu'en champ fort les états propres sont les états de la base découplée (7), les valeurs propres correspondantes étant :

$$E(m_L, m_S) = \tilde{E}(2p) + (m_L + 2m_S)\hbar\omega_0 + m_L m_S \hbar^2 \xi_{2p} \quad (14)$$

La formule (14) donne les asymptotes du diagramme de la figure 2.

Lorsque le champ magnétique  $B_0$  croît, on passe continûment de la base (8) à la base (7) : le champ magnétique découple progressivement le moment cinétique orbital et le spin. Cette situation est l'analogie de celle étudiée dans le § E du chapitre XII, où les moments cinétiques  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{I}$  sont couplés ou découplés suivant l'importance relative du terme hyperfin et du terme Zeeman.

#### 4. Effet Zeeman de la raie de résonance

##### a. POSITION DU PROBLÈME

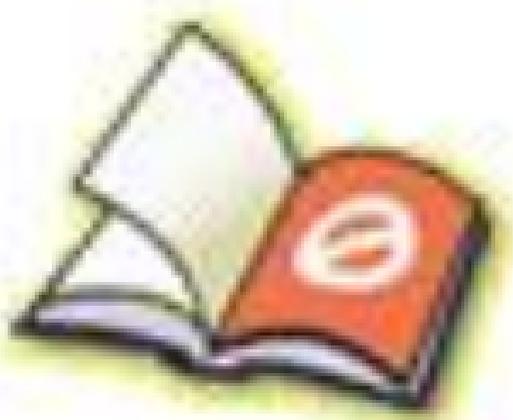
Des raisonnements du même type que ceux du § 2-c du complément D<sub>VII</sub> (voir en particulier la remarque située à la fin de ce complément) permettent de montrer que la transition optique entre un sous-niveau Zeeman  $2p$  et un sous-niveau Zeeman  $1s$  n'est possible que si l'élément de matrice de l'opérateur dipôle électrique  $q\mathbf{R}$  entre ces deux états est différent de zéro\*\* ; de plus, suivant que c'est l'opérateur  $q(X + iY)$ ,  $q(X - iY)$  ou  $qZ$  qui a un élément de matrice non-nul entre les deux sous-niveaux Zeeman considérés, l'état de polarisation

\* On peut d'ailleurs calculer directement ces facteurs de Landé à partir de la formule (43) du complément D<sub>x</sub>.

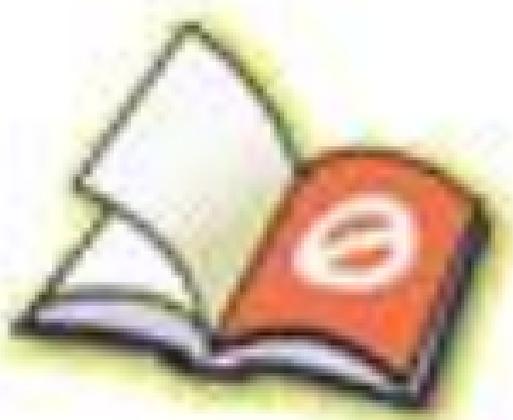
\*\* Le dipôle électrique, étant un opérateur impair, n'a pas d'élément de matrice entre les états  $1s$  et  $2s$ , qui sont tous deux pairs. C'est pourquoi nous ignorons ici les états  $2s$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## c. COMPOSANTES ZEEMAN EN CHAMP FORT

La figure 5 représente les positions, en champ fort, des sous-niveaux Zeeman issus des niveaux  $1s$  et  $2p$  [voir les expressions (6) et (14)]. Au premier ordre en  $W_{SO}$ , la dégénérescence entre les états  $|m_L = -1, m_S = 1/2\rangle$  et  $|m_L = 1, m_S = -1/2\rangle$  n'est pas levée. Les flèches verticales indiquent les composantes Zeeman de la raie de résonance. La polarisation est  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  ou  $\pi$  suivant que  $\Delta m_L = +1$ ,  $-1$  ou  $0$  (rappelons qu'au cours d'une transition dipolaire électrique, le nombre quantique  $m_S$  n'est pas affecté).

Le spectre optique correspondant est représenté sur la figure 6. Les deux transitions  $\pi$  ont même fréquence (cf. fig. 5); il existe par contre un léger écart  $\hbar\xi_{2p}/2\pi$  entre les fréquences des deux transitions  $\sigma^+$  et entre celles des deux transitions  $\sigma^-$ . L'intervalle moyen entre le doublet  $\sigma^+$  et la raie  $\pi$  (ou entre la raie  $\pi$  et le doublet  $\sigma^-$ ) est égal à  $\omega_0/2\pi$ . Le spectre de la figure 6 rappelle donc beaucoup celui de la figure 2 du complément D<sub>VII</sub>. Le dédoublement des raies  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$ , dû à l'existence du spin électronique, se comprend d'ailleurs bien physiquement.

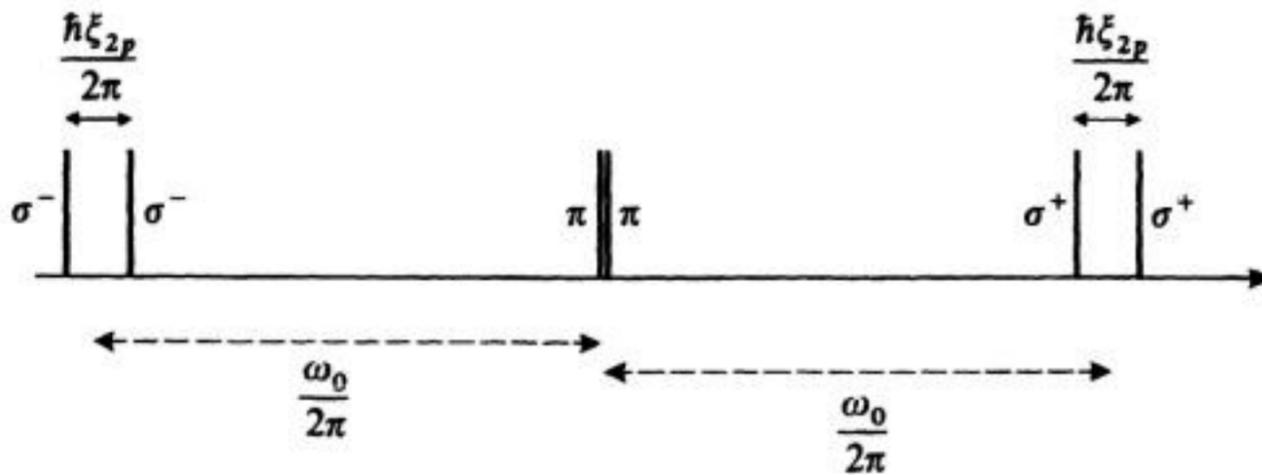


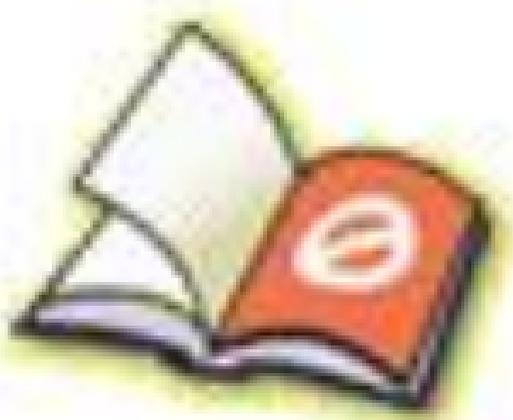
FIGURE 6

Position, en champ fort, des composantes Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène. Mis à part le dédoublement des raies  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$ , ce spectre est identique à celui obtenu dans le complément D<sub>VII</sub>, où l'on ignorait les effets liés au spin électronique.

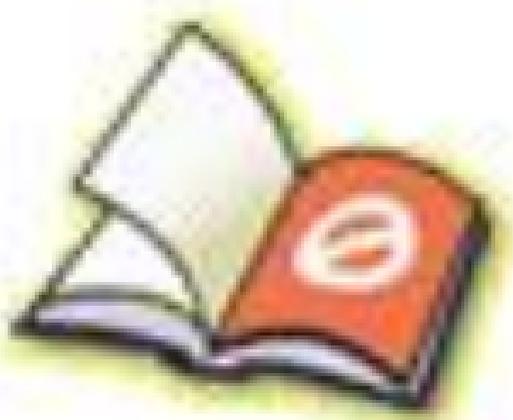
En champ fort,  $L$  et  $S$  sont découplés; la transition  $1s \leftrightarrow 2p$  étant dipolaire électrique, seul le moment orbital  $L$  de l'électron est affecté au cours de la transition optique. Un raisonnement analogue à celui du § E-3-b du chapitre XII montre que les interactions magnétiques liées au spin peuvent être décrites par un « champ interne » qui vient s'ajouter au champ extérieur  $B_0$  et qui n'a pas le même signe suivant que le spin pointe vers le haut ou vers le bas. C'est ce champ interne qui provoque le dédoublement des raies  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  (la raie  $\pi$  n'étant pas affectée par suite de la valeur nulle du nombre quantique  $m_L$ ).

## Références et conseils de lecture :

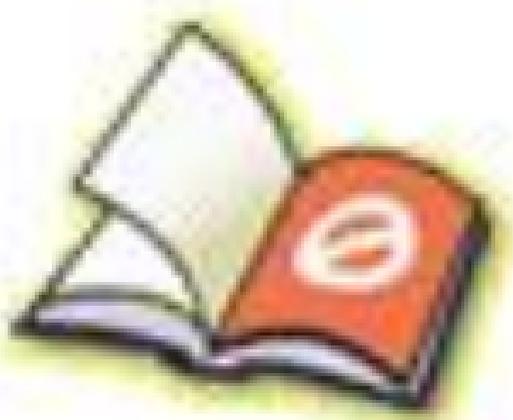
Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), chaps. XI et XVII (en particulier le § 5-A de ce chapitre); White (11.5), chap. X; Kuhn (11.1), chap. III, § F; Sobel'man (11.12), chap. 8, § 29.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

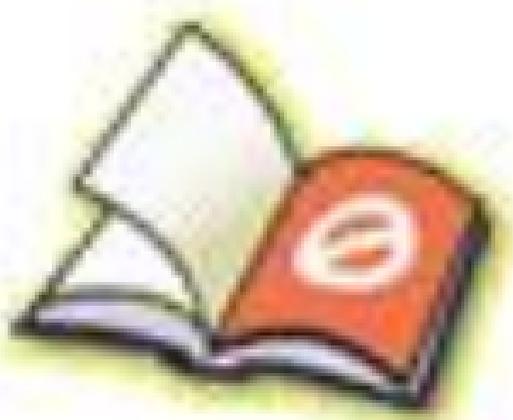


You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

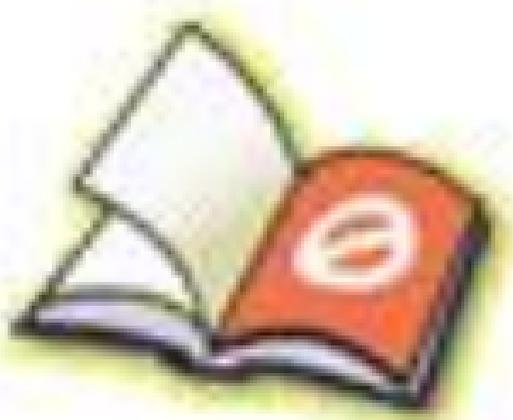


You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

et  $\hat{W}_{nk}(t)$  les éléments de matrice de l'observable  $\hat{W}(t)$  dans la même base :

$$\langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle = \hat{W}_{nk}(t) \quad (\text{B-3})$$

Rappelons que  $H_0$  est représenté dans la base  $\{ | \varphi_n \rangle \}$  par une matrice diagonale :

$$\langle \varphi_n | H_0 | \varphi_k \rangle = E_n \delta_{nk} \quad (\text{B-4})$$

Projetons les deux membres de l'équation de Schrödinger (A-4) sur  $| \varphi_n \rangle$ ; pour cela, insérons la relation de fermeture :

$$\sum_k | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | = 1 \quad (\text{B-5})$$

et utilisons les égalités (B-2), (B-3) et (B-4); nous obtenons :

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk}(t) c_k(t) \quad (\text{B-6})$$

L'ensemble des équations (B-6), écrites pour les diverses valeurs de  $n$ , constitue un système d'équations différentielles linéaires couplées, du premier ordre en  $t$ , permettant en principe de déterminer les composantes  $c_n(t)$  de  $| \psi(t) \rangle$ . Le couplage entre ces équations provient uniquement de l'existence de la perturbation  $\lambda \hat{W}(t)$  qui, par ses éléments de matrice non-diagonaux  $\lambda \hat{W}_{nk}(t)$ , relie l'évolution de  $c_n(t)$  à celle de tous les autres coefficients  $c_k(t)$ .

#### b. CHANGEMENT DE FONCTIONS

Lorsque  $\lambda \hat{W}(t)$  est nul, les équations (B-6) ne sont plus couplées, et leur solution est très simple. Elle s'écrit :

$$c_n(t) = b_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (\text{B-7})$$

où  $b_n$  est une constante dépendant des conditions initiales.

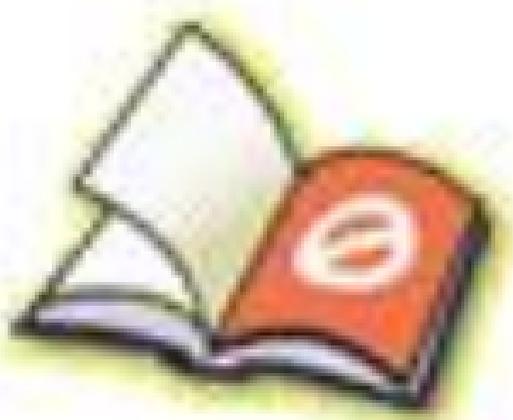
Si maintenant  $\lambda \hat{W}(t)$  n'est pas nul, tout en restant très petit devant  $H_0$  par suite de la condition  $\lambda \ll 1$ , on s'attend à ce que la solution  $c_n(t)$  des équations (B-6) soit assez voisine de la solution (B-7). En d'autres termes, si l'on effectue le changement de fonctions :

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (\text{B-8})$$

on peut prévoir que les  $b_n(t)$  seront des fonctions lentement variables du temps.

Portons donc (B-8) dans l'équation (B-6); nous obtenons :

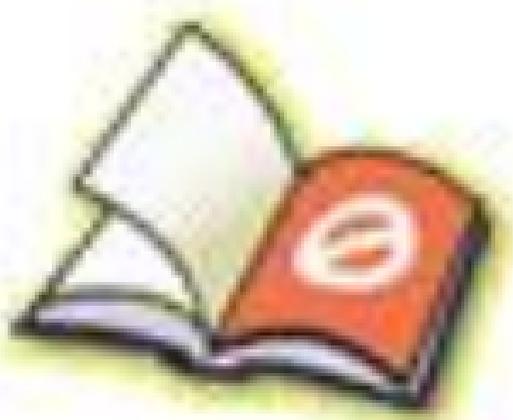
$$\begin{aligned} i\hbar e^{-iE_n t/\hbar} \frac{d}{dt} b_n(t) + E_n b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \\ = E_n b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk} b_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{B-9})$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

a effectué de nombreuses oscillations et peut donc être ressentie par le système comme une perturbation sinusoïdale. Si au contraire  $t$  était petit devant  $1/\omega$ , la perturbation n'aurait pas le temps d'osciller et serait, en fait, équivalente à une perturbation variant linéairement en fonction du temps dans le cas (C-1-a), ou constante dans le cas (C-1-b).

REMARQUE :

Pour une perturbation constante, la condition (C-16) ne peut jamais être satisfaite, puisque  $\omega$  est nul. Cependant, il n'est pas difficile d'adapter les calculs du § b précédent pour les rendre valables dans ce cas: En effet, nous avons déjà obtenu en (C-6) la probabilité de transition  $\mathcal{P}_{if}(t)$  pour une perturbation constante en faisant directement  $\omega = 0$  dans la formule (C-5-b). Notons que les deux termes  $A_+$  et  $A_-$  sont alors égaux, ce qui montre bien que, si (C-16) n'est pas vérifiée, le terme antirésonnant n'est pas négligeable.

Les variations de la probabilité  $\mathcal{P}_{if}(t)$  en fonction de la différence d'énergie  $\hbar\omega_{fi}$  (le temps  $t$  étant fixé) sont représentées sur la figure 4. Cette probabilité est maximale lorsque  $\omega_{fi} = 0$ , ce qui correspond bien à ce que nous avons trouvé au § b précédent : si sa pulsation est nulle, la perturbation est résonnante lorsque  $\omega_{fi} = 0$  (niveaux dégénérés). De manière plus générale, les considérations du § b concernant les caractéristiques de la résonance peuvent être transposées à ce cas.

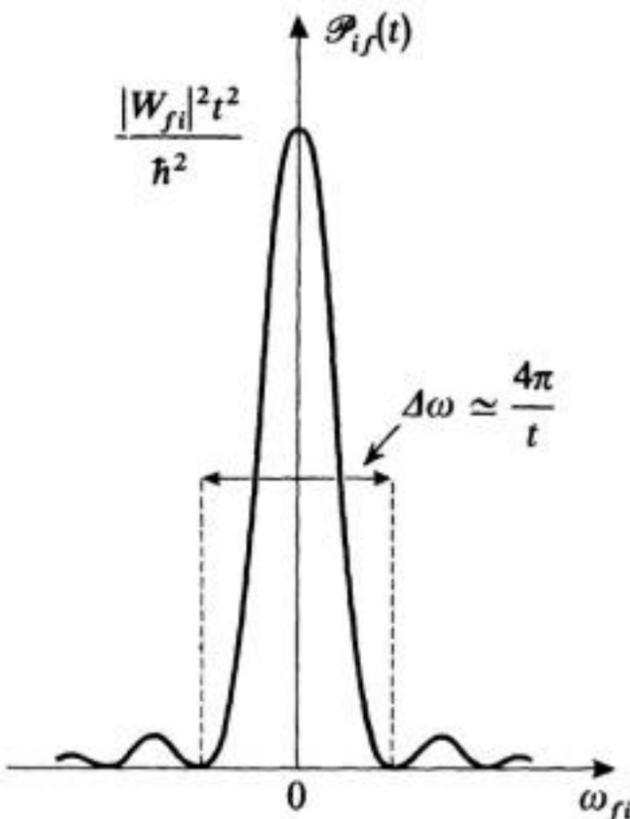
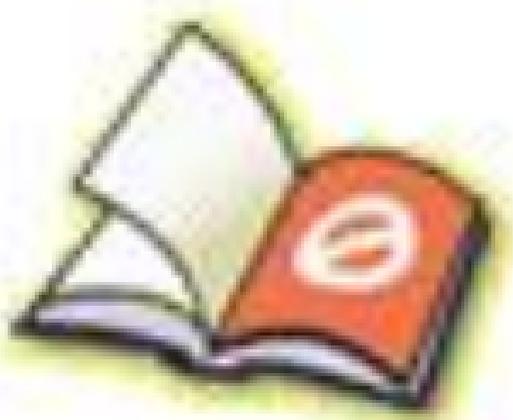


FIGURE 4

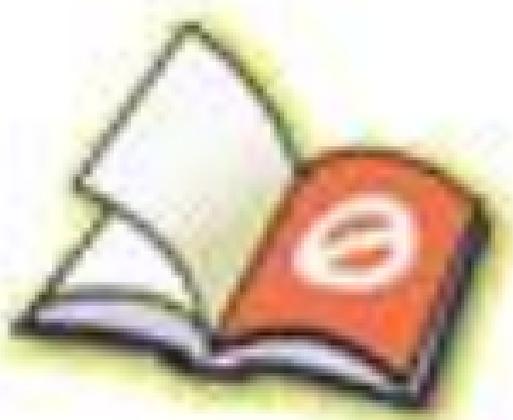
Variations en fonction de  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$  de la probabilité de transition  $\mathcal{P}_{if}(t)$  associée à une perturbation constante;  $t$  a une valeur fixée. Il apparaît une résonance centrée autour de  $\omega_{fi} = 0$  (conservation de l'énergie), ayant même largeur que la résonance de la figure 3, mais une intensité quatre fois plus grande (par suite d'une interférence constructive entre les termes résonnant et antirésonnant qui, pour une perturbation constante, sont égaux).

β. Limites du calcul au premier ordre

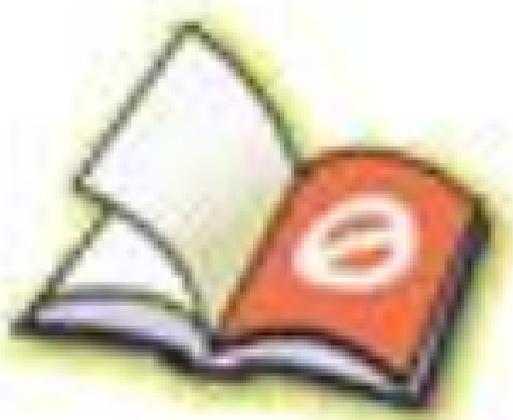
Nous avons déjà noté plus haut (cf. remarque de la fin du § B-3-b) que l'approximation du premier ordre peut cesser d'être valable lorsque le temps  $t$  devient trop grand. C'est effectivement ce que l'on observe sur l'expression (C-11).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

**A<sub>XIII</sub> : INTERACTION D'UN ATOME  
AVEC UNE ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE**

A<sub>XIII</sub> : illustration, sur l'exemple très important de l'interaction entre un atome et une onde électromagnétique sinusoïdale, des considérations générales du § C-2 du chapitre XIII. Introduction de notions fondamentales telles que : règles de sélection des transitions spectrales, absorption et émission induite de rayonnement, force d'oscillateur... Bien que de difficulté moyenne, peut être conseillé en première lecture par suite de l'importance des notions introduites pour la physique atomique.

---

**B<sub>XIII</sub> : RÉPONSES LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE  
D'UN SYSTÈME A DEUX NIVEAUX  
SOUMIS A UNE PERTURBATION SINUSOÏDALE**

B<sub>XIII</sub> : étude, sur un modèle simple, de quelques effets non-linéaires apparaissant lors de l'interaction entre une onde électromagnétique et un système atomique (effets de saturation, transitions à plusieurs quanta...). Plus difficile que A<sub>XIII</sub> (niveau troisième cycle); devrait donc être réservé pour une étude ultérieure.

---

**C<sub>XIII</sub> : OSCILLATIONS D'UN SYSTÈME ENTRE  
DEUX ÉTATS DISCRETS SOUS L'EFFET  
D'UNE PERTURBATION RÉSONNANTE**

C<sub>XIII</sub> : étude du comportement, sur un intervalle de temps long, d'un système possédant des niveaux d'énergie discrets, lorsqu'il est soumis à une perturbation résonnante. Complète et précise les résultats du § C-2 du chapitre XIII, qui ne sont valables que sur un intervalle de temps court. Relativement facile.

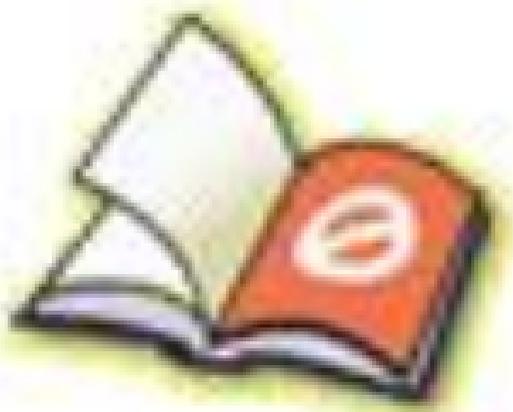
---

**D<sub>XIII</sub> : DÉSINTÉGRATION D'UN ÉTAT DISCRET  
COUPLÉ DE MANIÈRE RÉSONNANTE  
A UN CONTINUUM D'ÉTATS FINALS**

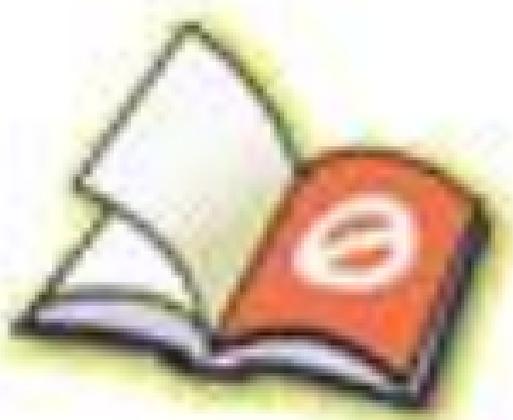
D<sub>XIII</sub> : étude du comportement, sur un intervalle de temps long, d'un état discret couplé de manière résonnante à un continuum d'états finals. Complète et précise les résultats obtenus au § C-3 du chapitre XIII (règle d'or de Fermi), qui n'ont été établis que pour des intervalles de temps courts; démontre que la probabilité de présence dans le niveau discret subit une décroissance exponentielle et justifie la notion de durée de vie introduite de manière phénoménologique dans le complément K<sub>III</sub>. Se situe au niveau du troisième cycle. Important pour de très nombreuses applications physiques.

---

*(suite de la liste des compléments page suivante)*



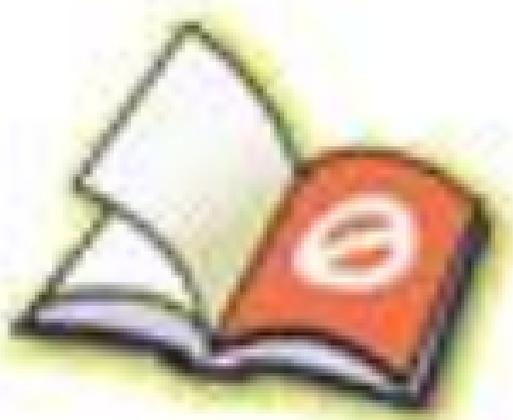
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



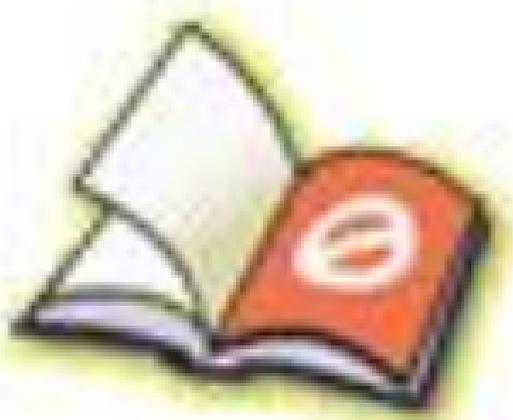
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



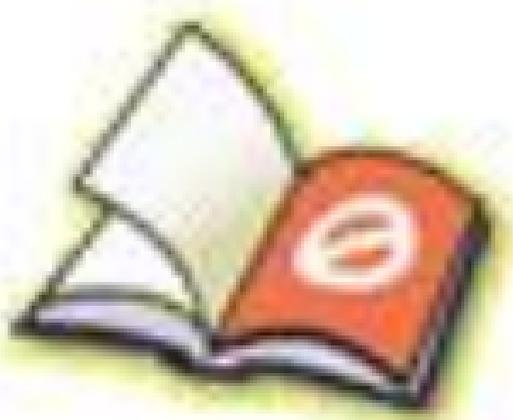
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

du milieu en fonction des diverses caractéristiques des électrons élastiquement liés (fréquences propres, nombre par unité de volume, etc...). On conçoit donc qu'il soit très important de confronter les prévisions de ce modèle (que nous rappelons au § a) avec celles de la mécanique quantique.

**a. MODÈLE CLASSIQUE DE L'ÉLECTRON ÉLASTIQUEMENT LIÉ**

*α. Équation du mouvement*

Considérons un électron soumis à une force de rappel vers le point  $O$ , proportionnelle à l'élongation. Dans l'hamiltonien classique correspondant à (12), on a alors :

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 \tag{61}$$

où  $\omega_0$  est la pulsation propre de l'électron.

Si l'on fait sur l'hamiltonien d'interaction classique les mêmes approximations qui ont permis d'obtenir en mécanique quantique l'expression (22) de  $W_{DE}(t)$  (approximation dipolaire électrique), un calcul voisin de celui du § 1-c-α [cf. équation (25)] donne l'équation du mouvement :

$$\frac{d^2}{dt^2} z + \omega_0^2 z = \frac{q\mathcal{E}}{m} \cos \omega t \tag{62}$$

C'est celle d'un oscillateur harmonique soumis à une force sinusoïdale.

*β. Solution générale*

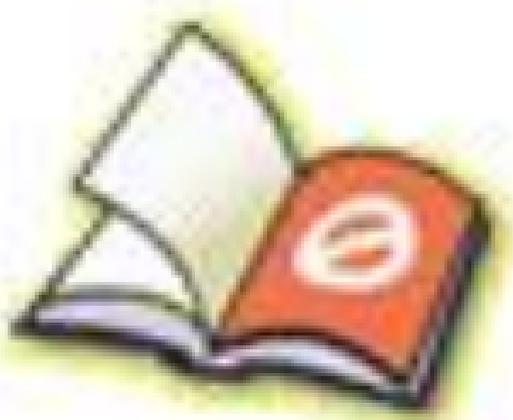
La solution générale de (62) s'écrit :

$$z = A \cos(\omega_0 t - \varphi) + \frac{q\mathcal{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \tag{63}$$

où  $A$  et  $\varphi$  sont des constantes réelles dépendant des conditions initiales. Le premier terme de (63),  $A \cos(\omega_0 t - \varphi)$ , représente la solution générale de l'équation sans second membre (mouvement propre de l'électron); le deuxième terme est une solution particulière de l'équation avec second membre (mouvement forcé de l'électron).

Nous n'avons tenu compte jusqu'à présent d'aucun amortissement. Sans entrer dans le détail des calculs, rappelons quels sont les effets d'un amortissement faible : il fait disparaître au bout d'un certain temps  $\tau$  le mouvement propre et modifie très peu le mouvement forcé (pourvu que l'on soit suffisamment loin de la résonance :  $|\omega - \omega_0| \gg 1/\tau$ ). Nous ne conservons donc finalement que le dernier terme de (63) :

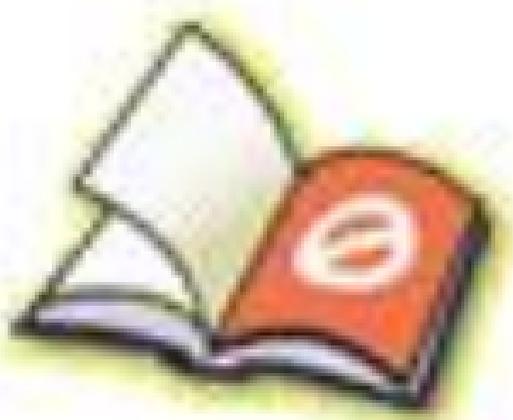
$$z = \frac{q\mathcal{E} \cos \omega t}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \tag{64}$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

- (ii) Cependant, si  $t \rightarrow \infty$ , la fonction de diffraction  $F(t, \omega - \omega_{fi})$  tend vers  $\delta(\omega - \omega_{fi})$ , et le facteur  $(\omega_{fi}/\omega)^2$  se réduit à 1, de sorte que la probabilité de transition  $\mathcal{P}_{if}(t, \omega)$  a la même valeur dans les deux jauges. Un tel résultat peut se comprendre simplement en considérant une onde électromagnétique incidente qui, au lieu d'être une onde plane infinie, est un paquet d'ondes quasimonochromatique et d'extension spatiale très grande mais finie. Le champ  $\vec{E}$  « vu » par l'atome tend donc vers zéro quand  $t$  tend vers  $+\infty$  ou  $-\infty$  et la transformation de jauge associée à la fonction  $\chi$  définie en (28) tend vers l'unité dans ces deux limites, de sorte qu'alors  $|\varphi_i\rangle$  et  $|\varphi_f\rangle$  représentent bien chacun le même état physique dans les deux jauges.
- (iii) Il est bien sûr aussi possible de s'intéresser à la probabilité de transition entre deux états d'énergie bien déterminée du système atomique pour un intervalle de temps fini. Dans ce cas, les états propres  $|\varphi_i\rangle$  et  $|\varphi_f\rangle$  de l'hamiltonien atomique  $H_0$  écrit en (12) ne représentent des états d'énergie atomique bien définie (cinétique plus potentielle) que dans la jauge (29) puisque c'est dans cette jauge que  $\vec{A}$  est nul [voir (30)] et que  $p^2/2m$  représente l'énergie cinétique; les mêmes états physiques seraient représentés dans la jauge (27) par les états  $e^{-iqz(\vec{r},t)/\hbar}|\varphi_i\rangle$  et  $e^{-iqz(\vec{r},t)/\hbar}|\varphi_f\rangle$ . Pour  $t$  fini, les calculs sont donc plus simples dans la jauge (29).

Comme, dans toute la suite du complément, nous remplaçons  $F(t, \omega - \omega_{fi})$  par  $\delta(\omega - \omega_{fi})$  [voir (79)], nous considérons en fait la limite  $t \rightarrow \infty$  pour laquelle les difficultés précédentes n'existent pas.

#### b. EXCITATION PAR UN SPECTRE LARGE. PROBABILITÉ DE TRANSITION PAR UNITÉ DE TEMPS

Dans la pratique, le rayonnement qui irradie l'atome est très souvent non-monochromatique. Nous noterons  $\mathcal{J}(\omega)d\omega$  le flux incident d'énergie électromagnétique par unité de surface dans l'intervalle  $[\omega, \omega + d\omega]$ ; les variations de  $\mathcal{J}(\omega)$  avec  $\omega$  sont représentées sur la figure 2.  $\Delta$  est la largeur de la raie excitatrice. Si  $\Delta$  est infinie, on dit que l'on a affaire à un « spectre blanc ».

Les différentes ondes monochromatiques qui constituent le rayonnement incident sont en général incohérentes : elles n'ont aucune relation de phase bien définie. La probabilité de transition globale  $\bar{\mathcal{P}}_{if}$  s'obtiendra donc en sommant les probabilités de transition associées à chacune de ces ondes monochromatiques. Il faut par suite remplacer dans (76)  $\mathcal{E}^2$  par  $2\mathcal{J}(\omega)d\omega/\varepsilon_0c$  [formule (9)] et intégrer sur  $\omega$ , ce qui donne :

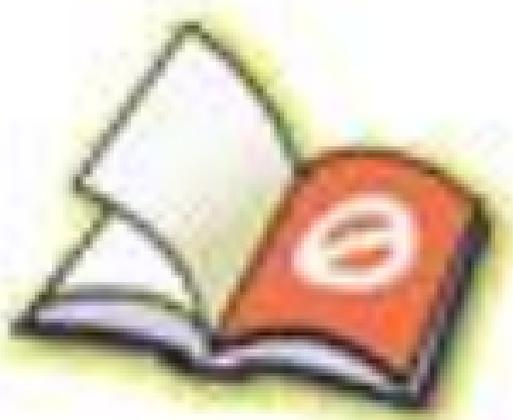
$$\bar{\mathcal{P}}_{if}(t) = \frac{q^2}{2\varepsilon_0c\hbar^2} |\langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle|^2 \times \int d\omega \left( \frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 \mathcal{J}(\omega) F(t, \omega - \omega_{fi}) \quad (78)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Donnons-nous en effet un champ électromagnétique. Par suite du couplage entre ce champ et le système atomique, il apparaît une polarisation dans le milieu, due aux moments dipolaires atomiques (flèche dirigée vers la droite dans la figure 1). Cette polarisation agit comme un terme source dans les équations de Maxwell et contribue à créer le champ électromagnétique (flèche dirigée vers la gauche dans la figure 1). Quand on « ferme la boucle »,

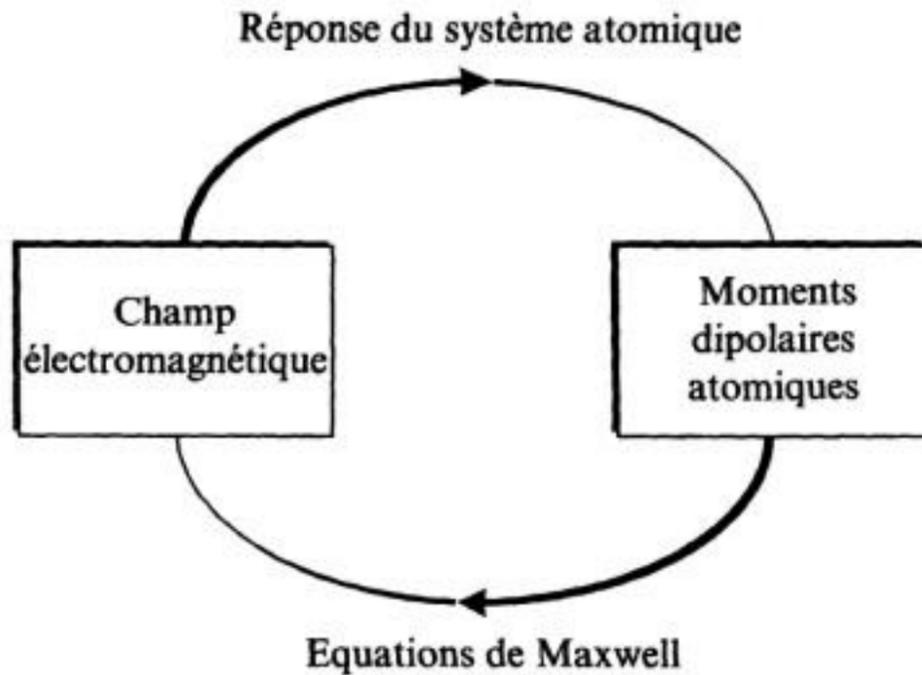


FIGURE 1

Schéma de principe des calculs à effectuer pour étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel (ou le fonctionnement d'un oscillateur atomique, laser ou maser) : on commence par calculer les moments dipolaires induits dans le milieu par un champ électromagnétique donné (réponse du système atomique) ; la polarisation correspondante agit comme un terme source dans les équations de Maxwell et contribue à créer le champ électromagnétique ; on écrit alors l'égalité entre le champ ainsi obtenu et celui dont on est parti.

c'est-à-dire quand on écrit que le champ ainsi créé est égal à celui dont on est parti, on obtient les équations de propagation des ondes (indice du milieu), ou les équations de l'oscillateur (en l'absence de tout champ extérieur, il peut apparaître un champ électromagnétique dans le milieu, si ce dernier est suffisamment amplificateur : le système devient en effet instable et peut osciller spontanément). Dans ce complément, nous ne nous intéressons qu'à la première étape du calcul (réponse des atomes).

## 2. Résolution approchée des équations de Bloch du système

### a. ÉQUATIONS DE PERTURBATION

Posons comme dans le complément  $F_{IV}$  :

$$\begin{cases} \omega_0 = -\gamma B_0 & (5) \\ \omega_1 = -\gamma B_1 & (6) \end{cases}$$

$\hbar\omega_0$  représente la différence d'énergie entre les deux états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  des spins (fig. 2). En portant (4) dans (2), puis (2) dans (1), on obtient après un calcul simple :



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## REMARQUE :

Cette structure n'est valable que pour la polarisation choisie du champ de radiofréquence  $\mathbf{B}_1(t)$  (perpendiculaire à  $\mathbf{B}_0$ ). On pourrait construire des tableaux analogues pour d'autres polarisations de la radiofréquence.

### 3. Discussion physique

Nous allons interpréter maintenant, jusqu'à l'ordre trois inclus, les résultats du calcul précédent.

#### a. SOLUTION A L'ORDRE ZÉRO : COMPÉTITION ENTRE LE POMPAGE ET LA RELAXATION

D'après (14), la seule composante non-nulle à l'ordre zéro est :

$${}^{(0)}\mathcal{M}_z = n\mu_0 T_R \quad (17)$$

En l'absence de tout champ de radiofréquence, il y a donc seulement une aimantation longitudinale statique ( $p = 0$ ). Comme  $\mathcal{M}_z$  est proportionnel à la différence de population entre les deux niveaux  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  représentés sur la figure 2 (cf. complément E<sub>IV</sub>), on peut dire encore que le pompage peuple inégalement ces deux niveaux.

${}^{(0)}\mathcal{M}_z$  est d'autant plus grand que le débit  $n$  de spins entrant dans la cellule est plus important (pompage plus efficace) et que  $T_R$  est plus long (relaxation plus lente). La solution à l'ordre zéro (17) décrit donc l'équilibre dynamique résultant de la compétition entre les processus de pompage et de relaxation.

A partir de maintenant, nous poserons pour simplifier les notations :

$$\mathcal{M}_0 = {}^{(0)}\mathcal{M}_z \quad (18-a)$$

$$\Gamma_R = \frac{1}{T_R} \quad (18-b)$$

#### b. SOLUTION A L'ORDRE UN : RÉPONSE LINÉAIRE

A l'ordre un, seule l'aimantation transversale  $\mathcal{M}_\perp$  est différente de zéro. Comme  $\mathcal{M}_+ = \mathcal{M}_-^*$ , il suffit d'étudier  $\mathcal{M}_+$ .

##### α. Mouvement de l'aimantation transversale

D'après le tableau I, pour  $n = 1$ , on a  $p = \pm 1$ . En faisant  $n = 1$ ,  $p = \pm 1$  dans (16-b), il vient, compte tenu de (18) :

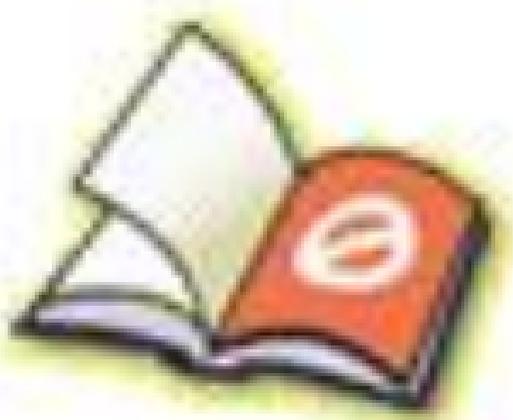
$$\begin{cases} {}^{(1)}\mathcal{M}_+ = \frac{\mathcal{M}_0}{2} \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R} & (19-a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} {}^{(1)}\mathcal{M}_+ = \frac{\mathcal{M}_0}{2} \frac{1}{\omega_0 + \omega + i\Gamma_R} & (19-b) \end{cases}$$

En reportant ces expressions dans (12-b) puis dans (9-b), on obtient  $\mathcal{M}_+$  au premier ordre en  $\omega_1$  :



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

On peut alors se demander pourquoi il n'est pas apparu de résonance au deuxième ordre pour  $\hbar\omega_0 = 2\hbar\omega$  (transition à deux photons). La raison est que le moment cinétique global doit être également conservé au cours de la transition. En effet, le champ de radiofréquence linéaire est, comme nous l'avons déjà dit, une superposition de deux champs tournant en sens inverse. A chacun de ces champs tournants sont associés des photons de type différent : au champ circulaire droit, des photons  $\sigma^+$  transportant un moment cinétique  $+\hbar$  par rapport à  $Oz$ ; au champ circulaire gauche, des photons  $\sigma^-$  transportant un moment cinétique  $-\hbar$ . Pour passer du niveau  $|-\rangle$  au niveau  $|+\rangle$ , le spin doit absorber un moment cinétique  $+\hbar$  par rapport à  $Oz$  (différence entre les deux valeurs propres de  $S_z$ ). Il peut le faire en absorbant un photon  $\sigma^+$ ; si  $\omega_0 = \omega$ , il y a également conservation de l'énergie globale, ce qui explique l'apparition de la résonance  $\omega_0 = \omega$ . Le système peut également acquérir un moment cinétique  $+\hbar$  en absorbant trois photons (fig. 5); deux photons  $\sigma^+$  et un photon  $\sigma^-$ ; donc, si  $\omega_0 = 3\omega$ , on peut

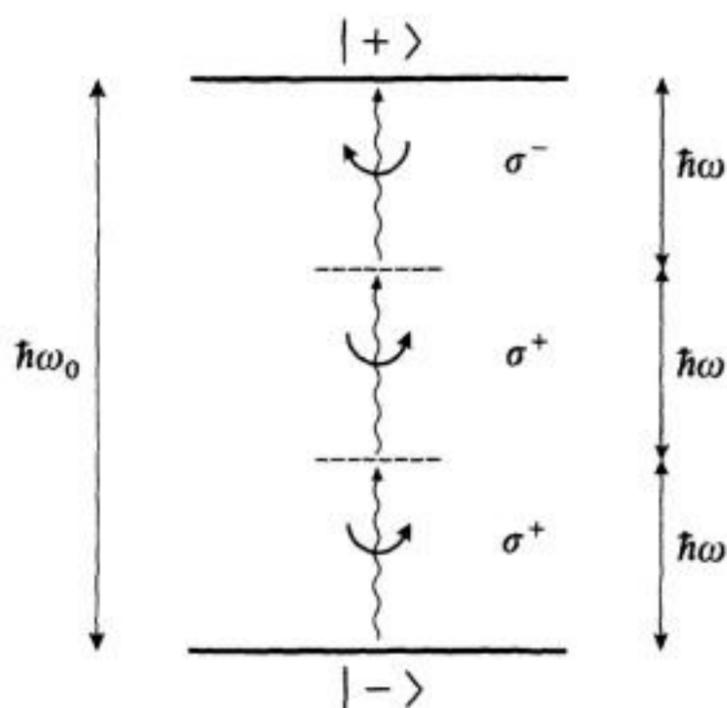


FIGURE 5

Le spin peut passer du niveau  $|-\rangle$  au niveau  $|+\rangle$  en absorbant trois photons d'énergie  $\hbar\omega$ . L'énergie globale est conservée si  $\hbar\omega_0 = 3\hbar\omega$ ; le moment cinétique global est conservé si deux photons ont une polarisation  $\sigma^+$  (ils apportent alors chacun un moment cinétique  $+\hbar$  par rapport à  $Oz$ ), le troisième une polarisation  $\sigma^-$  (il apporte un moment cinétique  $-\hbar$ ).

satisfaire à la fois la conservation de l'énergie et du moment cinétique global, ce qui explique la résonance  $\omega_0 = 3\omega$ . Par contre, deux photons ne peuvent jamais céder à l'atome un moment cinétique  $+\hbar$  : ou bien les deux photons sont  $\sigma^+$  et ils apportent  $2\hbar$ ; ou bien ils sont tous deux  $\sigma^-$  et ils apportent  $-2\hbar$ ; ou bien l'un est  $\sigma^+$  et l'autre  $\sigma^-$ , et ils n'apportent aucun moment cinétique.

Ces arguments se généralisent aisément et permettent de montrer qu'il apparaît des résonances lorsque  $\omega_0 = \omega, 3\omega, 5\omega, 7\omega, \dots (2n+1)\omega, \dots$  correspondant à l'absorption d'un nombre impair de photons. On voit d'ailleurs sur la formule (16-b) que  $\binom{2n+1}{2n+1} \mathcal{M}_+$  résonne pour  $\omega_0 = (2n+1)\omega$ ; rien d'analogue ne se produit aux ordres pairs puisque, d'après le tableau I, on doit alors utiliser l'équation (16-a).

## REMARQUES :

- (i) Si le champ  $\mathbf{B}_1$  est tournant, il n'y a qu'un seul type de photons,  $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$ ; le même raisonnement montre qu'une seule résonance peut alors se manifester,



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## 1. Principe de la méthode : approximation séculaire

Dans le chapitre XIII, nous avons remplacé au second membre de (B-11) toutes les composantes  $b_k(t)$  par leur valeur  $b_k(0)$  à l'instant  $t = 0$ . Ici nous faisons de même pour les composantes telles que  $k \neq i, f$ ; par contre, nous gardons explicitement  $b_i(t)$  et  $b_f(t)$ . Nous sommes ainsi conduits pour déterminer  $b_i(t)$  et  $b_f(t)$  au système d'équations [la perturbation ayant la forme (C-1-a) du chap. XIII] :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) &= \frac{1}{2i} \left\{ [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}] W_{ii} b_i(t) + [e^{i(\omega - \omega_{fi})t} - e^{-i(\omega + \omega_{fi})t}] W_{if} b_f(t) \right\} \\ i\hbar \frac{d}{dt} b_f(t) &= \frac{1}{2i} \left\{ [e^{i(\omega + \omega_{fi})t} - e^{-i(\omega - \omega_{fi})t}] W_{fi} b_i(t) + [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}] W_{ff} b_f(t) \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Au deuxième membre de ces équations, certains coefficients de  $b_i(t)$  et  $b_f(t)$  sont proportionnels à  $e^{\pm i(\omega - \omega_{fi})t}$ , de sorte qu'ils oscillent lentement en fonction du temps lorsque  $\omega \simeq \omega_{fi}$ ; par contre, d'autres coefficients sont proportionnels soit à  $e^{\pm i\omega t}$  soit à  $e^{\pm i(\omega + \omega_{fi})t}$ , et oscillent donc beaucoup plus rapidement. Nous allons faire ici l'approximation séculaire, qui consiste à négliger ce second type de termes. Ceux qui subsistent alors, appelés « termes séculaires », sont donc ceux dont les coefficients se réduisent à des constantes pour  $\omega = \omega_{fi}$ ; par intégration dans le temps, ils apportent des contributions importantes aux variations des composantes  $b_i(t)$  et  $b_f(t)$ . Au contraire, la contribution des autres termes est négligeable, car leur variation est trop rapide (l'intégration de  $e^{i\Omega t}$  fait apparaître un facteur  $1/\Omega$ , et la valeur moyenne de  $e^{i\Omega t}$  sur un très grand nombre de périodes est pratiquement nulle).

### REMARQUE :

Pour que le raisonnement précédent soit valable, il est nécessaire que la variation temporelle d'un terme  $e^{i\omega t} b_{i,f}(t)$  soit due principalement à l'exponentielle, et non à la composante  $b_{i,f}(t)$ . Comme  $\omega$  est très proche de  $\omega_{fi}$ , ceci signifie que  $b_{i,f}(t)$  doit peu varier sur un intervalle de temps de l'ordre de  $1/|\omega_{fi}|$ . Effectivement, ceci est vérifié dans le cadre des hypothèses faites, c'est-à-dire si  $W \ll H_0$ . En effet, les variations de  $b_i(t)$  et  $b_f(t)$  (qui sont des constantes si  $W = 0$ ) sont dues à la présence de la perturbation  $W$ , et sont notables sur des temps de l'ordre de  $\hbar/|W_{if}|$  [ce point peut d'ailleurs être directement vérifié sur les formules (8) obtenues plus loin]; comme, par hypothèse,  $|W_{if}| \ll \hbar |\omega_{fi}|$ , ce temps est bien supérieur à  $1/|\omega_{fi}|$ .

Pour finir, l'approximation séculaire conduit au système d'équations :

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{2\hbar} e^{i(\omega - \omega_{fi})t} W_{if} b_f(t) \quad (4-a)$$

$$\frac{d}{dt} b_f(t) = \frac{1}{2\hbar} e^{-i(\omega - \omega_{fi})t} W_{fi} b_i(t) \quad (4-b)$$

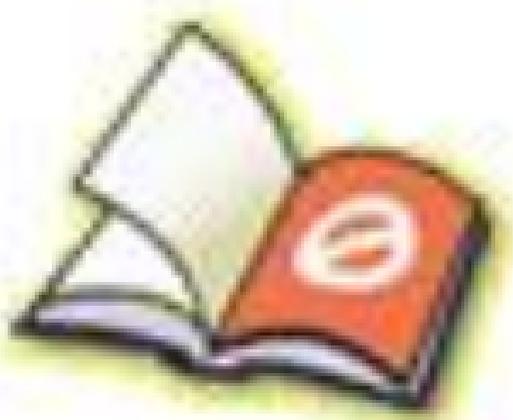
dont la solution, très voisine de celle du système (3), est plus facile à calculer comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Les conditions (11) et (14) ne sont évidemment compatibles que si :

$$\Delta \gg \Gamma \quad (17)$$

Nous avons ainsi donné une forme quantitative à la condition énoncée dans la note de la page 1288. Nous supposons que l'inégalité (17) est vérifiée dans la suite de ce complément.

**d. ÉQUATION INTÉGRODIFFÉRENTIELLE ÉQUIVALENTE  
A L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER**

Il est facile d'adapter les formules (B-11) du chapitre XIII au cas que nous étudions ici.

L'état du système à l'instant  $t$  peut se développer sur la base  $\{ |\varphi_i\rangle, |\alpha\rangle \}$  :

$$|\psi(t)\rangle = b_i(t) e^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle + \int d\alpha b(\alpha, t) e^{-iEt/\hbar} |\alpha\rangle \quad (18)$$

Lorsqu'on porte le vecteur d'état (18) dans l'équation de Schrödinger et qu'on tient compte des hypothèses énoncées aux §§ 2-a et 2-b, on obtient, après un calcul en tous points analogue à celui du § B-1 du chapitre XIII, les équations d'évolution suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int d\alpha e^{i(E_i - E)t/\hbar} \langle \varphi_i | W | \alpha \rangle b(\alpha, t) \end{array} \right. \quad (19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{d}{dt} b(\alpha, t) = e^{i(E - E_i)t/\hbar} \langle \alpha | W | \varphi_i \rangle b_i(t) \end{array} \right. \quad (20)$$

Le problème consiste à prévoir à partir de ces équations rigoureuses le comportement du système aux temps longs, compte tenu des conditions initiales :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_i(0) = 1 \\ b(\alpha, 0) = 0 \end{array} \right. \quad (21-a)$$

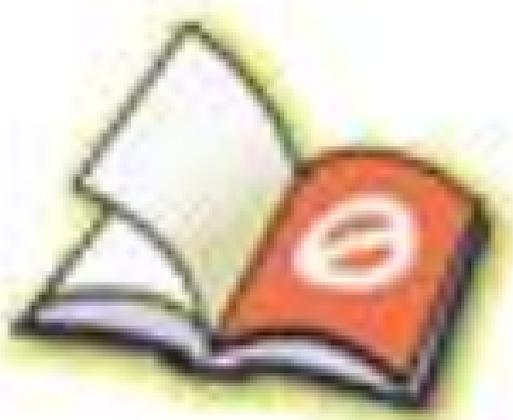
$$\left\{ \begin{array}{l} b_i(0) = 1 \\ b(\alpha, 0) = 0 \end{array} \right. \quad (21-b)$$

Les hypothèses simplificatrices que nous avons faites sur  $W$  entraînent que  $\frac{d}{dt} b_i(t)$  ne dépend que de  $b(\alpha, t)$ ,  $\frac{d}{dt} b(\alpha, t)$  que de  $b_i(t)$ . On peut par suite intégrer l'équation (20) compte tenu de la condition initiale (21-b); en reportant la valeur ainsi obtenue pour  $b(\alpha, t)$  dans (19), on obtient l'équation suivante qui décrit l'évolution de  $b_i(t)$  :

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int d\alpha \int_0^t dt' e^{i(E_i - E)(t-t')/\hbar} |\langle \alpha | W | \varphi_i \rangle|^2 b_i(t') \quad (22)$$

En utilisant (4), et en effectuant l'intégration sur  $\beta$ , on obtient, compte tenu de (13) :

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dE \int_0^t dt' K(E) e^{i(E_i - E)(t-t')/\hbar} b_i(t') \quad (23)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

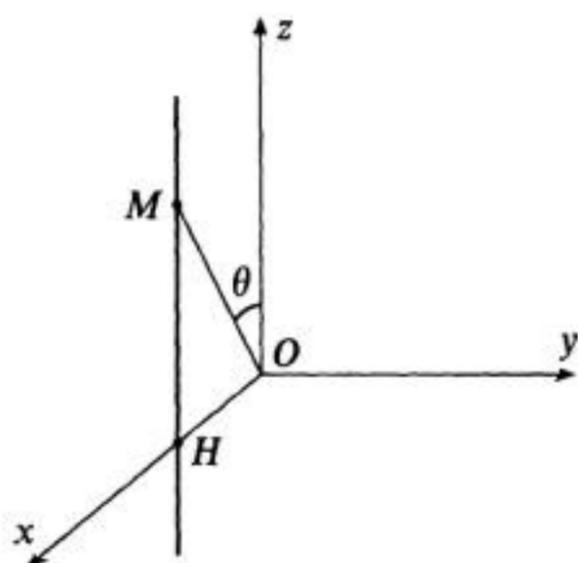


You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

La particule est initialement dans l'état lié  $|\varphi_0\rangle$ . On suppose que  $\hbar\omega > -E_0$ . Calculer, en utilisant les résultats du § C du chapitre XIII [voir notamment la formule (C-37)] la probabilité  $w$  de transition par unité de temps vers un état quelconque d'énergie positive (effet photoélectrique, ou encore photoionisation). Comment  $w$  varie-t-il avec  $\omega$  et  $\mathcal{E}$ ?

### 8. Désorientation d'un niveau atomique par collisions avec des atomes de gaz rare

On considère un atome  $A$  immobile à l'origine  $O$  d'un trièdre trirectangle  $Oxyz$  (voir figure). Cet atome  $A$  se trouve dans un niveau de moment cinétique  $J = 1$ , auquel correspondent les trois kets orthonormés  $|M\rangle$  ( $M = -1, 0, +1$ ), états propres de  $J_z$  de valeurs propres  $M\hbar$ .



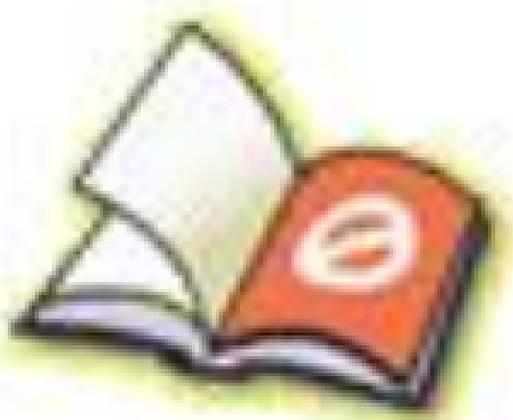
Un second atome  $B$ , se trouvant dans un niveau de moment cinétique nul, effectue un mouvement rectiligne et uniforme dans le plan  $xOz$  : il parcourt, à la vitesse  $v$ , une droite parallèle à  $Oz$  située à une distance  $b$  de cet axe ( $b$  est le « paramètre d'impact »). L'origine des temps est choisie à l'instant où  $B$  se trouve au point  $H$  de l'axe  $Ox$  ( $OH = b$ ); à l'instant  $t$ , l'atome  $B$  est donc au point  $M$  tel que  $HM = vt$ . On désigne par  $\theta$  l'angle entre  $Oz$  et  $OM$ .

Le modèle précédent, où les degrés de liberté externes des deux atomes sont traités classiquement, permet de calculer simplement l'effet, sur les degrés de liberté internes de l'atome  $A$  (qui sont traités quantiquement), d'une collision avec un atome  $B$  (qui est par exemple un atome de gaz rare dans l'état fondamental). On peut en effet montrer que, par suite des forces de Van der Waals (*cf.* complément C<sub>XI</sub>) s'exerçant entre les deux atomes, l'atome  $A$  est soumis à une perturbation  $W$  agissant sur ses degrés de liberté internes et donnée par :

$$W = \frac{C}{r^6} J_u^2$$

où  $C$  est une constante,  $r$  la distance entre les deux atomes,  $J_u$  la composante du moment cinétique  $\mathbf{J}$  de l'atome  $A$  sur l'axe  $OM$  qui joint les deux atomes.

a. Exprimer  $W$  en fonction de  $C$ ,  $b$ ,  $v$ ,  $t$ ,  $J_z$ ,  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ . On introduira le paramètre sans dimension  $\tau = vt/b$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

somme de deux termes dont l'un,  $\delta_1$ , dépend de  $\mathbf{K}$  et de l'angle entre  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{k}$  (effet Doppler) et l'autre,  $\delta_2$ , est indépendant de  $\mathbf{K}$ . Interpréter physiquement  $\delta_1$  et  $\delta_2$  (on montrera que  $\delta_2$  est l'énergie cinétique de recul de l'atome lorsque, étant initialement immobile, il absorbe un photon résonnant).

Montrer que  $\delta_2$  est négligeable devant  $\delta_1$  lorsque  $\hbar\omega_0$  est de l'ordre de 10 eV (domaine de la physique atomique); on prendra pour  $M$  une masse de l'ordre de celle du proton ( $Mc^2 \simeq 10^9$  eV) et pour  $|\mathbf{K}|$  une valeur correspondant à une vitesse d'agitation thermique à  $T = 300^\circ$  K. En serait-il de même si  $\hbar\omega_0$  était de l'ordre de  $10^5$  eV (domaine de la physique nucléaire)?

**II. ABSORPTION SANS REcul DE RAYONNEMENT PAR UN NOYAU VIBRANT AUTOUR DE SA POSITION D'ÉQUILIBRE DANS UN CRISTAL. EFFET MÖSSBAUER**

Le système étudié est maintenant un noyau de masse  $M$  vibrant à la pulsation  $\Omega$  autour de sa position d'équilibre dans un réseau cristallin (modèle d'Einstein; cf. complément A<sub>v</sub>, § 2). On désigne toujours par  $\mathbf{R}_G$  et  $\mathbf{P}_G$  la position et l'impulsion du centre de masse de ce noyau. L'énergie de vibration du noyau est décrite par l'hamiltonien :

$$H_e = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_G^2 + \frac{1}{2} M\Omega^2(X_G^2 + Y_G^2 + Z_G^2) \tag{8}$$

qui est celui d'un oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions. On désigne par  $|\psi_{n_x, n_y, n_z}\rangle$  l'état propre de  $H_e$  de valeur propre  $(n_x + n_y + n_z + 3/2)\hbar\Omega$ . En plus de ces degrés de liberté externes, le noyau possède des degrés de liberté internes auxquels sont associées des observables qui commutent toutes avec  $\mathbf{R}_G$  et  $\mathbf{P}_G$ . Soit  $H_i$  l'hamiltonien qui décrit l'énergie interne du noyau. Comme plus haut, on s'intéresse à deux états propres de  $H_i$ ,  $|\chi_a\rangle$  et  $|\chi_b\rangle$ , d'énergies  $E_a$  et  $E_b$  et l'on pose  $\hbar\omega_0 = E_b - E_a$ ;  $\hbar\omega_0$  tombant dans le domaine des rayons  $\gamma$ , on a bien sûr :

$$\omega_0 \gg \Omega \tag{9}$$

e. Quelle énergie faut-il fournir au noyau pour le faire passer de l'état  $|\psi_{0,0,0}; \chi_a\rangle$  (noyau dans l'état de vibration défini par les nombres quantiques  $n_x = 0, n_y = 0, n_z = 0$  et dans l'état interne  $|\chi_a\rangle$ ) à l'état  $|\psi_{n,0,0}; \chi_b\rangle$ ?

f. Le noyau précédent est irradié par une onde électromagnétique du type de celle définie en (4), dont le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est parallèle à  $Ox$ . On peut montrer que, dans l'approximation dipolaire électrique, l'hamiltonien d'interaction du noyau avec cette onde plane (responsable de l'absorption du rayonnement  $\gamma$ ) s'écrit comme en (6), avec :

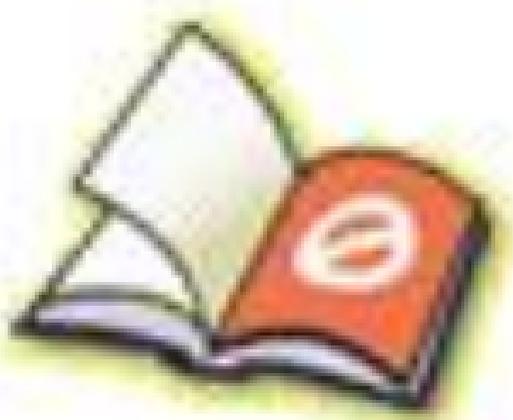
$$W = \mathcal{A}_0 S_i(k) e^{ikX_G} \tag{10}$$

$S_i(k)$  étant un opérateur qui agit sur les degrés de liberté internes et commute par suite avec  $\mathbf{R}_G$  et  $\mathbf{P}_G$ . On pose  $s(k) = \langle \chi_b | S_i(k) | \chi_a \rangle$ .

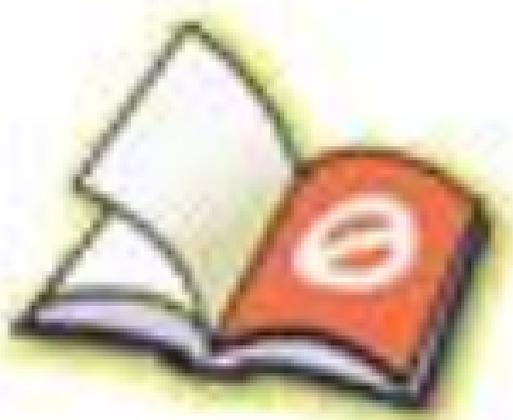
Le noyau est initialement dans l'état  $|\psi_{0,0,0}; \chi_a\rangle$ . Montrer que, sous l'effet de l'irradiation par l'onde plane incidente, il apparaît une résonance toutes les fois que  $\hbar\omega$  coïncide avec l'une des énergies calculées en e, l'intensité de la résonance correspondante étant proportionnelle à



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Nous avons énoncé au chapitre III les postulats de la mécanique quantique non-relativiste, et nous avons précisé au chapitre IX ceux qui concernent les degrés de liberté de spin. Nous allons voir ici (§ A) qu'en réalité ces postulats ne sont pas suffisants lorsqu'il s'agit de systèmes comprenant plusieurs particules identiques, car leur application conduit dans ce cas à des ambiguïtés dans les prévisions physiques. Pour éliminer ces ambiguïtés, il est nécessaire d'introduire un nouveau postulat, concernant uniquement la description quantique des systèmes de particules identiques; nous énoncerons ce postulat au § C, et en discuterons les implications physiques au § D. Auparavant cependant (§ B), nous définirons et étudierons les opérateurs de permutation, qui facilitent considérablement les raisonnements et les calculs.

## A. POSITION DU PROBLÈME

### 1. Particules identiques : définition

On dit que deux particules sont identiques si toutes leurs propriétés intrinsèques (masse, spin, charge, etc...) sont exactement les mêmes : aucune expérience ne permet de privilégier l'une par rapport à l'autre. Ainsi, tous les électrons de l'univers sont identiques, de même que tous les protons et que tous les atomes d'hydrogène; par contre, un électron et un positron ne sont pas identiques car, bien qu'ils aient même masse et même spin, ils diffèrent par la charge électrique.

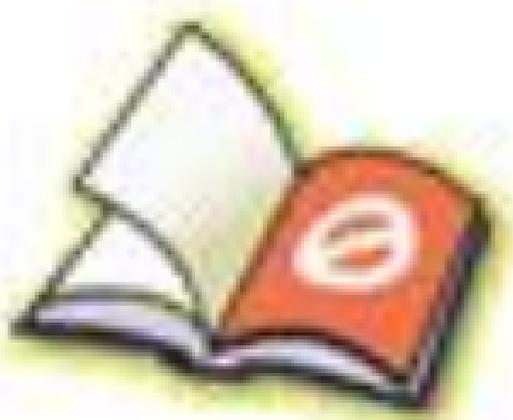
On déduit de cette définition une conséquence importante : lorsqu'un système physique contient deux particules identiques, rien n'est changé dans ses propriétés et son évolution si l'on échange les rôles de ces deux particules.

#### REMARQUE :

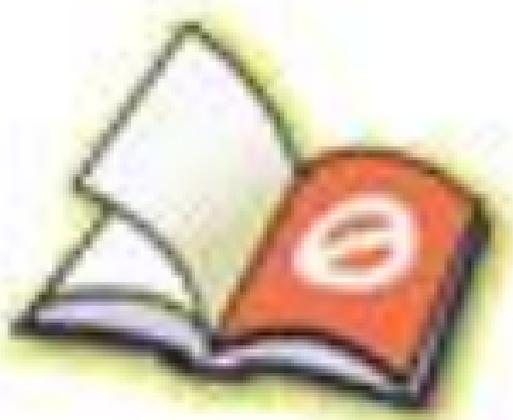
Notons bien que la définition précédente est indépendante des conditions expérimentales dans lesquelles on se place : même si, dans une expérience donnée, on ne mesure pas la charge des particules, un électron et un positron ne seront jamais traités comme des particules identiques.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

avec :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (\text{A-7})$$

Par suite du principe de superposition, tous les kets mathématiques (A-6) sont susceptibles de représenter le même état physique que (A-5-a) ou (A-5-b) (un spin pointant vers le haut, l'autre vers le bas). On dit alors qu'il y a *dégénérescence d'échange*.

La dégénérescence d'échange entraîne des difficultés fondamentales car l'application des postulats du chapitre III aux divers kets (A-6) peut conduire à des prévisions physiques qui dépendent du ket choisi. Cherchons par exemple la probabilité de trouver les composantes des deux spins suivant  $Ox$  égales toutes deux à  $+\hbar/2$ . A ce résultat de mesure est associé un seul ket de l'espace des états de spin ; ce ket s'écrit, d'après la formule (A-20) du chapitre IV :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varepsilon_1 = + \rangle + |\varepsilon_1 = - \rangle] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varepsilon_2 = + \rangle + |\varepsilon_2 = - \rangle] \\ & = \frac{1}{2} [ |+, + \rangle + |-, + \rangle + |+, - \rangle + |-, - \rangle ] \quad (\text{A-8}) \end{aligned}$$

Par conséquent, la probabilité cherchée vaut pour le vecteur (A-6) :

$$\left| \frac{1}{2} (\alpha + \beta) \right|^2 \quad (\text{A-9})$$

Cette probabilité dépend effectivement des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ . On ne peut donc pas envisager de décrire l'état physique étudié par l'ensemble des kets (A-6), ni par n'importe lequel d'entre eux choisi au hasard ; il faudra lever la dégénérescence d'échange, c'est-à-dire indiquer sans ambiguïté lequel des kets (A-6) on doit utiliser.

REMARQUE :

Dans l'exemple précédent, la dégénérescence d'échange ne se manifeste que pour l'état initial ; ceci tient au fait qu'on a pris la même valeur pour les composantes des deux spins dans l'état final. Dans le cas général (par exemple, si le résultat de mesure correspond à deux valeurs propres différentes de  $S_x$ ), la dégénérescence d'échange interviendrait à la fois pour l'état initial et pour l'état final.

### $\beta$ . Généralisation

Les difficultés liées à la dégénérescence d'échange se présentent dans l'étude de tous les systèmes comprenant un nombre quelconque  $N$  de particules identiques ( $N > 1$ ).

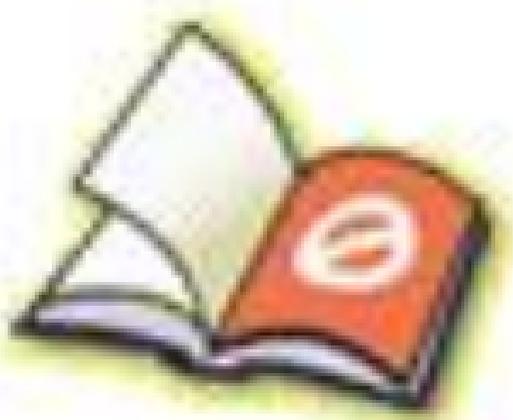
Prenons par exemple un système de trois particules. A chacune des trois particules, prise isolément, sont associés un espace des états et des observables agissant dans cet espace. On est ainsi amené à numéroter les particules :  $\mathcal{E}(1)$ ,  $\mathcal{E}(2)$  et  $\mathcal{E}(3)$  désigneront les trois espaces d'états à une particule, et les observables



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## 2. Systèmes d'un nombre quelconque de particules

Dans l'espace des états d'un système constitué de  $N$  particules de même spin (que nous supposons provisoirement de natures différentes), on peut définir  $N!$  opérateurs de permutation (dont l'un coïncide avec l'opérateur identité). Si  $N$  est supérieur à 2, les propriétés de ces opérateurs sont moins simples que celles de  $P_{21}$ . Pour donner une idée des changements qui interviennent lorsque  $N$  est supérieur à 2, nous allons étudier sommairement le cas où  $N = 3$ .

### a. DÉFINITION DES OPÉRATEURS DE PERMUTATION

Considérons donc un système de trois particules, pas nécessairement identiques, mais ayant même spin. Comme au § B-1-a, on construit par produit tensoriel une base de l'espace des états du système :

$$\{ | 1 : u_i ; 2 : u_j ; 3 : u_k \rangle \} \quad (\text{B-36})$$

Il existe dans ce cas six opérateurs de permutation, que nous noterons :

$$P_{123}, P_{312}, P_{231}, P_{132}, P_{213}, P_{321} \quad (\text{B-37})$$

Par définition, l'opérateur  $P_{npq}$  (où  $n, p, q$  est une permutation quelconque des nombres 1, 2, 3) est l'opérateur linéaire dont l'action sur les vecteurs de base obéit à la formule :

$$P_{npq} | 1 : u_i ; 2 : u_j ; 3 : u_k \rangle = | n : u_i ; p : u_j ; q : u_k \rangle \quad (\text{B-38})$$

Par exemple :

$$\begin{aligned} P_{231} | 1 : u_i ; 2 : u_j ; 3 : u_k \rangle &= | 2 : u_i ; 3 : u_j ; 1 : u_k \rangle \\ &= | 1 : u_k ; 2 : u_i ; 3 : u_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{B-39})$$

$P_{123}$  coïncide donc avec l'opérateur identité. L'action de  $P_{npq}$  sur un ket quelconque de l'espace des états s'obtient aisément en développant ce ket sur la base (B-36).

On définirait de façon analogue les  $N!$  opérateurs de permutation associés à un système de  $N$  particules de même spin.

### b. PROPRIÉTÉS

#### $\alpha$ . L'ensemble des opérateurs de permutation constitue un groupe

On peut le vérifier facilement sur les opérateurs (B-37) :

(i)  $P_{123}$  est l'identité.

(ii) Le produit de deux opérateurs de permutation est encore un opérateur de permutation. Montrons par exemple que :

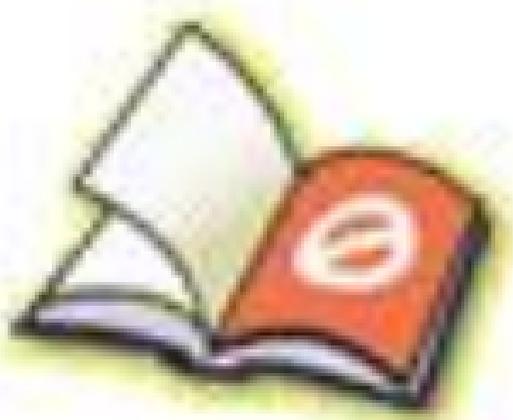
$$P_{312} P_{132} = P_{321} \quad (\text{B-40})$$

Pour cela, appliquons le premier membre à un ket de base quelconque :

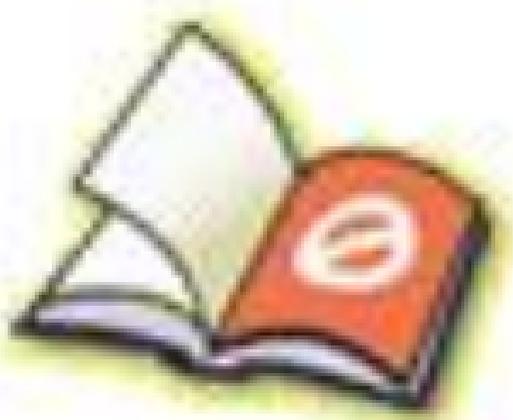
$$\begin{aligned} P_{312} P_{132} | 1 : u_i ; 2 : u_j ; 3 : u_k \rangle &= P_{312} | 1 : u_i ; 3 : u_j ; 2 : u_k \rangle \\ &= P_{312} | 1 : u_i ; 2 : u_k ; 3 : u_j \rangle \\ &= | 3 : u_i ; 1 : u_k ; 2 : u_j \rangle \\ &= | 1 : u_k ; 2 : u_j ; 3 : u_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{B-41})$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$A | u \rangle$  est nul si deux des états individuels  $|\varphi\rangle$ ,  $|\chi\rangle$  ou  $|\omega\rangle$  coïncident, le déterminant (C-13) ayant alors deux colonnes identiques. On retrouve le principe d'exclusion de Pauli déjà signalé au § C-3-b précédent : le même état quantique ne peut être occupé simultanément par plusieurs fermions identiques.

Notons enfin que si les trois états  $|\varphi\rangle$ ,  $|\chi\rangle$ ,  $|\omega\rangle$  sont orthogonaux, les six kets figurant au second membre de (C-12) sont orthogonaux. Il suffit alors pour normer  $A | u \rangle$  de remplacer le facteur  $1/3!$  qui figure dans (C-12) ou (C-13) par  $1/\sqrt{3!}$ .

Si maintenant le système considéré comprend plus de trois particules identiques, la situation reste en fait tout à fait semblable à celle qui vient d'être décrite. On peut montrer que, pour  $N$  bosons identiques, il est toujours possible de construire l'état physique  $S | u \rangle$  à partir de la donnée d'états individuels  $|\varphi\rangle$ ,  $|\chi\rangle$ , ... quelconques. Par contre, pour des fermions, le ket physique  $A | u \rangle$  peut être écrit sous forme d'un déterminant de Slater  $N \times N$ , ce qui exclut le cas où deux états individuels coïncident (le ket  $A | u \rangle$  étant alors nul). Ceci montre (nous y reviendrons en détail au § D) combien les conséquences du nouveau postulat peuvent être différentes pour des systèmes de fermions et des systèmes de bosons.

**d. CONSTRUCTION D'UNE BASE DANS L'ESPACE DES ÉTATS PHYSIQUES**

Considérons un système de  $N$  particules identiques. A partir d'une base  $\{|u_i\rangle\}$  dans l'espace des états d'une seule particule, on peut construire la base :

$$\{|1 : u_i; 2 : u_j; \dots; N : u_p\rangle\}$$

dans l'espace produit tensoriel  $\mathcal{E}$ . Cependant, l'espace des états physiques du système considéré n'étant pas  $\mathcal{E}$  mais l'un des sous-espaces  $\mathcal{E}_S$  ou  $\mathcal{E}_A$ , le problème se pose de déterminer une base dans cet espace des états physiques.

Par application de  $S$  (ou de  $A$ ) sur les différents kets de la base :

$$\{|1 : u_i; 2 : u_j; \dots; N : u_p\rangle\}$$

on peut obtenir un ensemble de vecteurs qui engendrent  $\mathcal{E}_S$  (ou  $\mathcal{E}_A$ ). En effet, soit  $|\varphi\rangle$  un ket quelconque de  $\mathcal{E}_S$  par exemple (le cas où  $|\varphi\rangle$  appartient à  $\mathcal{E}_A$  peut être traité de la même façon);  $|\varphi\rangle$ , appartenant à  $\mathcal{E}$ , peut être développé sous la forme :

$$|\varphi\rangle = \sum_{i,j,\dots,p} a_{i,j,\dots,p} |1 : u_i; 2 : u_j; \dots; N : u_p\rangle \tag{C-14}$$

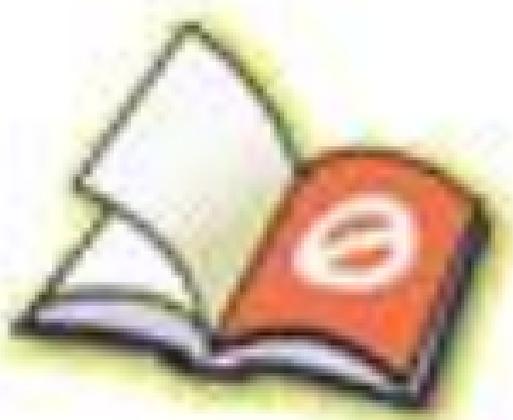
Comme  $|\varphi\rangle$  fait par hypothèse partie de  $\mathcal{E}_S$ , on a  $S|\varphi\rangle = |\varphi\rangle$  et il suffit d'appliquer l'opérateur  $S$  aux deux membres de (C-14) pour montrer que  $|\varphi\rangle$  s'exprime sous forme d'une combinaison linéaire des divers kets  $S | 1 : u_i; 2 : u_j; \dots; N : u_p \rangle$ .

Cependant, il faut bien noter que les divers kets  $S | 1 : u_i; 2 : u_j; \dots; N : u_p \rangle$  ne sont pas indépendants. En effet, permutons les rôles des diverses particules dans l'un des kets  $|1 : u_i; 2 : u_j; \dots; N : u_p\rangle$  de la base initiale (avant symétrisation); à partir de ce nouveau ket, l'application de  $S$  ou de  $A$  conduit, d'après (B-62) et (B-63), au même ket de  $\mathcal{E}_S$  ou  $\mathcal{E}_A$  (éventuellement au signe près).

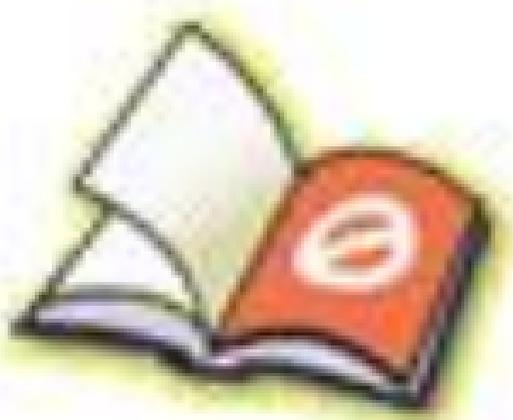
On est ainsi amené à introduire la notion de *nombre d'occupation* : par définition, pour le ket  $|1 : u_i; 2 : u_j; \dots; N : u_p\rangle$ , le nombre d'occupation  $n_k$  de l'état individuel  $|u_k\rangle$  est égal au nombre de fois que l'état  $|u_k\rangle$  apparaît dans la suite



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

façon. Enfin, le dernier terme décrit l'interaction mutuelle des électrons ; il est également symétrique car aucun des deux électrons n'est privilégié par rapport à l'autre. On comprend aisément que ce raisonnement se généralise à n'importe quel système de particules identiques. Par conséquent, tous les opérateurs de permutation commutent avec l'hamiltonien du système :

$$[H, P_\alpha] = 0 \quad (\text{C-25})$$

Dans ces conditions, si le ket  $|\psi(t_0)\rangle$  décrivant l'état du système à un instant  $t_0$  donné est un ket physique, il en est de même du ket  $|\psi(t)\rangle$  obtenu à partir de  $|\psi(t_0)\rangle$  en résolvant l'équation de Schrödinger. En effet, d'après cette équation :

$$|\psi(t + dt)\rangle = \left(1 + \frac{dt}{i\hbar} H\right) |\psi(t)\rangle \quad (\text{C-26})$$

Appliquons alors  $P_\alpha$  et utilisons la relation (C-25) :

$$P_\alpha |\psi(t + dt)\rangle = \left(1 + \frac{dt}{i\hbar} H\right) P_\alpha |\psi(t)\rangle \quad (\text{C-27})$$

Si  $|\psi(t)\rangle$  est vecteur propre de  $P_\alpha$ ,  $|\psi(t + dt)\rangle$  en est aussi vecteur propre, avec la même valeur propre. Comme  $|\psi(t_0)\rangle$  est par hypothèse un ket complètement symétrique ou complètement antisymétrique, cette propriété se conserve au cours du temps.

Le postulat de symétrisation est donc également compatible avec le postulat qui donne l'évolution dans le temps des systèmes physiques : l'équation de Schrödinger ne fait pas sortir le ket  $|\psi(t)\rangle$  de  $\mathcal{E}_S$  ou  $\mathcal{E}_A$ .

## D. DISCUSSION PHYSIQUE

Nous allons examiner dans ce dernier paragraphe les conséquences du postulat de symétrisation sur les propriétés physiques des systèmes de particules identiques : nous indiquerons tout d'abord les différences fondamentales que le principe d'exclusion de Pauli introduit entre les systèmes de fermions identiques et les systèmes de bosons identiques ; puis nous discuterons les implications du postulat de symétrisation en ce qui concerne le calcul des probabilités associées aux divers processus physiques.

### 1. Différences entre bosons et fermions. Principe d'exclusion de Pauli

Dans l'énoncé du postulat de symétrisation, la différence entre bosons et fermions peut paraître insignifiante ; en réalité, cette simple différence de signe dans la symétrie du ket physique a des conséquences extrêmement importantes. En effet (§ C-3), dans un système de bosons identiques, le postulat de symétrisation ne restreint pas les états individuels accessibles à chacun d'eux ; par contre, il impose aux fermions d'obéir au principe d'exclusion de Pauli : deux fermions identiques ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$\begin{aligned}
 \langle u_n; u_{n'} | \varphi; \chi \rangle &= \langle 1 : u_n; 2 : u_{n'} | 1 : \varphi; 2 : \chi \rangle \\
 &\quad + \varepsilon \langle 1 : u_{n'}; 2 : u_n | 1 : \varphi; 2 : \chi \rangle \\
 &= \langle 1 : u_n | 1 : \varphi \rangle \langle 2 : u_{n'} | 2 : \chi \rangle \\
 &\quad + \varepsilon \langle 1 : u_{n'} | 1 : \varphi \rangle \langle 2 : u_n | 2 : \chi \rangle \\
 &= \langle u_n | \varphi \rangle \langle u_{n'} | \chi \rangle + \varepsilon \langle u_{n'} | \varphi \rangle \langle u_n | \chi \rangle \quad (D-17)
 \end{aligned}$$

Les numéros ont alors disparu de l'amplitude de probabilité : cette dernière s'exprime directement en fonction de produits scalaires  $\langle u_n | \varphi \rangle \dots \langle u_n | \chi \rangle$ . Par ailleurs, l'amplitude de probabilité apparaît comme une somme (pour les bosons) ou une différence (pour les fermions) de deux termes auxquels on peut associer respectivement les schémas des figures 4-a et 4-b.

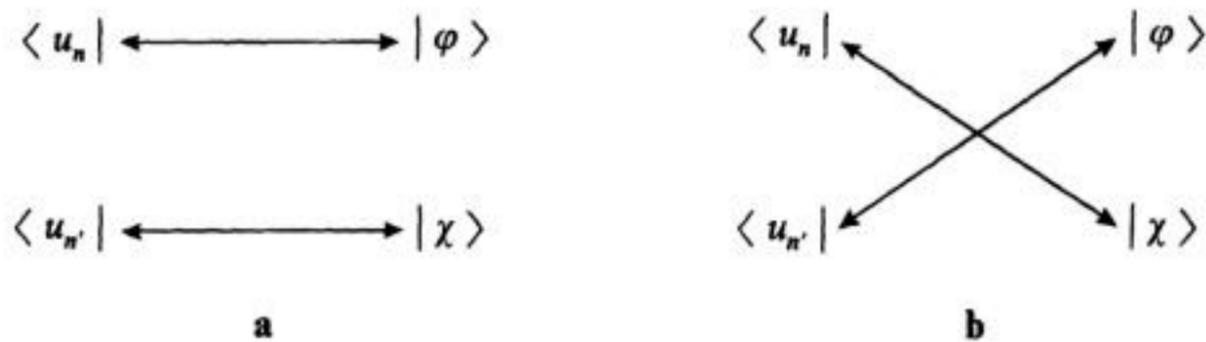


FIGURE 4

**Schématisation du terme direct et du terme d'échange associés à une mesure effectuée sur un système de deux particules identiques. Avant la mesure, on sait qu'une particule est dans l'état  $| \varphi \rangle$ , l'autre dans l'état  $| \chi \rangle$ ; le résultat de mesure obtenu correspond à une situation où une particule est dans l'état  $| u_n \rangle$ , l'autre dans l'état  $| u_{n'} \rangle$ . Deux amplitudes de probabilité sont associées à une telle mesure; elles sont schématisées sur les figures a et b. Ces amplitudes interfèrent avec le signe + pour les bosons, le signe - pour les fermions.**

L'interprétation du résultat (D-17) est la suivante : on peut relier les deux kets  $| \varphi \rangle$  et  $| \chi \rangle$  associés à l'état initial aux deux bras  $\langle u_n |$  et  $\langle u_{n'} |$  associés à l'état final par deux « chemins » différents, schématisés sur les figures 4-a et 4-b; à chacun de ces chemins est associée une amplitude de probabilité,  $\langle u_n | \varphi \rangle \langle u_{n'} | \chi \rangle$  ou  $\langle u_{n'} | \varphi \rangle \langle u_n | \chi \rangle$ , et ces deux amplitudes interfèrent avec le signe + pour les bosons, le signe - pour les fermions. Nous obtenons ainsi la réponse à la question posée au § A-3-a précédent : la probabilité  $\mathcal{P}(b_n; b_{n'})$  cherchée est égale au carré du module de (D-17) :

$$\mathcal{P}(b_n; b_{n'}) = |\langle u_n | \varphi \rangle \langle u_{n'} | \chi \rangle + \varepsilon \langle u_{n'} | \varphi \rangle \langle u_n | \chi \rangle|^2 \quad (D-18)$$

On appelle souvent *terme direct* l'un des deux termes du second membre de (D-17), celui correspondant par exemple au chemin 4-a; l'autre terme s'appelle le *terme d'échange*.

REMARQUE :

Examinons ce qui se produit si les deux particules, au lieu d'être identiques, sont de natures différentes. Prenons alors comme état initial du système le ket produit tensoriel :

$$| \psi \rangle = | 1 : \varphi; 2 : \chi \rangle \quad (D-19)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Calculons alors l'amplitude de probabilité du résultat envisagé au § A-3-a, où l'on détecte les particules dans deux directions opposées portées par l'axe  $On$ , de vecteur unitaire  $\mathbf{n}$  (fig. 6-b). Nous noterons le ket physique associé à cet état final :

$$|\psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + \varepsilon P_{21}) |1 : p\mathbf{n}; 2 : -p\mathbf{n}\rangle \quad (\text{D-30})$$

L'amplitude de probabilité cherchée s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | \psi(t_1) \rangle &= \langle \psi_f | U(t_1, t_0) | \psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 1 : p\mathbf{n}; 2 : -p\mathbf{n} | (1 + \varepsilon P_{21}') U(t_1, t_0) (1 + \varepsilon P_{21}) | 1 : p\mathbf{e}_z; 2 : -p\mathbf{e}_z \rangle \end{aligned} \quad (\text{D-31})$$

D'après la relation (D-29) et les propriétés de l'opérateur  $P_{21}$ , on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | U(t_1, t_0) | \psi_i \rangle &= \langle 1 : p\mathbf{n}; 2 : -p\mathbf{n} | (1 + \varepsilon P_{21}') U(t_1, t_0) | 1 : p\mathbf{e}_z; 2 : -p\mathbf{e}_z \rangle \\ &= \langle 1 : p\mathbf{n}; 2 : -p\mathbf{n} | U(t_1, t_0) | 1 : p\mathbf{e}_z; 2 : -p\mathbf{e}_z \rangle \\ &\quad + \varepsilon \langle 1 : -p\mathbf{n}; 2 : p\mathbf{n} | U(t_1, t_0) | 1 : p\mathbf{e}_z; 2 : -p\mathbf{e}_z \rangle \end{aligned} \quad (\text{D-32})$$

Le terme direct correspond par exemple au processus schématisé sur la figure 7-a, le terme d'échange étant alors celui de la figure 7-b. Cette fois encore, il faut ajouter ou retrancher les amplitudes de probabilité associées à ces deux processus,

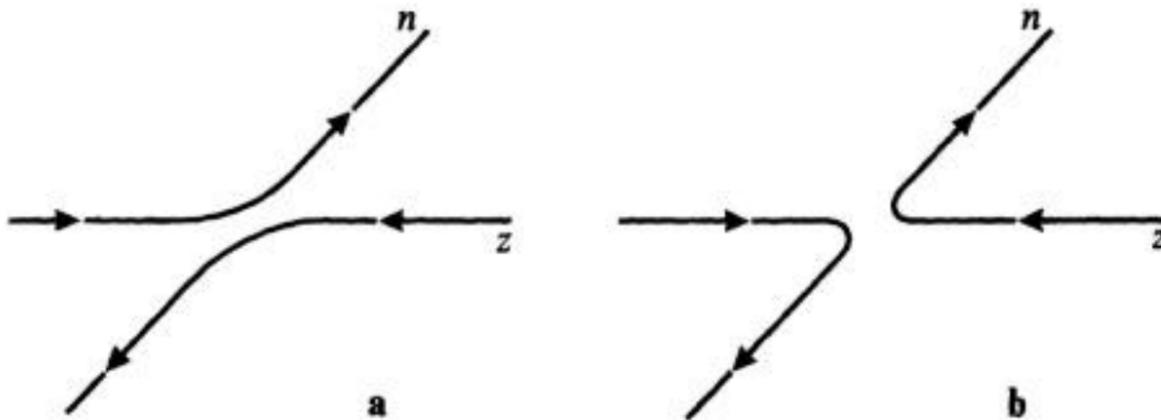


FIGURE 7

**Collision entre deux particules identiques dans le système du centre de masse : schématisation des processus physiques correspondant au terme direct et au terme d'échange. Les amplitudes de diffusion associées à ces deux processus interfèrent avec le signe + pour les bosons, le signe - pour les fermions.**

ce qui fait apparaître un terme d'interférence lorsqu'on prend le carré du module de l'expression (D-32). Notons également que cette expression est simplement multipliée par  $\varepsilon$  si l'on change  $\mathbf{n}$  en  $-\mathbf{n}$ , de sorte que la probabilité correspondante est invariante dans ce changement.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

---

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE XIV

**A<sub>XIV</sub> : ATOMES A PLUSIEURS ÉLECTRONS.  
CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES**

A<sub>XIV</sub> : étude simple des atomes à plusieurs électrons dans l'approximation du champ central. Discussion des conséquences du principe d'exclusion de Pauli et introduction de la notion de configuration. Reste à un niveau qualitatif.

---

**B<sub>XIV</sub> : NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ATOME D'HÉLIUM :  
CONFIGURATIONS, TERMES, MULTIPLETS**

B<sub>XIV</sub> : étude, dans le cas de l'atome d'hélium, de l'effet de la répulsion électrostatique entre électrons, ainsi que des interactions magnétiques; introduction des notions de terme et de multiplet. Peut être réservé pour une étude ultérieure.

---

**C<sub>XIV</sub> : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES  
D'UN GAZ D'ÉLECTRONS.  
APPLICATION AUX SOLIDES**

C<sub>XIV</sub> : étude de l'état fondamental d'un gaz d'électrons libres enfermés dans une « boîte ». Introduction de la notion d'énergie de Fermi et des conditions aux limites périodiques. Généralisation aux électrons dans les solides et discussion qualitative sur le lien entre conductibilité électrique et position du niveau de Fermi. Difficulté moyenne. L'accent est mis sur les discussions physiques. Peut être considéré comme faisant suite à F<sub>XI</sub>.

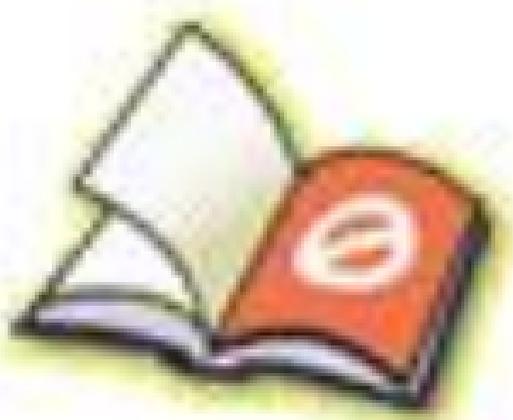
---

**D<sub>XIV</sub> : EXERCICES**

---



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

des fonctions d'onde des divers électrons et des énergies correspondantes permet d'interpréter le nombre, la stabilité et la directivité des liaisons chimiques dans lesquelles cet atome peut se trouver engagé (*cf.* complément E<sub>VII</sub>).

Pour déterminer la configuration électronique d'un atome donné dans son état fondamental, il suffit de « remplir » successivement les différentes couches dans l'ordre indiqué sur la figure 2 (en partant, bien sûr, du niveau  $1s$ ) jusqu'à ce qu'on ait épuisé les  $Z$  électrons. C'est ce que nous allons faire en parcourant rapidement le tableau de Mendeleïeff.

Dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, l'électron unique de cet atome occupe le niveau  $1s$ . L'élément suivant (hélium,  $Z = 2$ ) a pour configuration électronique :



ce qui signifie que les deux électrons occupent les deux états orthogonaux de la couche  $1s$  (même fonction d'onde spatiale, états de spin orthogonaux). Vient ensuite le lithium ( $Z = 3$ ), dont la configuration électronique s'écrit :



En effet, la couche  $1s$  ne pouvant accueillir que deux électrons, le troisième doit se situer dans le niveau immédiatement supérieur, c'est-à-dire d'après la figure 2 dans la couche  $2s$ . Celle-ci peut accepter un deuxième électron, ce qui donne pour la configuration électronique du béryllium ( $Z = 4$ ) :

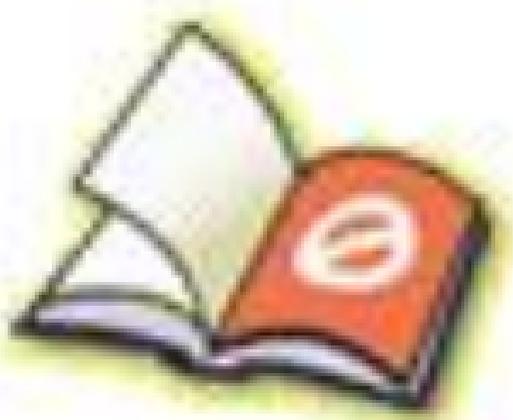


Pour  $Z > 4$ , c'est d'abord la couche  $2p$  (*cf.* fig. 2) qui se remplit progressivement, et ainsi de suite : au fur et à mesure que le nombre  $Z$  d'électrons augmente, il faut faire intervenir des couches électroniques plus élevées (sur la partie droite de la figure 2, on a fait figurer, en face de chacune des premières couches, les symboles des atomes pour lesquels cette couche est la dernière occupée). On obtient ainsi les configurations des niveaux fondamentaux pour tous les atomes, ce qui permet d'expliquer la classification de Mendeleïeff. Il faut noter toutefois que pour les niveaux très proches (ceux qui sont groupés dans des accolades sur la figure 2), le remplissage peut se faire de manière irrégulière. Par exemple, bien que la figure 2 donne pour la couche  $4s$  une énergie plus faible que pour la couche  $3d$ , le chrome ( $Z = 24$ ) a 5 électrons  $3d$  alors que la couche  $4s$  est incomplète. Des irrégularités semblables se produisent pour le cuivre ( $Z = 29$ ), le niobium ( $Z = 41$ ), etc...

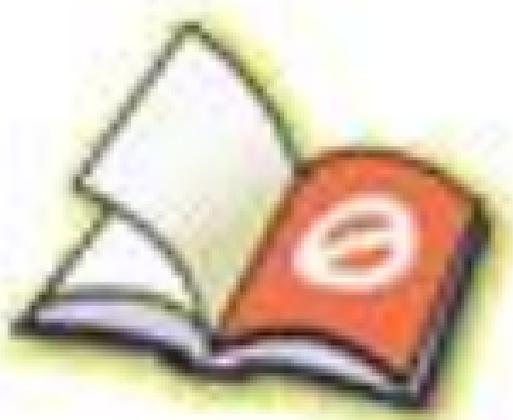
#### REMARQUES :

- (i) Les configurations électroniques que nous avons analysées caractérisent le niveau fondamental des divers atomes à l'approximation du champ central. Les niveaux excités les plus bas de l'hamiltonien  $H_0$  sont obtenus lorsque l'un des électrons passe à un niveau individuel d'énergie supérieure à celle de la dernière couche occupée dans l'état fondamental. Nous verrons par exemple dans le complément B<sub>XIV</sub> que la première configuration excitée de l'atome d'hélium est :





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

D'autre part, si  $P_{21}^{(0)}$  est l'opérateur de permutation dans l'espace des états des variables orbitales, on a :

$$P_{21} = P_{21}^{(0)} \otimes P_{21}^{(S)} \quad (18)$$

En utilisant (17) et (18), on peut finalement mettre (15) sous la forme :

$$\begin{aligned} & |n, l; n', l'; L, M_L; S, M_S\rangle \\ &= c \{ [1 - (-1)^{S+1} P_{21}^{(0)}] |1 : n, l; 2 : n', l'; L, M_L\rangle \} \otimes |S, M_S\rangle \end{aligned} \quad (19)$$

β. *Contraintes imposées par le postulat de symétrisation*

Nous avons vu plus haut que la dimension de  $\mathcal{E}(n, l; n', l')$  n'est pas toujours égale à  $4(2l+1)(2l'+1)$ , c'est-à-dire à la dimension de  $\mathcal{E}_{n,l}(1) \otimes \mathcal{E}_{n',l'}(2)$ . Certains kets de  $\mathcal{E}_{n,l}(1) \otimes \mathcal{E}_{n',l'}(2)$  peuvent donc avoir une projection nulle sur  $\mathcal{E}(n, l; n', l')$ . Il est intéressant d'étudier les conséquences sur la base (14) de cette contrainte imposée par le postulat de symétrisation.

Supposons tout d'abord que les deux électrons n'occupent pas la même couche. Il est facile alors de voir que la partie orbitale de (19) est une somme ou une différence de deux kets orthogonaux, et n'est par suite jamais nulle\*. Comme il en est de même de  $|S, M_S\rangle$ , on en déduit que toutes les valeurs possibles de  $L$  et  $S$  [cf. formule (13)] sont permises. Par exemple, pour la configuration  $1s, 2s$ , on peut avoir  $S = 0, L = 0$  et  $S = 1, L = 0$ ; pour la configuration  $1s, 2p$ , on peut avoir  $S = 0, L = 1$  et  $S = 1, L = 1$ , etc...

Si l'on suppose maintenant que les deux électrons occupent la même couche, on a  $n = n'$  et  $l = l'$ , et certains kets (19) peuvent être nuls. En effet, écrivons  $|1 : n, l; 2 : n', l'; L, M_L\rangle$  sous la forme :

$$\begin{aligned} & |1 : n, l; 2 : n', l'; L, M_L\rangle \\ &= \sum_m \sum_{m'} \langle l, l'; m, m' | L, M_L\rangle |1 : n, l, m; 2 : n', l', m'\rangle \end{aligned} \quad (20)$$

D'après la relation (25) du complément B<sub>x</sub> :

$$\langle l, l; m, m' | L, M_L\rangle = (-1)^L \langle l, l; m', m | L, M_L\rangle \quad (21)$$

En utilisant (20), on obtient alors :

$$P_{21}^{(0)} |1 : n, l; 2 : n, l; L, M_L\rangle = (-1)^L |1 : n, l; 2 : n, l; L, M_L\rangle \quad (22)$$

Reportons ce résultat dans (19); nous obtenons\*\* :

$$|n, l; n, l; L, M_L; S, M_S\rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } L + S \text{ impair} \\ |1 : n, l; 2 : n, l; L, M_L\rangle \otimes |S, M_S\rangle & \text{si } L + S \text{ pair} \end{cases} \quad (23)$$

Donc  $L$  et  $S$  ne peuvent être quelconques :  $L + S$  doit être pair. En particulier, pour la configuration  $1s^2$ , on a forcément  $L = 0$ , de sorte que  $S = 1$  est exclu. On retrouve ainsi un résultat déjà établi plus haut.

\* La constante de normalisation  $c$  est alors égale à  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ .

\*\* La constante de normalisation  $c$  est alors égale à  $1/2$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

dégénéré, le second 3 fois. On peut montrer comme plus haut que le terme  ${}^3P$  a une énergie inférieure à celle du terme  ${}^1P$ , la différence entre les deux énergies étant proportionnelle à une intégrale d'échange analogue à celle qui a été écrite en (35). On procéderait de même pour toutes les autres configurations du type  $1s, n'l'$ .

- (ii) Nous avons traité  $W$  comme une perturbation de  $H_0$ ; pour que cette manière de faire soit cohérente, il faut que les déplacements d'énergie associés à  $W$  [par exemple l'intégrale d'échange écrite en (35)] soient petits devant les différences d'énergie entre configurations. Or ce n'est pas le cas; pour les configurations  $1s, 2s$  et  $1s, 2p$  par exemple, alors que l'écart d'énergie  $\Delta E({}^1S - {}^3S)$  dans la configuration  $1s, 2s$  est de l'ordre de 0,8 eV, la distance minimale entre niveaux est  $\Delta E[(1s, 2p){}^3P - (1s, 2s){}^1S] \simeq 0,35$  eV. On pourrait donc penser a priori que le traitement de  $W$  comme une perturbation de  $H_0$  n'est pas valable.

L'approche que nous avons donnée est cependant correcte. Ceci est dû au fait que, pour toutes les configurations du type  $1s, n'l'$ , on a  $L = l'$ . Donc  $W$ , qui commute avec  $L$  d'après (10), a des éléments de matrice nuls entre les états de la configuration  $1s, 2s$  et ceux de la configuration  $1s, 2p$ , qui correspondent à des valeurs de  $L$  différentes;  $W$  ne couple une configuration  $1s, n'l'$  qu'à des configurations d'énergies nettement supérieures, du type  $1s, n''l''$  avec  $l'' = l'$  (seules les valeurs de  $n$  sont différentes) ou du type  $nl, n''l''$ , avec  $n$  et  $n''$  différents de 1 (les moments cinétiques  $l$  et  $l''$  pouvant être composés pour donner  $l'$ ).

### 3. Niveaux de structure fine ; multiplets

Jusqu'ici, nous n'avons tenu compte dans l'hamiltonien que des interactions dont l'origine est purement électrostatique; nous avons négligé tous les effets d'origine relativiste et magnétique. En réalité, de tels effets existent, et nous les avons déjà étudiés dans le cas de l'atome d'hydrogène (*cf.* chap. XII, § B-1), où ils proviennent de la variation de la masse de l'électron avec la vitesse, du couplage spin-orbite du type  $L \cdot S$ , du terme de Darwin. Pour l'hélium, la situation est plus compliquée du fait de la présence simultanée de deux électrons : par exemple, il existe dans l'hamiltonien un terme de couplage magnétique spin-spin (*cf.* complément B<sub>XI</sub>) agissant à la fois dans l'espace des états de spin et l'espace des états orbitaux des deux électrons\*. Toutefois, une grande simplification provient de ce que les différences d'énergie associées à ces couplages d'origine relativiste et magnétique sont faibles devant celles qui existent entre deux termes spectraux différents. Ceci permet de traiter l'hamiltonien correspondant (hamiltonien de structure fine) comme une perturbation.

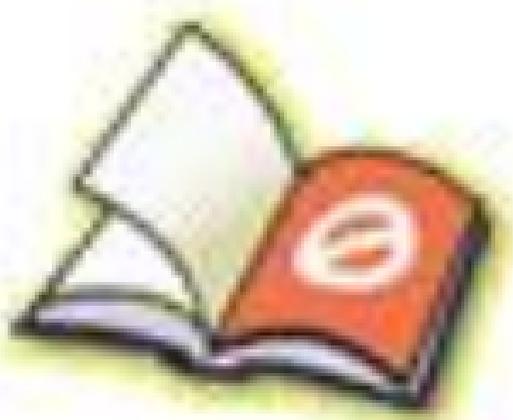
L'étude détaillée de la structure fine des niveaux de l'hélium sort du cadre de ce complément. Nous allons nous contenter ici de dégager les symétries du problème et d'indiquer comment on peut distinguer entre eux les différents niveaux d'énergie. Nous utiliserons le fait que l'hamiltonien de structure fine  $H_{SF}$  est invariant lorsqu'on effectue une même rotation simultanément sur toutes les variables orbitales et de spin des électrons; ceci entraîne (*cf.* complément B<sub>VI</sub>, § 6) que, si  $\mathbf{J}$  désigne le moment cinétique total des électrons :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (40)$$

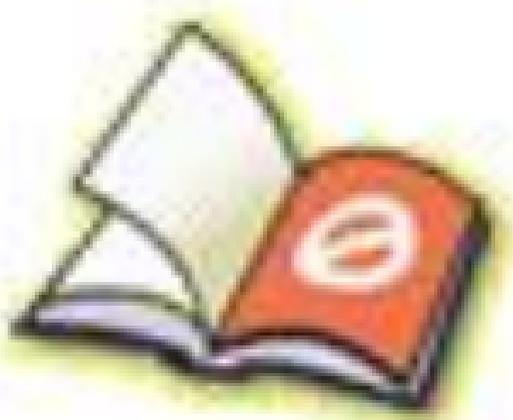
on a :

$$[H_{SF}, \mathbf{J}] = \mathbf{0} \quad (41)$$

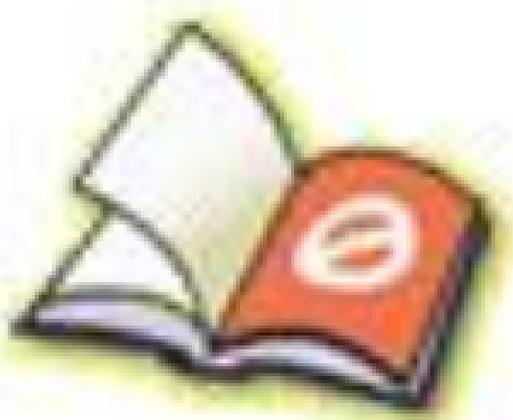
\* Voir par exemple Sobel'man (11.12), § 19-6, pour une expression détaillée de l'hamiltonien de structure fine.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}^2 \quad (3)$$

avec :

$$\begin{aligned} (\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z})_x &= n_x \frac{\pi}{L} \\ (\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z})_y &= n_y \frac{\pi}{L} \\ (\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z})_z &= n_z \frac{\pi}{L} \end{aligned} \quad (4)$$

D'après (1), à chaque fonction  $\varphi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r})$  correspond un vecteur  $\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}$ ; inversement, à chacun de ces vecteurs correspond une fonction  $\varphi_{n_x, n_y, n_z}$  et une seule. Le nombre d'états  $n(E)$  s'obtient donc en multipliant par 2 le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}$  ayant un module inférieur à  $\sqrt{2m_e E/\hbar^2}$  (le facteur 2 provient bien sûr de l'existence du spin de l'électron). Les extrémités des vecteurs  $\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}$  divisent l'espace des  $\mathbf{k}$  en cubes élémentaires de côté  $\pi/L$  (voir la figure 1, où l'on a pris pour simplifier un espace à deux dimensions au lieu de trois). Chacune de ces extrémités

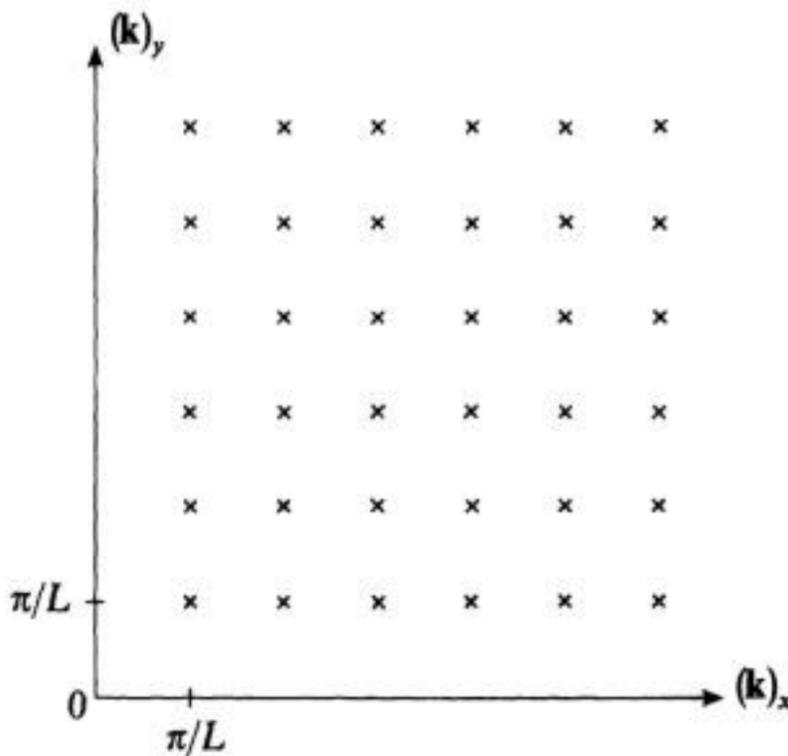


FIGURE 1  
Extrémités des vecteurs  $\mathbf{k}_{n_x, n_y}$  caractérisant les fonctions d'onde stationnaires dans un puits carré infini à deux dimensions.

est commune à huit cubes voisins, et chaque cube a huit sommets; par conséquent, si les cubes élémentaires sont suffisamment petits (c'est-à-dire si  $L$  est suffisamment grand), on peut considérer qu'on a un vecteur  $\mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}$  par élément de volume  $(\pi/L)^3$  de l'espace des  $\mathbf{k}$ .

La valeur  $E$  de l'énergie que nous avons choisie définit, dans l'espace des  $\mathbf{k}$ , une sphère centrée à l'origine et de rayon  $\sqrt{2m_e E/\hbar^2}$ . Seul un huitième du volume de cette sphère intervient, puisque les composantes de  $\mathbf{k}$  sont positives [cf. (1-b) et (4)]; si on le divise par le volume élémentaire  $(\pi/L)^3$  associé à chaque état stationnaire, et si l'on tient compte du facteur 2 dû au spin, on obtient :



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \quad (18)$$

et  $\mathbf{S}$  l'opérateur de spin d'un électron. Nous allons pour simplifier faire comme si (17) était le seul terme supplémentaire dans l'hamiltonien (le comportement des fonctions d'onde spatiales a été étudié en détail dans le complément E<sub>VI</sub>). Dans ces conditions, les états stationnaires restent les mêmes qu'en l'absence de champ magnétique, l'énergie correspondante étant augmentée ou diminuée de  $\mu_B B$  suivant l'état de spin. Les densités d'états  $\rho_+(E)$  et  $\rho_-(E)$  correspondant respectivement aux états de spin  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  s'obtiennent donc très simplement à partir de la densité  $\rho(E)$  calculée au § 1-a :

$$\rho_{\pm}(E) = \frac{1}{2} \rho(E \pm \mu_B B) \quad (19)$$

On aboutit ainsi, au zéro absolu, à la situation schématisée sur la figure 4.

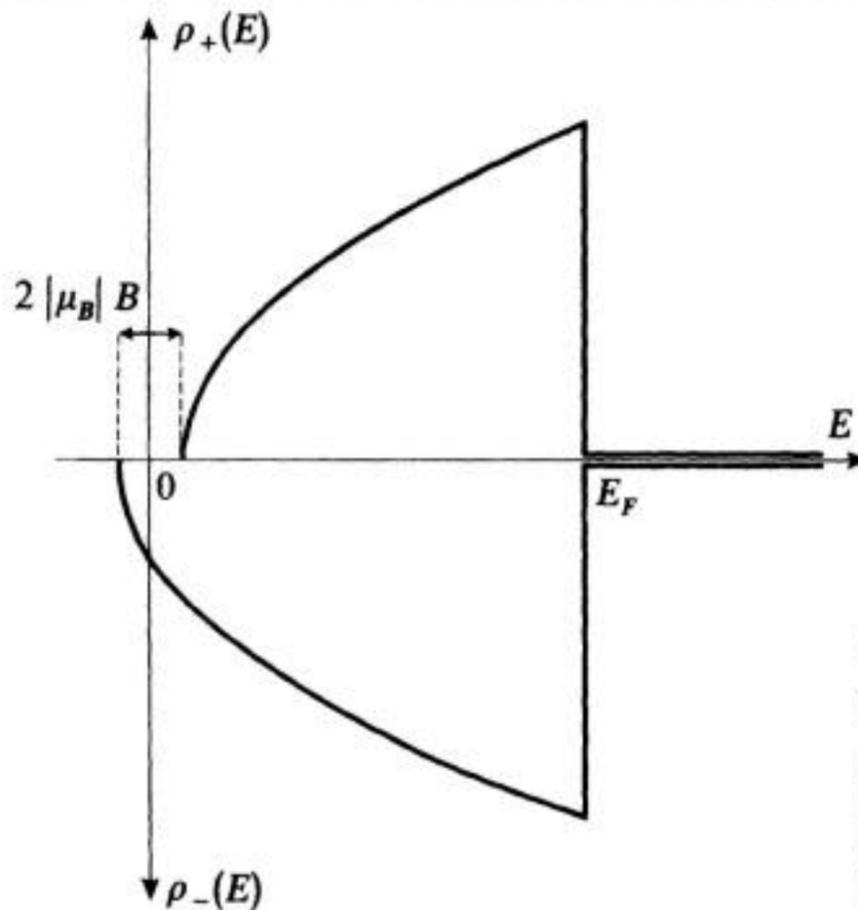


FIGURE 4

Densités d'états  $\rho_+(E)$  et  $\rho_-(E)$  correspondant aux états de spin  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  respectivement ( $\mu_B$  est négatif). Au zéro absolu, seuls les états dont l'énergie est inférieure à  $E_F$  sont occupés.

Comme l'énergie magnétique  $|\mu_B|B$  est très petite devant  $E_F$ , la différence entre le nombre d'électrons dont le spin est antiparallèle au champ magnétique et le nombre de ceux dont le spin est parallèle à  $\mathbf{B}$  est pratiquement, au zéro absolu :

$$N_- - N_+ \simeq \frac{1}{2} \rho(E_F) 2 |\mu_B| B \quad (20)$$

Le moment magnétique  $M$  par unité de volume s'écrit donc :

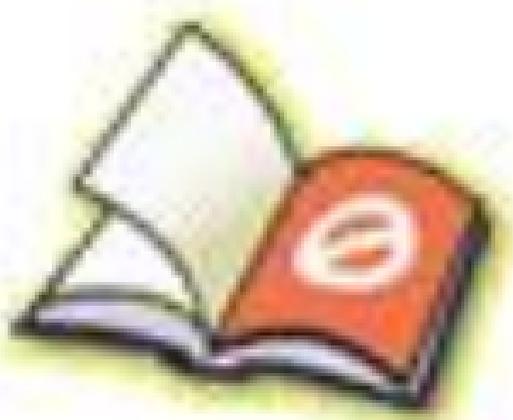
$$\begin{aligned} M &= |\mu_B| \frac{1}{L^3} (N_- - N_+) \\ &= \mu_B^2 B \frac{1}{L^3} \rho(E_F) \end{aligned} \quad (21)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Supposons d'abord (fig. 5-a) que  $E_F$  tombe au milieu d'une bande permise; le niveau de Fermi  $\mu$  coïncide alors avec  $E_F$  [cf. remarque (i) du §1-b- $\alpha$ ]. Les électrons d'énergie voisine de  $E_F$  peuvent dans ce cas être facilement accélérés puisque les états d'énergie légèrement supérieure sont vides et accessibles. Par suite, *un solide pour lequel le niveau de Fermi tombe au milieu d'une bande permise est conducteur* et l'on comprend que les électrons d'énergies les plus élevées se comportent approximativement comme des particules libres.

Considérons au contraire un solide pour lequel l'état fondamental est constitué de bandes permises entièrement occupées (fig. 5-b) :  $E_F$  coïncide alors avec le sommet d'une bande permise et le niveau de Fermi  $\mu$  tombe dans la bande interdite adjacente [cf. remarque (i) du § 1-b- $\alpha$ ]. Dans ce cas, aucun électron ne peut être accéléré car les états d'énergie immédiatement supérieure à la sienne lui sont interdits. Donc, *un solide pour lequel le niveau de Fermi tombe dans une bande interdite est un isolant*. On conçoit qu'un isolant soit d'autant meilleur que l'intervalle  $\Delta E$  entre la dernière bande occupée et la première bande permise vide est plus grand; nous reviendrons plus loin sur ce point.

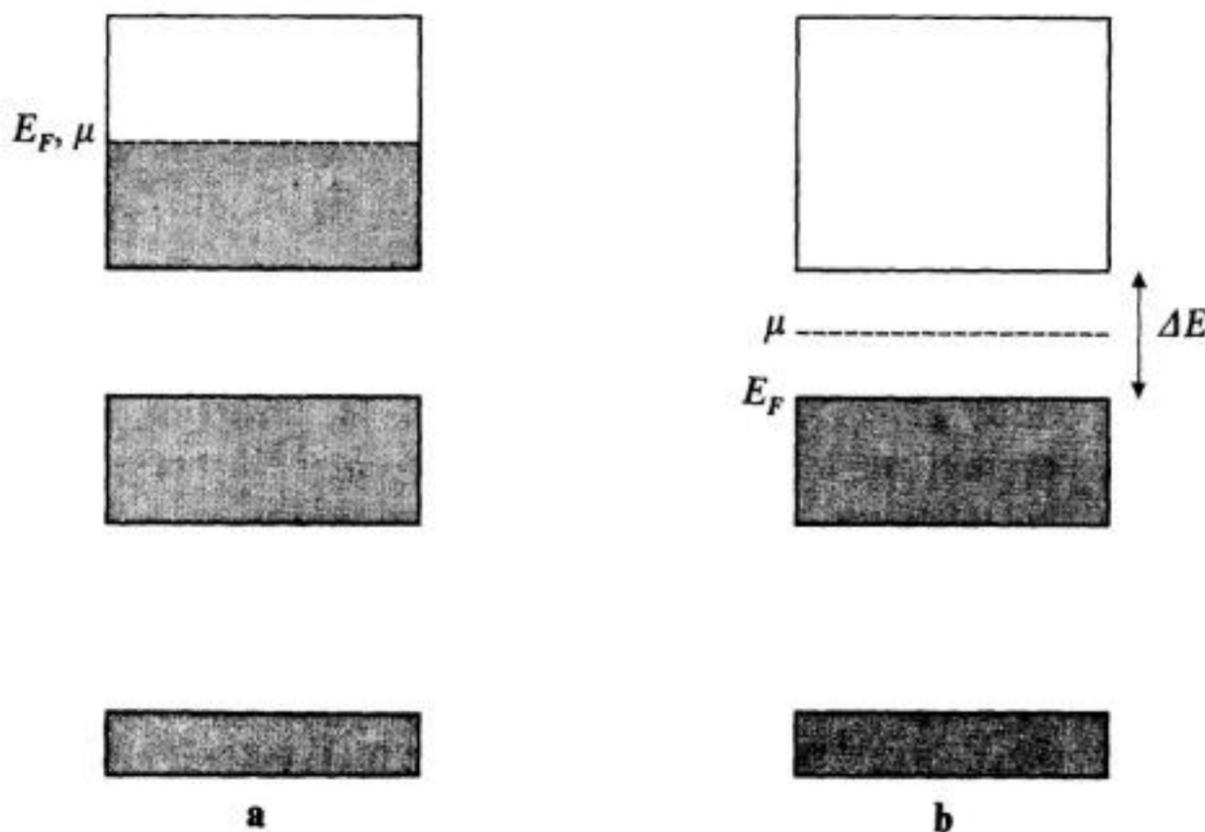


FIGURE 5

Schéma montrant les niveaux individuels occupés par les électrons au zéro absolu (parties en gris);  $E_F$  est l'énergie individuelle la plus élevée.

Dans un conducteur (fig. a),  $E_F$  (qui coïncide alors avec le niveau de Fermi  $\mu$ ) tombe à l'intérieur d'une bande permise, appelée « bande de conduction »; les électrons d'énergie voisine de  $E_F$  peuvent alors être facilement accélérés, car les états d'énergie légèrement supérieure leur sont accessibles.

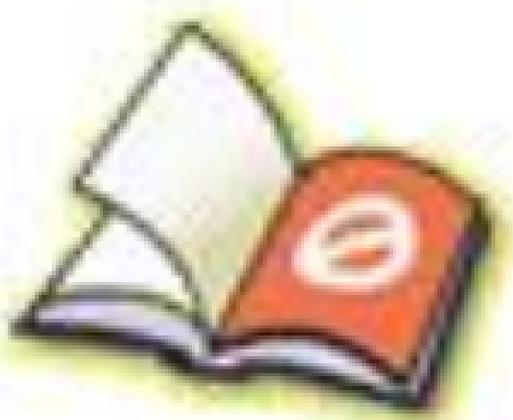
Dans un isolant (fig. b),  $E_F$  coïncide avec le sommet d'une bande permise appelée « bande de valence » (le niveau de Fermi  $\mu$  est alors situé dans la bande interdite adjacente); les électrons ne peuvent être excités qu'en franchissant la bande interdite, ce qui exige une énergie au moins égale à la largeur  $\Delta E$  de cette bande.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Complément D<sub>XIV</sub>

## EXERCICES

1. Soit  $h_0$  l'hamiltonien d'une particule; on suppose que l'opérateur  $h_0$  n'agit que sur les variables orbitales, et possède trois niveaux équidistants d'énergies  $0, \hbar\omega_0, 2\hbar\omega_0$  (où  $\omega_0$  est une constante réelle et positive), non-dégénérés dans l'espace des états orbitaux  $\mathcal{E}_r$  (dans l'espace des états total, la dégénérescence de chacun de ces niveaux est égale à  $2s + 1$ ,  $s$  étant le spin de la particule). Du point de vue des variables orbitales, on s'intéresse uniquement au sous-espace de  $\mathcal{E}_r$  engendré par les trois états propres correspondants de  $h_0$ .

a. On considère un système de trois électrons indépendants dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H = h_0(1) + h_0(2) + h_0(3)$$

Trouver les niveaux d'énergie de  $H$  et leur degré de dégénérescence.

b. Même question pour un système de trois bosons identiques de spin 0.

2. On considère un système de deux bosons identiques de spin  $s = 1$  plongés dans le même potentiel central  $V(r)$ . Quels sont les termes spectraux (cf. complément B<sub>XIV</sub>, § 2-b) correspondant aux configurations  $1s^2, 1s2p, 2p^2$  ?

3. On considère l'espace des états d'un électron, sous-tendu par les deux vecteurs  $|\varphi_{p_x}\rangle$  et  $|\varphi_{p_y}\rangle$  représentant deux orbitales atomiques  $p_x$  et  $p_y$ , de fonctions d'onde  $\varphi_{p_x}(\mathbf{r})$  et  $\varphi_{p_y}(\mathbf{r})$  (cf. complément E<sub>VII</sub>, § 2-b) :

$$\varphi_{p_x}(\mathbf{r}) = x f(r) = \sin \theta \cos \varphi r f(r)$$

$$\varphi_{p_y}(\mathbf{r}) = y f(r) = \sin \theta \sin \varphi r f(r)$$

a. Écrire, en fonction de  $|\varphi_{p_x}\rangle$  et  $|\varphi_{p_y}\rangle$ , l'état  $|\varphi_{p_\alpha}\rangle$  qui représente l'orbitale  $p_\alpha$  pointant dans la direction du plan  $xOy$  qui fait un angle  $\alpha$  avec  $Ox$ .

b. On considère deux électrons dont les spins sont tous deux dans l'état  $|+\rangle$ , état propre de  $S_z$  de valeur propre  $+\hbar/2$ .

Écrire le vecteur d'état normé  $|\psi\rangle$  qui représente le système des deux électrons, l'un étant dans l'état  $|\varphi_{p_x}\rangle$ , l'autre dans l'état  $|\varphi_{p_y}\rangle$ .

c. Même question, l'un des électrons étant dans l'état  $|\varphi_{p_\alpha}\rangle$ , l'autre dans l'état  $|\varphi_{p_\beta}\rangle$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant deux angles quelconques. Montrer que le vecteur d'état  $|\psi\rangle$  obtenu est le même.

d. Le système est dans l'état  $|\psi\rangle$  de la question b. Calculer la densité de probabilité  $\mathcal{P}(r, \theta, \varphi; r', \theta', \varphi')$  de trouver un électron en  $(r, \theta, \varphi)$ , l'autre en  $(r', \theta', \varphi')$ . Montrer que la densité électronique  $\rho(r, \theta, \varphi)$  [densité de probabilité de trouver un électron quelconque en  $(r, \theta, \varphi)$ ] a la symétrie de révolution autour de l'axe  $Oz$ . Déterminer la densité de probabilité pour que  $\varphi - \varphi' = \varphi_0$ , où  $\varphi_0$  est donné; étudier la variation de cette densité de probabilité avec  $\varphi_0$ .



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

dont les  $k$  premiers vecteurs constituent une base de  $\mathcal{E}_m^S$ . Montrer que les kets  $S | \varphi_m^n \rangle$ , où  $k + 1 \leq n \leq p$ , doivent être des combinaisons linéaires des  $k$  premiers vecteurs de cette base; en déduire, en effectuant leur produit scalaire par les bras  $\langle \varphi_m^1 |$ ,  $\langle \varphi_m^2 |$ , ...,  $\langle \varphi_m^k |$ , que ces kets  $S | \varphi_m^n \rangle$  (avec  $n \geq k + 1$ ) sont nécessairement nuls.

c. Montrer à partir des résultats précédents que le caractère symétrique de  $|\psi\rangle$  entraîne :

$$\sum_{n=1}^p |\langle \varphi_m^n | \psi \rangle|^2 = \sum_{n=1}^k |\langle \varphi_m^n | \psi \rangle|^2$$

c'est-à-dire :

$$\langle \psi | P_m^S | \psi \rangle = \langle \psi | P_m | \psi \rangle$$

où  $P_m^S$  et  $P_m$  désignent respectivement les projecteurs sur  $\mathcal{E}_m^S$  et  $\mathcal{E}_m$ .

*Conclusion* : Les probabilités des résultats de mesure peuvent être calculées à partir de la projection du ket  $|\psi\rangle$  (appartenant à  $\mathcal{E}_S$ ) sur un sous-espace propre  $\mathcal{E}_m$  dont les kets n'appartiennent pas tous à  $\mathcal{E}_S$ , mais où toutes les particules jouent un rôle équivalent.

## 9. Densité simple et densité double dans un gaz d'électrons libres au zéro absolu

I.

a. On considère un système de  $N$  particules 1, 2, ...,  $i$ , ...,  $N$  de même spin  $s$ . On suppose tout d'abord qu'elles ne sont pas identiques. Dans l'espace des états  $\mathcal{E}(i)$  de la particule ( $i$ ), le ket  $|i : \mathbf{r}_0, m\rangle$  représente un état où la particule ( $i$ ) est localisée au point  $\mathbf{r}_0$  dans l'état de spin  $|m\rangle$  ( $m\hbar$  : valeur propre de  $S_z$ ).

On considère l'opérateur :

$$F_m(\mathbf{r}_0) = \sum_{i=1}^N \left\{ |i : \mathbf{r}_0, m\rangle \langle i : \mathbf{r}_0, m| \otimes \prod_{j \neq i} I(j) \right\}$$

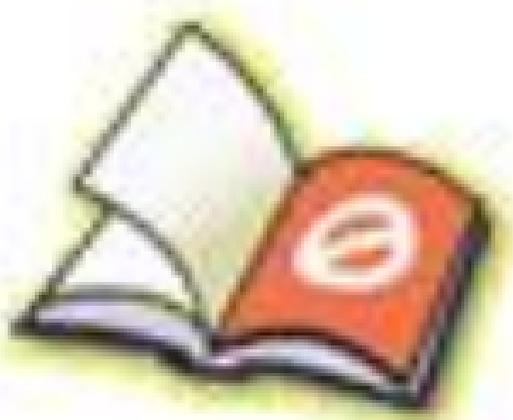
où  $I(j)$  est l'opérateur identité dans l'espace  $\mathcal{E}(j)$ .

Soit  $|\psi\rangle$  l'état du système des  $N$  particules. Montrer que  $\langle \psi | F_m(\mathbf{r}_0) | \psi \rangle d\tau$  représente la probabilité de trouver l'une quelconque des particules dans l'élément de volume infinitésimal  $d\tau$  centré en  $\mathbf{r}_0$ , la composante de son spin valant  $m\hbar$ .

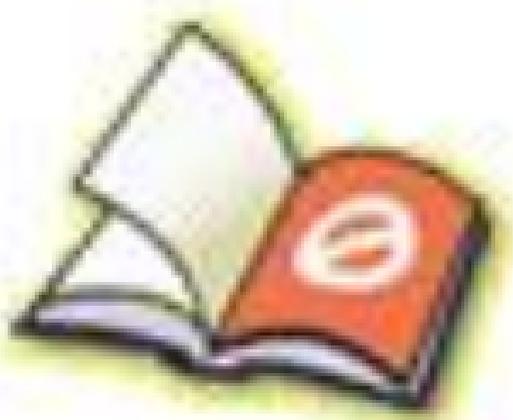
b. On considère l'opérateur :

$$G_{mm'}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \left\{ |i : \mathbf{r}_0, m; j : \mathbf{r}'_0, m'\rangle \langle i : \mathbf{r}_0, m; j : \mathbf{r}'_0, m'| \otimes \prod_{k \neq i, j} I(k) \right\}$$

Quelle est la signification physique de la quantité  $\langle \psi | G_{mm'}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0) | \psi \rangle d\tau d\tau'$ , où  $d\tau$  et  $d\tau'$  sont des volumes infinitésimaux ?



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## Appendice I

### SÉRIES DE FOURIER ET TRANSFORMATION DE FOURIER

1. Séries de Fourier
  - a. Fonctions périodiques
  - b. Développement d'une fonction périodique en série de Fourier
  - c. Égalité de Bessel-Parseval
2. Transformation de Fourier
  - a. Définitions
  - b. Propriétés simples
  - c. Formule de Parseval-Plancherel
  - d. Exemples
  - e. Transformation de Fourier dans l'espace à trois dimensions.

Cet appendice est destiné à rappeler un certain nombre de définitions, de formules et de propriétés utiles en mécanique quantique. Il n'est pas question d'entrer ici dans le détail des raisonnements, ni de donner une démonstration rigoureuse des théorèmes mathématiques.

#### 1. Séries de Fourier

##### a. FONCTIONS PÉRIODIQUES

Une fonction  $f(x)$  d'une variable est dite *périodique* s'il existe un nombre réel non-nul  $L$  tel que pour tout  $x$  :

$$f(x + L) = f(x) \quad (1)$$

$L$  est appelé *période* de la fonction  $f(x)$ .

Si  $f(x)$  est périodique de période  $L$ , elle admet également pour périodes tous les nombres  $nL$ , où  $n$  est un entier positif ou négatif. On définit la *période fondamentale*  $L_0$  d'une telle fonction comme sa plus petite période positive (on utilise souvent en physique le terme « période » pour désigner en fait la période fondamentale d'une fonction).

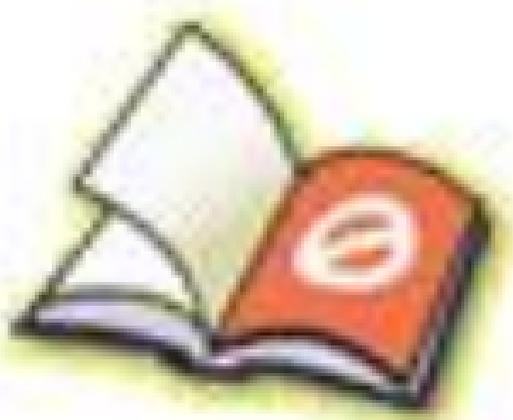
##### REMARQUE :

A partir d'une fonction  $f(x)$  définie seulement sur un intervalle fini  $[a, b]$  de l'axe réel, on peut construire une fonction  $f_p(x)$ , égale à  $f(x)$  sur  $[a, b]$  et périodique de période  $(b - a)$ ;  $f_p(x)$  est continue si  $f(x)$  l'est et si :

$$f(b) = f(a) \quad (2)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Dans cet appendice, nous utiliserons la définition (28) de la transformée de Fourier, comme on le fait couramment en mécanique quantique, au lieu de la définition habituelle (26). Pour revenir à cette dernière, il suffit d'ailleurs de remplacer dans toutes les formules qui vont suivre  $\hbar$  par 1 et  $p$  par  $k$ .

### b. PROPRIÉTÉS SIMPLES

Nous symboliserons les formules (28) et (29) par la notation condensée :

$$\bar{\psi}(p) = \mathcal{F}[\psi(x)] \quad (32-a)$$

$$\psi(x) = \mathcal{F}^{-1}[\bar{\psi}(p)] \quad (32-b)$$

On démontre facilement les propriétés suivantes :

$$(i) \quad \bar{\psi}(p) = \mathcal{F}[\psi(x)] \implies \bar{\psi}(p - p_0) = \mathcal{F}[e^{ip_0x/\hbar} \psi(x)] \quad (33)$$

$$e^{-ipx_0/\hbar} \bar{\psi}(p) = \mathcal{F}[\psi(x - x_0)]$$

Ceci découle directement de la définition (28).

$$(ii) \quad \bar{\psi}(p) = \mathcal{F}[\psi(x)] \implies \mathcal{F}[\psi(cx)] = \frac{1}{|c|} \bar{\psi}\left(\frac{p}{c}\right) \quad (34)$$

Il suffit pour le voir d'effectuer le changement de variable d'intégration :

$$u = cx \quad (35)$$

En particulier :

$$\mathcal{F}[\psi(-x)] = \bar{\psi}(-p) \quad (36)$$

Si donc la fonction  $\psi(x)$  est de parité déterminée, sa transformée de Fourier a la même parité.

$$(iii) \quad \psi(x) \text{ réelle} \iff [\bar{\psi}(p)]^* = \bar{\psi}(-p) \quad (37-a)$$

$$\psi(x) \text{ imaginaire pure} \iff [\bar{\psi}(p)]^* = -\bar{\psi}(-p) \quad (37-b)$$

Les mêmes relations sont valables si l'on intervertit les fonctions  $\psi$  et  $\bar{\psi}$ .

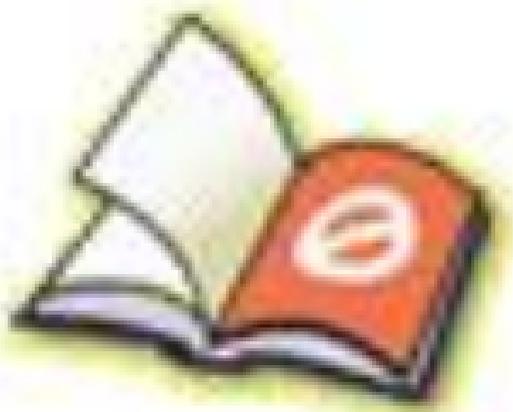
(iv) Si  $f^{(n)}$  désigne la dérivée  $n$ ème de la fonction  $f$ , des dérivations successives sous le signe somme donnent à partir de (28) et (29) :

$$\mathcal{F}[\psi^{(n)}(x)] = \left(\frac{ip}{\hbar}\right)^n \bar{\psi}(p) \quad (38-a)$$

$$\bar{\psi}^{(n)}(p) = \mathcal{F}\left[\left(-\frac{ix}{\hbar}\right)^n \psi(x)\right] \quad (38-b)$$

(v) Le *produit de convolution* de deux fonctions  $\psi_1(x)$  et  $\psi_2(x)$  est par définition la fonction  $\psi(x)$  égale à :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \psi_1(y) \psi_2(x - y) \quad (39)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## Appendice II

LA « FONCTION »  $\delta$  DE DIRAC

1. Introduction ; principales propriétés
  - a. Introduction de la « fonction »  $\delta$
  - b. Fonctions tendant vers  $\delta$
  - c. Propriétés de  $\delta$
2. La « fonction »  $\delta$  et la transformation de Fourier
  - a. Transformée de Fourier de  $\delta$
  - b. Applications
3. Primitive et dérivées de la « fonction »  $\delta$ 
  - a.  $\delta$  est la dérivée de la « fonction-saut »
  - b. Dérivées de  $\delta$
4. La « fonction »  $\delta$  dans l'espace à trois dimensions.

La « fonction »  $\delta$  est en réalité une distribution. Nous allons la considérer ici du point de vue de la physique et la traiter comme une fonction ordinaire ; cette approche, bien que non-rigoureuse mathématiquement, est suffisante pour les applications à la mécanique quantique.

## 1. Introduction ; principales propriétés

a. INTRODUCTION DE LA « FONCTION »  $\delta$ 

Considérons la fonction  $\delta^{(\varepsilon)}(x)$  donnée par (cf. fig. 1) :

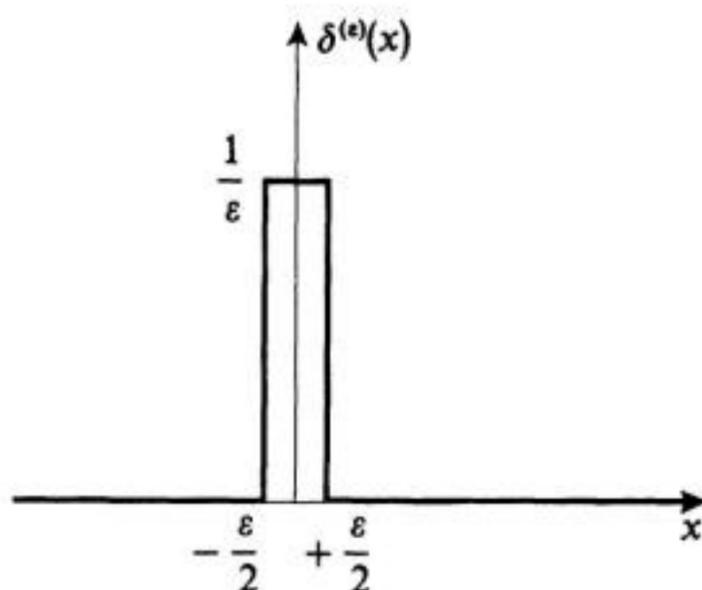
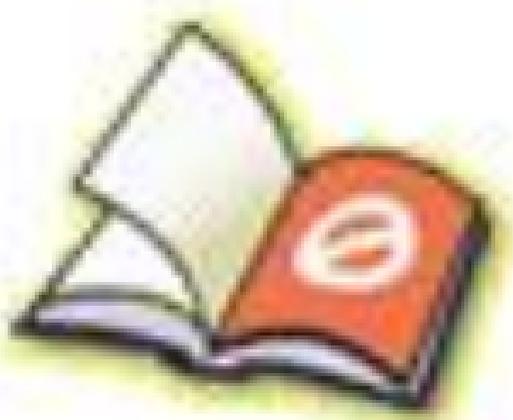


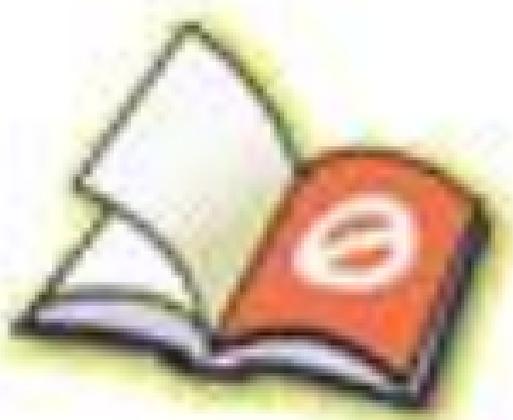
FIGURE 1

Fonction  $\delta^{(\varepsilon)}(x)$  : créneau de largeur  $\varepsilon$ , de hauteur  $1/\varepsilon$ , centré en  $x = 0$ .

$$\begin{aligned} \delta^{(\varepsilon)}(x) &= \frac{1}{\varepsilon} \quad \text{pour} \quad -\frac{\varepsilon}{2} < x < \frac{\varepsilon}{2} \\ &= 0 \quad \text{pour} \quad |x| > \frac{\varepsilon}{2} \end{aligned} \tag{1}$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

$$(iv) \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x - y) \delta(x - z) = \delta(y - z) \quad (28)$$

L'égalité (28) peut se comprendre en partant de fonctions  $\delta^{(\epsilon)}(x)$  du type de celles représentées sur la figure 1. L'intégrale :

$$F^{(\epsilon)}(y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta^{(\epsilon)}(x - y) \delta^{(\epsilon)}(x - z) \quad (29)$$

est nulle tant que  $|y - z| \geq \epsilon$ , c'est-à-dire tant que les deux créneaux ne se recouvrent pas (fig. 2).

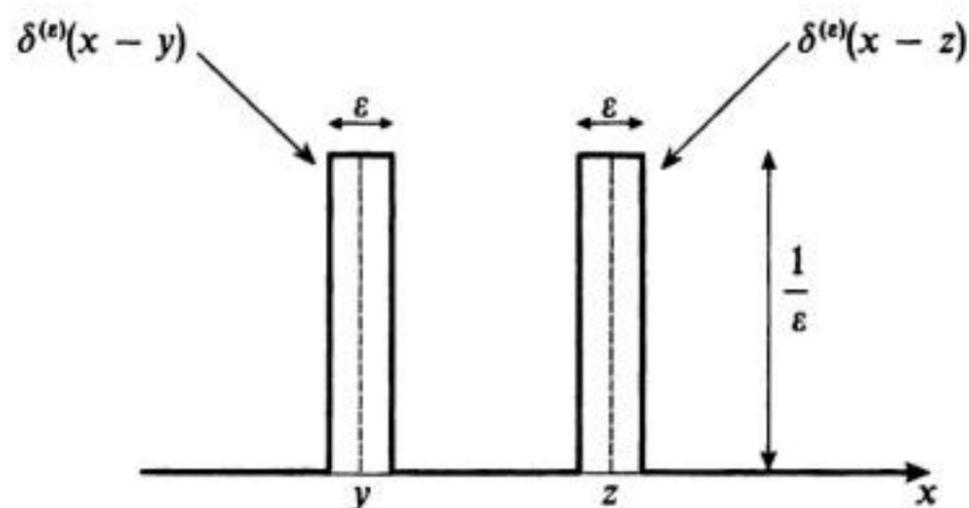


FIGURE 2

Fonctions  $\delta^{(\epsilon)}(x - y)$  et  $\delta^{(\epsilon)}(x - z)$  : deux créneaux de largeur  $\epsilon$ , de hauteur  $1/\epsilon$ , centrés respectivement en  $x = y$  et  $x = z$ .

La valeur maximale de l'intégrale, obtenue pour  $y = z$ , vaut  $1/\epsilon$ . Entre cette valeur maximale et 0, la variation de  $F^{(\epsilon)}(y, z)$  avec  $y - z$  est linéaire (fig. 3). On voit alors immédiatement que  $F^{(\epsilon)}(y, z)$  tend vers  $\delta(y - z)$  quand  $\epsilon \rightarrow 0$ .

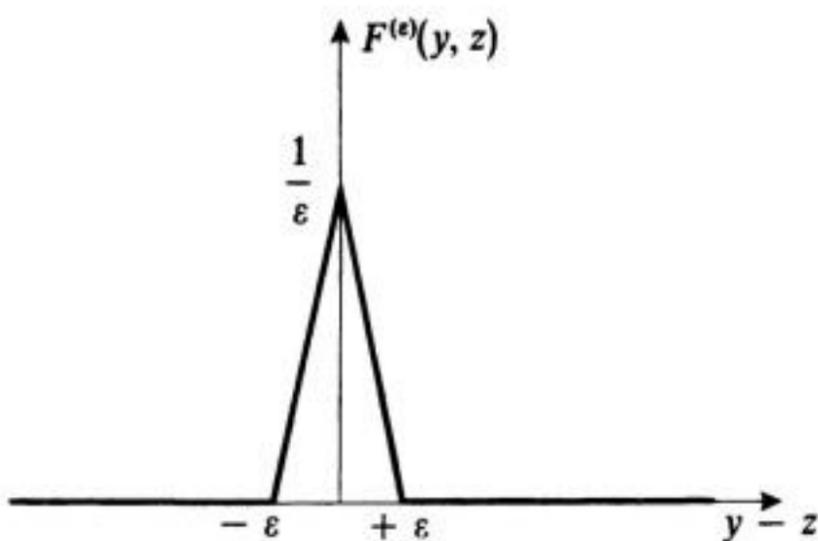


FIGURE 3

Variations en fonction de  $y - z$  du produit scalaire  $F^{(\epsilon)}(y, z)$  des deux fonctions créneaux représentées sur la figure 2 : ce produit scalaire est nul quand les deux créneaux ne se recouvrent pas ( $|y - z| \geq \epsilon$ ), maximal lorsqu'ils coïncident.  $F^{(\epsilon)}(y, z)$  tend vers  $\delta(y - z)$  quand  $\epsilon \rightarrow 0$ .

REMARQUE :

Une somme de fonctions  $\delta$  régulièrement espacées :

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(x - qL) \quad (30)$$

peut être considérée comme une « fonction » périodique de période  $L$ . En lui



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

et plus généralement :

$$\int d^3r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}_0) \quad (58)$$

On peut décomposer  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$  en un produit de trois fonctions à une dimension :

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0) \quad (59)$$

ou, si l'on utilise les coordonnées polaires :

$$\begin{aligned} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \delta(r - r_0) \delta(\theta - \theta_0) \delta(\varphi - \varphi_0) \\ &= \frac{1}{r^2} \delta(r - r_0) \delta(\cos \theta - \cos \theta_0) \delta(\varphi - \varphi_0) \end{aligned} \quad (60)$$

Les propriétés énoncées ci-dessus pour  $\delta(x)$  se généralisent aisément à  $\delta(\mathbf{r})$ . Signalons de plus la relation importante :

$$\Delta\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi \delta(\mathbf{r}) \quad (61)$$

où  $\Delta$  est l'opérateur laplacien.

La formule (61) se comprend facilement si l'on note que, en électrostatique, une charge électrique ponctuelle  $q$  placée à l'origine peut être décrite par une densité volumique  $\rho(\mathbf{r})$  égale à :

$$\rho(\mathbf{r}) = q \delta(\mathbf{r}) \quad (62)$$

On sait en effet que le potentiel électrostatique produit par cette charge a pour expression :

$$U(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (63)$$

La relation (61) est alors simplement l'équation de Poisson dans ce cas particulier :

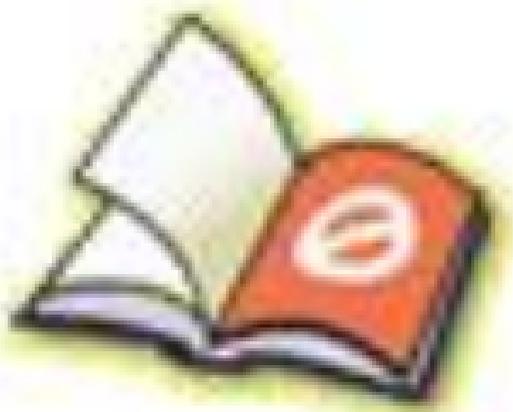
$$\Delta U(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}) \quad (64)$$

Pour démontrer (61) de façon rigoureuse, il faut faire appel à la théorie mathématique des distributions. Nous nous contenterons ici d'une « démonstration » élémentaire.

Remarquons tout d'abord que le laplacien de  $1/r$  est partout nul, sauf peut-être à l'origine par suite des singularités qui s'y produisent. En effet :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}\right) \frac{1}{r} = 0 \quad \text{pour } r \neq 0 \quad (65)$$

Soit alors  $g_\epsilon(\mathbf{r})$  une fonction égale à  $1/r$  lorsque  $\mathbf{r}$  est extérieur à la sphère  $S_\epsilon$  de centre  $O$  et de rayon  $\epsilon$ , et prenant dans cette sphère des valeurs (de l'ordre de  $1/\epsilon$ ) telles que  $g_\epsilon(\mathbf{r})$  soit



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

## c. THÉORÈMES FONDAMENTAUX

Rappelons tout d'abord un certain nombre de définitions. Le *centre de masse*, ou *centre de gravité*, d'un système est le point  $G$  de coordonnées :

$$\mathbf{r}_G = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (6)$$

L'énergie cinétique totale du système vaut :

$$T = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \quad (7)$$

où  $\dot{\mathbf{r}}_i$  est la vitesse de la particule ( $i$ ). Le *moment cinétique* par rapport à l'origine est le vecteur :

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i \quad (8)$$

On démontre alors aisément les théorèmes suivants :

(i) Le centre de masse d'un système se déplace comme le ferait une particule ponctuelle dont la masse serait la masse totale du système et sur laquelle agirait la résultante de toutes les forces intervenant dans le système :

$$\left[ \sum_{i=1}^n m_i \right] \ddot{\mathbf{r}}_G = \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i \quad (9)$$

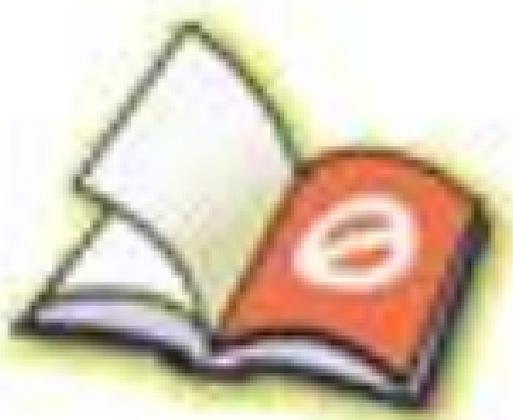
(ii) La dérivée par rapport au temps du moment cinétique pris en un point fixe est égale au moment des forces par rapport à ce point :

$$\dot{\mathcal{L}} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_i \quad (10)$$

(iii) La variation de l'énergie cinétique entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$  est égale au travail fourni par l'ensemble des forces au cours du mouvement entre ces deux instants :

$$T(t_2) - T(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i dt \quad (11)$$

Si les forces intérieures satisfont au principe d'égalité de l'action et de la réaction, et si elles sont dirigées suivant les droites joignant les particules qui interagissent, leur contribution à la résultante [équation (9)] et au moment par rapport à l'origine [équation (10)] est nulle. Si de plus le système considéré est isolé (c'est-à-dire s'il n'est soumis à aucune force extérieure), le moment cinétique total  $\mathcal{L}$  est constant



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

où  $\chi(\mathbf{r}, t)$  est une fonction scalaire quelconque.

Il est tout d'abord facile de vérifier à partir des relations (46) que :

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ -\nabla U'(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \end{cases} \quad (47)$$

Toute jauge  $\{ \mathbf{A}', U' \}$  satisfaisant (46) donne donc les mêmes champs électrique et magnétique que  $\{ \mathbf{A}, U \}$ .

Réciproquement, si deux jauges  $\{ \mathbf{A}, U \}$  et  $\{ \mathbf{A}', U' \}$  sont équivalentes, il existe forcément une fonction  $\chi(\mathbf{r}, t)$  permettant de les relier par les formules (46). En effet, comme par hypothèse :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) \quad (48)$$

on a :

$$\nabla \times (\mathbf{A}' - \mathbf{A}) = \mathbf{0} \quad (49)$$

Ceci implique que  $\mathbf{A}' - \mathbf{A}$  est le gradient d'une fonction scalaire :

$$\mathbf{A}' - \mathbf{A} = \nabla \chi(\mathbf{r}, t) \quad (50)$$

$\chi(\mathbf{r}, t)$  n'est pour le moment déterminée qu'à une fonction quelconque  $f(t)$  de  $t$  près. D'autre part, le fait que les deux jauges soient équivalentes entraîne :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = -\nabla U'(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) \quad (51)$$

c'est-à-dire :

$$\nabla(U' - U) + \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{A}' - \mathbf{A}) = \mathbf{0} \quad (52)$$

D'après (50), on aura donc nécessairement :

$$\nabla(U' - U) = -\nabla \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) \quad (53)$$

Les fonctions  $U' - U$  et  $-\frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t)$  ne peuvent par suite différer que par une fonction de  $t$ ; on peut alors choisir  $f(t)$  pour les rendre égales :

$$U' - U = -\frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) \quad (54)$$

ce qui achève de déterminer la fonction  $\chi(\mathbf{r}, t)$  (à une constante additive près). Deux jauges équivalentes vérifient donc nécessairement des relations de la forme (46).

### $\beta$ . Équations du mouvement et fonction de Lagrange

Dans le champ électromagnétique, la particule chargée est soumise à la *force de Lorentz* :

$$\mathbf{F} = q [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}] \quad (55)$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

- (2.30) E. P. WIGNER, "Violations of Symmetry in Physics", *Scientific American*, **213**, 28 (Dec. 1965).
- (2.31) U. FANO, "Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Techniques", *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 74 (1957).
- (2.32) D. TER HAAR, "Theory and Applications of the Density Matrix", *Rept. Progr. Phys.*, **24**, 304 (1961).
- (2.33) V. F. WEISSKOPF and E. WIGNER, "Berechnung der Natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie", *Z. Physik*, **63**, 54 (1930).
- (2.34) A. DALGARNO and J. T. LEWIS, "The Exact Calculation of Long-Range Forces between Atoms by Perturbation Theory", *Proc. Roy. Soc., A* **233**, 70 (1955).
- (2.35) A. DALGARNO and A. L. STEWART, "On the Perturbation Theory of Small Disturbances", *Proc. Roy. Soc., A* **238**, 269 (1957).
- (2.36) C. SCHWARTZ, "Calculations in Schrödinger Perturbation Theory", *Annals of Physics* (New York), **6**, 156 (1959).
- (2.37) J. O. HIRSCHFELDER, W. BYERS BROWN and S. T. EPSTEIN, "Recent Developments in Perturbation Theory", in *Advances in Quantum Chemistry*, P. O. LOWDIN ed., Vol. I, Academic Press, New York (1964).
- (2.38) R. P. FEYNMAN, "Space Time Approach to Nonrelativistic Quantum Mechanics", *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367 (1948).
- (2.39) L. VAN HOVE, "Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles", *Phys. Rev.*, **95**, 249 (1954).

### 3. MÉCANIQUE QUANTIQUE : EXPÉRIENCES DE BASE

#### *Interférences lumineuses en lumière faible*

- (3.1) G. I. TAYLOR, "Interference Fringes with Feeble Light", *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **15**, 114 (1909).
- (3.2) G. T. REYNOLDS, K. SPARTALIAN and D. B. SCARL, "Interference Effects Produced by Single Photons", *Nuovo Cimento*, **61 B**, 355 (1969).

#### *Vérification Expérimentale de la loi d'Einstein sur l'Effet Photoélectrique, mesure de $h$ :*

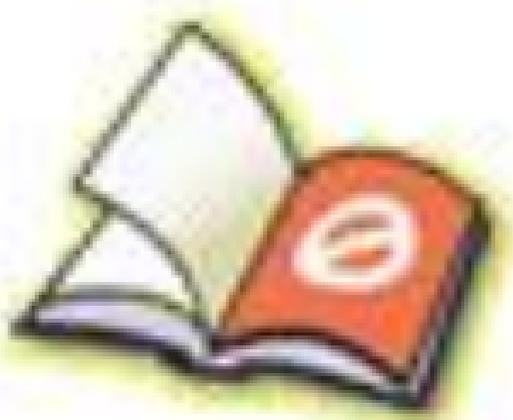
- (3.3) A. L. HUGHES, "On the Emission Velocities of Photoelectrons", *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **212**, 205 (1912).
- (3.4) R. A. MILLIKAN, "A Direct Photoelectric Determination of Planck's  $h$ ", *Phys. Rev.* **7**, 355 (1916).

#### *Expérience de Franck et Hertz :*

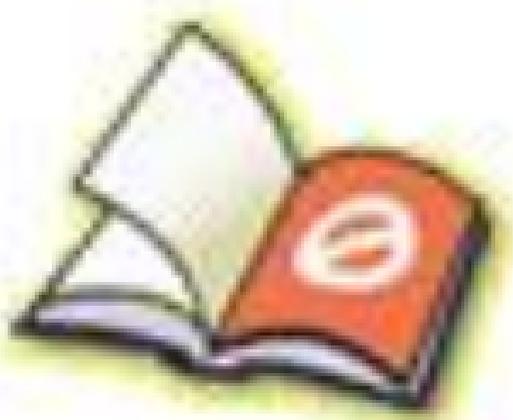
- (3.5) J. FRANCK und G. HERTZ, "Über Zusammenstöße Zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben", *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **16**, 457 (1914).  
"Über Kinetik von Elektronen und Ionen in Gasen", *Physikalische Zeitschrift*, **17**, 409 (1916).

#### *Proportionnalité entre moment magnétique et moment cinétique :*

- (3.6) A. EINSTEIN und J. W. DE HAAS, "Experimenteller Nachweis der Ampereschen Molekularströme", *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **17**, 152 (1915).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

- (10.9) H. CARTAN, *Théorie élémentaire des fonctions analytiques d'une ou plusieurs variables complexes*, Hermann, Paris (1961). *Elementary Theory of Analytic Functions of One or Several Complex Variables*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1966).
- (10.10) J. VON NEUMANN, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, Princeton University Press (1955).
- (10.11) R. COURANT and D. HILBERT, *Methods of Mathematical Physics*, Vols. I and II, Wiley, Interscience, New York (1966).
- (10.12) E. T. WHITTAKER and G. N. WATSON, *A Course of Modern Analysis*, Cambridge University Press (1965).
- (10.13) P. M. MORSE and H. FESHBACH, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York (1953).

#### ALGÈBRE LINÉAIRE. ESPACES DE HILBERT

- (10.14) A. C. AITKEN, *Determinants and Matrices*, Oliver and Boyd, Edinburgh (1956).
- (10.15) R. K. EISENSCHITZ, *Matrix Algebra for Physicists*, Plenum Press, New York (1966).
- (10.16) M. C. PEASE III, *Methods of Matrix Algebra*, Academic Press, New York (1965).
- (10.17) J. L. SOULE, *Linear Operators in Hilbert Space*, Gordon and Breach, New York (1967).
- (10.18) W. SCHMEIDLER, *Linear Operators in Hilbert Space*, Academic Press, New York (1965).
- (10.19) N. I. AKHIEZER and I. M. GLAZMAN, *Theory of Linear Operators in Hilbert Space*, Ungar, New York (1961).

#### TRANSFORMATION DE FOURIER; DISTRIBUTIONS

- (10.20) R. STUART, *Introduction to Fourier Analysis*, Chapman and Hall, London (1969).
- (10.21) M. J. LIGHTHILL, *Introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions*, Cambridge University Press (1964).
- (10.22) L. SCHWARTZ, *Théorie des Distributions*, Hermann, Paris (1967).
- (10.23) I. M. GEL'FAND and G. E. SHILOV, *Generalized Functions*, Academic Press, New York (1964).
- (10.24) F. OBERHETTINGER, *Tabellen zur Fourier Transformation*, Springer-Verlag, Berlin (1957).

#### PROBABILITÉS ET STATISTIQUES

- (10.25) J. BASS, *Éléments de Calcul des Probabilités*, Masson, Paris (1974). *Elements of Probability Theory*, Academic Press, New York (1966).
- (10.26) P. G. HOEL, S. C. PORT and C. J. STONE, *Introduction to Probability Theory*, Houghton-Mifflin, Boston (1971).
- (10.27) H. G. TUCKER, *An Introduction to Probability and Mathematical Statistics*, Academic Press, New York (1965).
- (10.28) J. LAMPERTI, *Probability*, Benjamin, New York (1966).
- (10.29) W. FELLER, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Wiley, New York (1968).
- (10.30) L. BREIMAN, *Probability*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1968).

#### THÉORIE DES GROUPES

##### Appliquée à la physique :

- (10.31) H. BACRY, *Lectures on Group Theory*, Gordon and Breach, New York (1967).
- (10.32) M. HAMERMESH, *Group Theory and its Application to Physical Problems*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1962).

Voir aussi (2.18), (2.22), (2.23) ou la référence (16.13), qui donne en particulier une introduction simple à l'utilisation des groupes continus en physique.

## 12. PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

### NIVEAU D'INTRODUCTION

- (12.1) M. KARPLUS and R. N. PORTER, *Atoms and Molecules*, Benjamin, New York (1970).  
 (12.2) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press (1948).  
 Voir aussi (1.3), chap. 12; (1.5) et (11.6).

### NIVEAU PLUS AVANCÉ

- (12.3) I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston (1970).  
 (12.4) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I: *Spectra of Diatomic Molecules*, and Vol. II: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Princeton (1963 and 1964).  
 (12.5) H. EYRING, J. WALTER and G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Wiley, New York (1963).  
 (12.6) C. A. COULSON, *Valence*, Oxford at the Clarendon Press (1952).  
 (12.7) J. C. SLATER, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 1: *Electronic Structure of Molecules*, McGraw-Hill, New York (1963).  
 (12.8) *Handbuch der Physik*, Vol. XXXVII, 1 and 2, *Molecules*, S. FLÜGGE, ed., Springer Verlag, Berlin (1961).  
 (12.9) D. LANGBEIN, *Theory of Van der Waals Attraction*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 72, Springer Verlag, Berlin (1974).  
 (12.10) C. H. TOWNES and A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1955).  
 (12.11) P. ENCRENAZ, *Les Molécules interstellaires*, Delachaux et Niestlé, Neuchâtel (1974).  
 Voir aussi (11.9), (11.11) et (11.14).

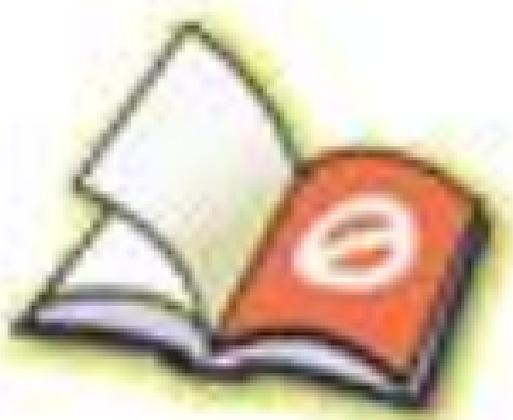
### ARTICLES

- (12.12) B. V. DERJAGUIN, "The Force Between Molecules", *Scientific American*, **203**, 47 (July 1960).  
 (12.13) A. C. WAHL, "Chemistry by Computer", *Scientific American*, **222**, 54 (April 1970).  
 (12.14) B. E. TURNER, "Interstellar Molecules", *Scientific American*, **228**, 51 (March 1973).  
 (12.15) P. M. SOLOMON, "Interstellar Molecules", *Physics Today*, **26**, 32 (March 1973).  
 Voir aussi (16.25).

## 13. PHYSIQUE DES SOLIDES

### NIVEAU D'INTRODUCTION

- (13.1) C. KITTEL, *Elementary Solid State Physics*, Wiley, New York (1962).  
 (13.2) C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York (1966).  
 Trad. française de la 2<sup>e</sup> éd. : *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1968).  
 (13.3) J. M. ZIMAN, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, London (1972).  
 (13.4) F. SEITZ, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York (1940).



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

# Index

N.B. Les références suivies de (e) renvoient à un exercice.

- Absorption  
 – collisions avec [940](#)  
 – d'un quantum, d'un photon 1285, 1312, 1324  
 – de plusieurs photons 1328, 1332 (e)  
 Accepteur (d'électrons) 1440  
 Acétylène (structure) 860  
 Action 334, 1489  
 Adiabatique (branchement d'un potentiel) [902](#), [921](#)  
 Adjoint (opérateur) 117  
 Ammoniac 453, 856  
 Amplitude  
 – de probabilité 253, 258  
 – de diffusion [899](#), [924](#)  
 Anharmonicité : voir oscillateur anharmonique  
 Annihilation (opérateur d') 487, 497  
 Anticroisement de niveaux 408, 466  
 Antiliant (état moléculaire) 1169  
 Antirésonnant (terme) 1285  
 Antisymétrique (état) 1374, 1378  
 Antisymétriseur 1374, 1378  
 Atome(s)  
 – voir hydrogène, hélium, hydrogénoïdes  
 – à plusieurs électrons 1404, 1412  
 – muoniques 524, 821  
 – hadroniques 823  
 Autler-Townes (effet) 1352 (e)  
 Autoionisation 1338, 1413  
 Azimutal (nombre quantique) 793
- Bandes d'énergie  
 – permises ou interdites 372, 377, 381, 1146, 1426  
 – de valence, de conduction 1439  
 Barrière de potentiel  
 – carrée 37, 73, 364  
 – en fonction delta 88 (e)  
 – de forme quelconque 358  
 Base de l'espace des états  
 – discrète 97, 122  
 – continue 105, 122  
 – mixte 105, 138  
 – relations caractéristiques 107, 124, 146  
 Benzène 409, 478 (e)
- Bessel  
 – égalité de Bessel-Parseval 1455  
 – fonctions de Bessel sphériques [915](#), [933](#), 934, 935
- Bloch  
 – équations de 449, 1317, 1320  
 – fonctions de 1154  
 – théorème de 636, 1155
- Bohr  
 – fréquence de 249  
 – modèle de 47, 801  
 – rayon de 803, page de garde  
 – voir magnéton
- Boltzmann (constante de) page de garde  
 Born (approximation de) [909](#), 946, 1294  
 Born-Oppenheimer (approximation de) 511, 1146  
 Born-Von Karman (conditions de) 1435  
 Bose (condensation de) 1393  
 Bose-Einstein  
 – statistique de 1393  
 – loi de distribution de 629  
 Bosons 1380  
 Bra 110, 125  
 Bragg (réflexion de) 373, 1158  
 Brillouin  
 – zones de 590, 1153  
 – formule de 439
- Canoniques  
 – équations 1482  
 – relations de commutation 150, 222  
 Caractéristique (équation caractéristique d'un opérateur) 134  
 Carrés (potentiels) 35, 68, 80, 269, 280  
 Central (potentiel ou champ)  
 – états stationnaires dans un 786  
 – diffusion par un [912](#)  
 – approximation du 1404, 1412  
 Centre de masse 795, [1478](#)  
 Centrifuge (potentiel) 791, 870, 875  
 Chaleur spécifique  
 – d'un solide 629, 1432  
 – d'un système à deux niveaux 631  
 – d'un gaz d'électrons 1430  
 Chemin d'espace-temps 332, 1489  
 Chimique  
 – liaison 410, 852, 1159, 1181  
 – potentiel 1431

- Cinétique (moment)
- classique 1478
  - théorie quantique 645
  - relations de commutation 648, 705, 710
  - orbital 647, 648, 666
  - intrinsèque : voir spin
  - représentations « standard » 657, 672
  - lien avec les rotations 697
  - conservation 647, 717, 989
  - composition 987, 1017, 1077 (e), 1081 (e)
  - couplage 987, 1062
  - d'un photon 1330
  - de deux particules identiques 1444 (e)
- Circulaires (quanta) 742, 764
- Classification périodique des éléments 1410
- Clebsch-Gordan (coefficients de) 1013, 1025
- Cohérences (de la matrice densité) 302
- Cohérente (superposition d'états) 252, 296
- Collisions 893
- avec absorption 939
  - entre particules identiques 1367, 1397, 1402, 1443 (e)
- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques 1141, 1163
- Commutateur 168, 171, 174
- Commutation
- relations canoniques de 150, 222
  - compatibilité et commutabilité 231
- Compatibles (observables) 231
- Complémentarité 51
- Complet (ensemble complet d'observables qui commutent : ECOC) 143, 206 (e), 235, 159
- Composition
- des moments cinétiques 985, 1017, 1077 (e), 1081 (e)
  - des harmoniques sphériques 1033
- Compton (longueur d'onde de) 808, 1208, page de garde
- Condensation de Bose 1393
- Conducteur 1438
- Conductibilité électrique d'un solide 1437
- Conduction (bandes de) 1439
- Configuration électronique 1408, 1412
- Conjugaison hermitique 116
- Conjugué (moment) 1480, 213
- Conservatifs (systèmes) 245, 310
- Conservation
- de la probabilité 237, 238
  - de l'énergie 247
  - du moment cinétique 647, 717, 987
- Constantes du mouvement 247, 312
- Contact (terme de) 1211, 1220, 1245
- Contamination (d'un état par un autre) 1092, 1106, 1260, 1273
- Continu (spectre) 138, 218, 263
- Continuum d'états finals 1289, 1337
- Convolution (produit de) 1457
- Corps noir 628
- Corrélations entre deux systèmes 293, 307, 1073, 1126
- Couche électronique 810, 1408
- Coulomb (intégrale de)
- Couplage
- entre deux états 405
  - de moments cinétiques 989, 1062
  - spin-orbite 991, 1207, 1215, 1252
- Courant de probabilité 238, 280, 326, 342 (e), 834
- dans une diffusion 903
- Création (opérateur de) 487, 497
- Darwin (terme de) 1208, 1251
- De Broglie
- relation de 18
  - longueur d'onde de 19, 43
- Décomposition spectrale (principe de) 15, 19, 216
- Découplage (de structure fine ou hyperfine) 1237, 1265
- Dégénérescence
- d'une valeur propre 132, 217, 259
  - systématique (ou essentielle) et accidentelle 201, 794, 809, 828
  - de parité 198
  - de rotation 718, 1046
  - d'échange 1369, 1381
  - levée par une perturbation 1088, 1096
- Delta (fonction de Dirac)
- généralités 1462
  - utilisation en mécanique quantique 103, 112, 278
  - puits et barrières en fonction delta 87 (e), 88 (e), 89 (e), 1354 (e)
- Densité
- opérateur et matrice 295, 436
  - d'états 380, 1156
  - simple et double d'un gaz d'électrons 1289, 1339, 1429, 1433
  - 1448 (e)
- Déphasages (méthode des) 912, 939, 948, 950 (e), 1455 (e)
- Désintégration 1337
- Déterminant de Slater 1384
- Deutérium 816, 1076 (e)
- Diagonalisation
- d'un opérateur 132
  - d'une matrice  $2 \times 2$  418
- Diamagnétisme 839, 881 (e)
- Diffusion
- par un potentiel 891
  - par un potentiel central 912
  - section efficace de 895, 904, 924, 941
  - états stationnaires de 897, 922
  - amplitude de 899, 924
  - équation intégrale de la 906
  - résonances de 926, 951 (e)
  - d'ombre 942
  - de particules de spin 1/2 1072, 1078 (e)
  - par une sphère dure 949, 951 (e)
  - facteur de forme de 1353 (e)
- Dipolaire électrique
- approximation 1300, 1302
  - transitions et règles de sélection 849, 1303
  - moment 1052

- Dipolaire magnétique  
 – hamiltonien 1305  
 – transitions et règles de sélection 1068, 1306, 1308, 1317  
 – moment 1056
- Dipôle-dipôle (interaction)  
 – entre deux moments électriques 1122  
 – entre deux moments magnétiques 1110, 1211, 1244
- Dirac  
 – notations de 108  
 – équation de 1205, 1218  
 – voir delta, Fermi
- Distribution  
 – de Bose-Einstein 629  
 – de Fermi-Dirac 1431
- Donneur (atome) 820, 1440
- Doppler (effet) 1358 (e)
- Dualité onde-corpuscule 11, 43, 51
- Durée de vie 336, 468, 622, 1270, 1338, 1347
- Eau (structure) 856
- Écart quadratique moyen  
 – définition générale 230  
 – de deux observables conjuguées 286
- Échange  
 – dégénérescence d' 1369, 1381  
 – terme d' 1394, 1399  
 – intégrale d' 1420
- Eckart : voir Wigner
- E.C.O.C. 143, 206 (e), 235, 159
- Efficace (section) : voir section
- Ehrenfest (théorème d') 242, 313
- Einstein  
 – relations de Planck-Einstein 10  
 – modèle d' 517, 629  
 – température d' 636  
 – loi de distribution de Bose-Einstein 629  
 – paradoxe d'Einstein, Podolsky, Rosen 294, 1074  
 – coefficients d' 1314
- Élastique (diffusion) 894
- Élastiquement lié (électron) 1308
- Électrodynamique quantique 621, 1219, 1253
- Électromagnétique(s)  
 – champs et potentiels 314, 1485  
 – quantification du champ 607  
 – interaction d'un atome avec une onde 1297
- Électron  
 – masse et charge : page de garde  
 – spin 955  
 – gaz d'électrons libres 1426  
 – de conduction 1439
- Éléments (classification périodique des) 1410
- Elliptiques (coordonnées) 1161
- Émission  
 – induite 1285, 1312, 1325  
 – spontanée 336, 622, 1273, 1315, 1338, 1348
- Énergie : voir conservation, incertitude
- Ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C) 143, 206 (e), 235, 159
- Entraînement du noyau (effet d') 817
- Essentielle (dégénérescence) 201, 718, 794, 1046
- Étalement d'un paquet d'ondes 65, 341 (e)
- État  
 – vecteur d'état 108, 214, 235  
 – évolution dans le temps 222, 308  
 – stationnaire 33, 68, 246, 350  
 – propre 17, 132, 216, 231  
 – après une mesure 220  
 – voir densité
- Éthane (molécule d') 1192 (e)
- Éthylène  
 – structure 864  
 – oscillations de torsion 519
- Évanescence (onde) 38, 72, 75, 83, 282
- Évolution  
 – du vecteur d'état 222  
 – des valeurs moyennes 240  
 – opérateur d' 308
- Exciton 820
- Exclusion (principe d') 1383, 1390, 1408, 1427, 1430, 1439
- Fermeture (relation de) 99, 122
- Fermi  
 – règle d'or de 1291  
 – énergie de 1392, 1429, 1432  
 – niveau de 1431, 1432, 1437  
 – voir Fermi-Dirac
- Fermi-Dirac  
 – statistique de 1393  
 – distribution de 1431
- Fermions 1380
- Ferromagnétique 1422
- Feynman  
 – postulats de 334  
 – théorème de Hellmann-Feynman 1182
- Finals (états)  
 – continuum d' 1289, 1337  
 – densité d' 1289, 1339
- Fine (structure)  
 – constante de 808, page de garde  
 – des raies spectrales 958  
 – hamiltonien de 1205, 1248, 1424  
 – de l'hydrogène 1211  
 – de l'hélium 1423
- Fonction d'onde 19, 94, 146, 225
- Fondamental (état) 48, 355, 493, 504
- Forme (facteur de) 1353 (e)
- Fourier (séries et transformation de) 1452
- Gerlach : voir Stern
- Green (fonctions de) 330, 907
- Gyromagnétique (rapport)  
 – orbital 844  
 – de spin 387, 441, 960
- H<sub>2</sub><sup>+</sup> (ion moléculaire) 89 (e), 413, 410, 1159
- Hadroniques (atomes) 823
- Hall (effet) 1435

- Hamiltonien 245, 222, 1481  
 – d'une particule dans un potentiel scalaire 224  
 – d'une particule dans un potentiel vecteur 224, 316, 321, 1488  
 – d'une particule dans un potentiel central 788, 1482  
 Hamilton-Jacobi (équations de) 213, 1482  
 Hanle (effet) 1332 (e)  
 Harmonique(s)  
 – voir oscillateur  
 – génération d' 1327, 1329  
 Harmoniques sphériques 670, 684  
 – expressions pour  $l = 0, 1, 2$  689  
 – composition des 1033  
 Heaviside (fonction saut de) 1468  
 Heisenberg  
 – relation d'incertitude de 27, 46, 48, 51, 60, 231, 287  
 – point de vue de 311  
 Hélium  
 – isotopes  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  1381, 1393, 1425  
 – niveaux d'énergie 1412  
 – ion  $\text{He}^+$  821  
 – solidification 519  
 Hellmann-Feynman (théorème de) 1182  
 Hermite (polynômes de) 499, 529, 541  
 Hermitique  
 – opérateur 120, 129, 136  
 – conjugaison 116  
 Hybridation des orbitales 852, 1174  
 Hydrogène (atome d')  
 – modèle de Bohr 47, 801  
 – théorie quantique 48, 801  
 – énergie d'ionisation 803, page de garde  
 – fonctions d'onde stationnaires 813  
 – dans un champ magnétique 837, 839  
 – structure fine 1211  
 – énergies relativistes 1219  
 – structure hyperfine 1219  
 – effet Zeeman de structure fine 1237, 1261  
 – effet Zeeman de structure hyperfine 1224  
 – effet Stark 1270  
 – déplacement de Lamb 622, 1219  
 – maser à hydrogène 1224  
 Hydrogénoïdes (systèmes) 815, 1135  
 Hyperfin(e)  
 – structure : voir hydrogène, muonium, positronium, effet Zeeman  
 – hamiltonien 1210, 1239  
 Identiques (particules) 1364  
 Impact (paramètre d') 917, 943  
 Impulsion 213, 222, 225, 316, 321, 1480  
 Incertitude (relations d')  
 – de Heisenberg 27, 46, 48, 51, 60, 231, 287  
 – temps-énergie 250, 1286, 1349  
 Induite : voir émission  
 Inégalité de Schwarz 165  
 Instabilité 336, 468, 622, 1337  
 Interaction (point de vue d') 346 (e)  
 Interdite  
 – voir bande  
 – transition 1304  
 Interférences 11, 51, 253, 1394  
 Intrinsèque (moment cinétique) : voir spin  
 Invariance de jauge 314  
 Ionisation (énergie d') : voir hydrogène  
 Isolant 1438  
 Jacobi : voir Hamilton  
 Jauge 314, 1302, 1485  
 Ket 109, 124, 1382  
 – voir état  
 Kuhn : voir Thomas  
 Lagrange (équations de) 213, 1479, 1490  
 Lagrangien 213, 1479  
 – particule dans un champ électromagnétique 316, 1487  
 – formulation lagrangienne de la mécanique quantique 332  
 Lamb (déplacement de) 622, 1217, 1348  
 Landau (niveaux de) 751  
 Landé (facteur de) 1045, 1076 (e), 1230, 1265  
 Laplacien  
 – de  $1/r$  1471  
 – de  $Y_l^m(\theta, \varphi)/r^{l+1}$  1473  
 Largeur naturelle 338, 448, 1349  
 Larmor (précession de) 388  
 402, 441, 841, 1230  
 Lasers 1319, 1329  
 Legendre  
 – polynômes de 693  
 – fonctions associées 694  
 Liaison chimique 410, 852, 1159, 1181  
 Liant (état moléculaire) 1169  
 Libre (particule)  
 – états stationnaires d'impulsion définie 27, 914, 937  
 – états stationnaires de moment cinétique défini 912, 915, 928  
 – paquets d'ondes 29, 62, 341 (e)  
 Limites (conditions aux) 351, 374  
 – voir périodiques  
 Linéaire  
 – voir opérateur  
 – réponse 1308, 1316, 1323  
 – susceptibilité 1324  
 Longueur d'onde  
 – de L. de Broglie 19, 43  
 – de Compton 808, 1208, page de garde  
 Magnétique (champ)  
 – particule chargée dans un 224, 240, 314, 751  
 – atome d'hydrogène dans un 837, 839, 1224, 1237, 1261  
 – oscillateur harmonique dans un 881 (e)  
 – multiplet dans un 1046  
 Magnétiques (interactions) 1204, 1209, 1420  
 Magnétique (nombre quantique) 793  
 Magnétique (résonance) : voir résonance  
 Magnéton de Bohr  
 – électronique 841, page de garde  
 – nucléaire 1210, page de garde

- Marche de potentiel 37, 70, 80, 281  
 Maser 1224, [1319](#), 1329  
 Masse  
   – centre de 795, [1478](#)  
   – réduite 796  
   – corrections relativistes 1206, [1250](#)  
 Matrice(s) 125, 126  
   – adjointe 129  
   – hermitique 129  
   – unitaire 178  
   – de Pauli 415  
   – diagonalisation d'une matrice  $2 \times 2$  418  
   – densité 295, 436  
 Mélange statistique d'états 253, 296, 300, 437  
 Mendeleïeff (classification de) [1410](#)  
 Mesure  
   – postulats généraux 216, 226  
   – état après une mesure 220, 226  
   – sur un spin 1/2 386, 396  
   – sur une partie d'un système physique 290  
 Métastable (état) 1273  
 Méthane (structure du) 866  
 Minimum (paquet d'ondes) 287, 505, 573  
 Modes propres de vibration 576, 587, 607  
 Molécule(s)  
   – vibration 510, 1107  
   – rotation 720, 776 (e)  
   – vibration-rotation 867  
   – liaison chimique 410, 852, 1159, 1181  
   – structure de quelques 856, 860, 864, 866  
 Moment  
   – voir cinétique, dipolaire électrique, dipolaire magnétique, quadrupolaire  
   – conjugué 213, 1480  
   – multipolaire 1049, [1080](#) (e)  
 Mössbauer (effet) 1358 (e)  
 Multiplet 1046, 1412, 1424  
 Multipolaires (moments) 1049, [1080](#) (e)  
 Muon 524, 817, 821, 1257  
 Muoniques (atomes) 524, 821, [1136](#)  
 Muonium 817, 1253  
  
 Neumann (fonctions sphériques de) 937  
 Neutron (masse du) page de garde  
 Niveaux  
   – d'énergie 34, 77, 350  
   – systèmes à deux 385, 403, 1316, 1318  
   – système à trois 1352 (e)  
 Nombres quantiques  
   – bons 248  
   – voir azimutal, magnétique, principal, radial  
 Non-linéaire  
   – réponse 1316  
   – susceptibilité 1328  
 Non-résonnante (excitation) 1308  
 Normales (variables) 579, 592, 609, 616  
 Norme  
   – d'une fonction d'onde 21, 96, 107  
   – d'un vecteur d'état 111  
   – conservation de la 237  
  
 Noyau  
   – effet de volume du 526, 823, 1131, 1240  
   – effet d'entraînement du 817  
   – spin du [1060](#)  
   – moments multipolaires du [1060](#)  
 Observables 136, 139, 215  
   – mesure des 215, 225  
   – quantification des 222  
   – dont le commutateur vaut  $i\hbar$  187, 286  
   – pour des particules identiques 1375, 1387  
   – E.C.O.C. 143, 206 (e), 235, 159  
 Occupation (nombres d') [1385](#)  
 Ombre (diffusion d') 941  
 Onde(s)  
   – fonction d'onde 19, 94, 146, 225  
   – longueur d'onde de L. de Broglie 19, 43  
   – longueur d'onde de Compton 808  
   – page de garde  
   – évanescente 38, 72, 75, 83, 282  
   – planes 22, 27, 100, [914](#), 937  
   – partielles [912](#), [919](#)  
   – sphériques libres [912](#), [915](#), 930  
 Opérateur(s)  
   – définition 96, 114  
   – propriétés générales 166  
   – équation aux valeurs propres, diagonalisation 132, 158, 418  
   – représentation des 126  
   – hermitique 120, 136  
   – unitaire 176  
   – fonction d'opérateur 169  
   – restriction d'un 168  
   – opérateur densité 295, 436  
   – d'évolution 308  
   – parité 192  
   – de translation 189, 557, 772  
   – de rotation 700, [972](#)  
   – scalaires 712, 717  
   – vectoriels 713, 1038, 1079 (e)  
   – tensoriels 1079 (e), 1081 (e)  
   – de création et d'annihilation 487, 497  
   – de permutation 1372, [1376](#)  
 Oppenheimer : voir Born  
 Optique (théorème) 945  
 Orbital  
   – moment cinétique 647, 648, 666  
   – espace des états [960](#)  
 Orbitales  
   – atomiques 852, [1442](#) (e)  
   – moléculaires 1170, 1175  
   – combinaison linéaire d'orbitales atomiques 1141, 1163  
 Orthonormée (base) 97, 105, 107, 122, 138  
 Oscillateur anharmonique 485, [1104](#)  
 Oscillateur (force d') 1311  
 Oscillateur harmonique  
   – à une dimension 481, 510  
   – à deux dimensions 736  
   – à trois dimensions 547, 824, 881 (e)  
   – dans un champ électrique 552  
   – en équilibre thermodynamique 623  
   – oscillateurs couplés 576, 587  
   – états quasi classiques 560  
 Oscillation entre deux états 411, 446, 1333

- Paquet(s) d'ondes  
 – généralités 22  
 – propagation 29, 62, 243, 400  
 – étalement 62, 341 (e)  
 – minimum 287, 573  
 – libre gaussien 62  
 – dans une marche de potentiel 80  
 – dans un puits de potentiel 274  
 – dans un potentiel harmonique 573  
 – à deux dimensions 54  
 – à trois dimensions 58  
 – réduction du 220, 226, 265, 278  
 – électron dans un solide 1157
- Paramagnétisme 839, 881 (e)
- Parité  
 – opérateur 192  
 – des opérateurs multipolaires 1055, 1056  
 – d'une permutation 1377
- Parseval  
 – égalité de Parseval-Plancherel 1458, 1468  
 – égalité de Bessel-Parseval 28, 1455
- Partie principale 1464
- Partielles (ondes) 912, 919
- Pauli  
 – matrices de 415, 962  
 – théorie de 960  
 – hamiltonien de 990 (e)  
 – principe d'exclusion de 1383, 1390, 1408, 1427, 1430, 1439
- Pénétrante (orbite) 1408
- Périodique(s)  
 – fonction 1452  
 – potentiel 366, 1150  
 – conditions aux limites 1155, 1434
- Permissives (bandes) 372, 377, 1146, 1426
- Permutation  
 – opérateurs de 1372, 1376  
 – transformation des observables par 1375, 1380  
 – parité d'une 1377
- Perturbations  
 – stationnaires 1084  
 – dépendant du temps 1276
- Phase stationnaire (condition de) 27, 59
- Phonons 587, 602
- Photoélectrique (effet) 1338, 1354 (e)
- Photon 10, 607, 628, 1330  
 – voir absorption
- Pilote (équation) 1317
- Plancherel : voir Parseval
- Planck  
 – relations de Planck-Einstein 10, 18  
 – constante de 11, page de garde
- Plane (onde) 22, 27, 100, 914, 937
- Podolsky (paradoxe d'Einstein-Podolsky-Rosen) 294, 1074
- Point de vue  
 – de Schrödinger ou de Heisenberg 311  
 – d'interaction 346 (e)
- Polarisabilité  
 – électrique de  $\text{NH}_3$  467  
 – d'un oscillateur harmonique chargé 555  
 – d'un atome d'hydrogène 1271
- Polarisation des composantes Zeeman 849, 1266
- Polynômes  
 – d'Hermite 499, 529, 541  
 – de Legendre 693
- Polynômiale (méthode)  
 – oscillateur harmonique 535, 825  
 – atome d'hydrogène 805
- Pompage 1317, 1323, 1332 (e)
- Positron 1253
- Positronium 818, 1253
- Postulats  
 – généraux 214  
 – de symétrisation 1380, 1400
- Potentiel  
 – opérateur 171  
 – scalaire ou vecteur 314, 224, 1485  
 – central 786, 824, 912  
 – centrifuge 791, 870, 875  
 – à symétrie cylindrique 881 (e)  
 – périodique 366, 1150  
 – diffusion par un 891  
 – de Yukawa 946  
 – d'un dipôle magnétique 1240  
 – voir barrière, puits, marche, carré
- Précession de Larmor 388, 402, 441, 841
- Principal (nombre quantique) 810
- Probabilité  
 – des résultats d'une mesure 17, 19, 216  
 – amplitude de 19, 253, 258  
 – courant et densité de 19, 238, 280, 326, 342 (e)  
 – de transition 411  
 427, 445, 1281, 1289, 1290, 1315, 1356 (e)
- Produit  
 – scalaire 95, 98, 106, 109, 147, 165  
 – d'opérateurs 96, 127  
 – tensoriel 153, 199, 292, 307, 429
- Projecteur 114, 138, 168, 218, 221, 264, 1078 (e)
- Projection (théorème de) 1228
- Propagateur 328
- Propres (valeurs et vecteurs) 19, 34, 132, 158, 215
- Proton  
 – masse page de garde  
 – spin et moment magnétique 1209, 1240  
 – couplage hyperfin 1242
- Puits de potentiel  
 – carré 39, 76  
 – carré sphérique 951 (e)  
 – infini à une dimension 79, 269  
 – infini à deux dimensions 199  
 – en fonction delta 87 (e), 89 (e)  
 – de forme quelconque 350
- Pur (état) 297
- Quadrupolaire(s) électrique(s)  
 – hamiltonien 1305  
 – transitions et règles de sélection 1307  
 – moment 1054, 1195 (e)
- Quantification  
 – règles de 222, 225  
 – de l'énergie 10, 18, 39, 77, 351  
 – des résultats d'une mesure 17, 215, 226, 390, 397  
 – du moment cinétique 386, 657  
 – du champ électromagnétique 616

- Quantité de mouvement 225, 316, 321, 1479, 1487
- Quasi classiques (états) 560
- Quenching de métastabilité 560, 747, 773, 782 (e) 1273
- Rabi (formule de) 412, 427, 445, 1278, 1335
- Radial(e)
- équation 789
  - nombre quantique 793
  - intégrale 1249
- Raman (effet) 515, 731, 1332 (e)
- Rayleigh (diffusion) 516, 734
- Recouvrement (intégrale de) 1165
- Recul (énergie de) 1358 (e)
- Réduction du paquet d'ondes 220, 226, 265, 278
- Réduite (masse) 796
- Reiche : voir Thomas
- Relatif (mouvement) 795
- Relativistes (corrections) 1205, 1423
- Relaxation 450, 1316, 1355 (e), 1356 (e)
- Réponse linéaire, non-linéaire 1308, 1316
- Représentation
- généralités 121
  - représentations position et impulsion 144, 182
- Résonance
- quantique 409, 1129, 1167
  - magnétique 441, 1113, 1118, 1195 (e)
  - de diffusion 74, 926, 958 (e)
  - produite par une excitation sinusoïdale 1284, 1324, 1329, 1335
  - intégrale de 1165
- Restriction d'un opérateur 168, 1095
- Ritz (théorème de) 1139
- Rosen (paradoxe d'Einstein-Podolsky-Rosen) 294, 1074
- Rotateur rigide 721, 1192 (e)
- Rotation(s)
- opérateurs de 700, 970
  - invariance par rotation et dégénérescence essentielle 714, 1046, 1415, 1423
  - des molécules 720, 776 (e), 867
- Rutherford (formule de) 949
- Rydberg (constante de) page de garde
- Saturation 1328
- Saut (fonction) 1468
- Scalaire
- produit 95, 98, 106, 109, 147, 165
  - opérateur 712, 717
- Schottky (anomalie de) 631
- Schrödinger (équation de)
- en représentations position et impulsion 20, 222, 236, 302
  - résolution pour les systèmes conservatifs 184, 186
- Schrödinger (point de vue de) 245
- Schrödinger (point de vue de) 311
- Schwarz (inégalité de) 165
- Section efficace
- de diffusion 895, 904, 924, 941
  - d'absorption 942
  - totale élastique 896, 941
  - totale 945
- Séculaire (approximation) 1289, 1334
- Sélection (règles de)
- pour un opérateur pair ou impair 249
  - pour les moments multipolaires 195
  - voir dipolaire électrique, dipolaire magnétique, quadrupolaire électrique 1059, 1080 (e)
- Self-consistent (potentiel) 1406
- Semi-conducteur 820, 1439
- Singulet 996, 1420
- Slater (déterminant de) 1384
- Solides
- bandes d'énergie des électrons dans les 372, 377, 1146, 1426, 1437
  - systèmes hydrogénoïdes dans les 820
- Spectre
- d'une observable 132, 216
  - continu 138, 218, 263
- Spectroscopique (notation) 810, 1176, 1217, 1418
- Sphère dure (diffusion par une) 949, 951 (e)
- Sphérique(s)
- harmoniques : voir harmoniques
  - ondes sphériques libres 912, 915, 930, 937
  - fonctions de Bessel 915, 934, 935, 936
  - fonctions de Neumann 937
- Spin
- description quantique 386, 960, 963
  - fictif 423, 1318
  - système de deux spins 1/2 429, 993, 1003, 1008, 1077 (e)
  - couplage spin-orbite 989, 1207, 1215, 1252
  - relation spin-statistique 1381
- Spineur (à deux composantes) 965, 977
- Spontanée (émission) 337, 622, 1273, 1315, 1338, 1348
- Standard
- représentations standard pour le moment cinétique 657, 672
  - composantes standard d'un opérateur vectoriel 1079 (e)
- Stark (effet) 1270
- Stationnaires (états) 33, 68, 246
- d'une particule dans un puits de potentiel quelconque 350
  - dans un potentiel périodique 366
  - dans un potentiel central 786
- Stationnaire (condition de phase) 27, 59
- Statistique(s)
- relation spin-statistique 1381
  - quantiques 1392
- Stern et Gerlach (expérience de) 386
- Stokes (raie Raman) 516, 734
- Structure : voir fine et hyperfine
- Superposition
- principe de 15, 215, 236, 252
  - superposition cohérente 253, 296, 302
- Susceptibilité
- électrique 467, 555, 1271, 1310
  - magnétique 1193 (e), 1432
  - voir linéaire, non-linéaire, tenseur

INDEX

Symétrique		Unitaire (opérateur)	176, 309
– ket, état	1374, 1378		
– observable	1375, 1388	Valence (bande de)	1439
Symétrisation des observables	223	Valeur moyenne d'une observable	227, 240
Symétrisation (postulat de)	1380, 1400	Valeur propre : voir propre	
Symétriseur	1374, 1378	Van der Waals (forces de)	1120
		Variations (méthode des)	1138, 1152, 1160, 1197 (e), 1198 (e)
		Vecteur d'état : voir état	
		Vectoriel	
Tenseur		– opérateur	713, 1036, 1079 (e)
– de susceptibilité	1193 (e), 1352 (e)	– modèle	1044, 1062, 1230, 1234
– interaction tenseur	1112	Vibration	
Tensoriel (produit)		– d'une molécule	510, 867
– définition et propriétés	153	– des noyaux dans un cristal	517, 602, 630
– applications	199, 429	Vide (fluctuations du)	621
– état produit tensoriel	292, 307	Viriel (théorème du)	343 (e), 1181
Tensoriel (opérateur)	1079 (e), 1081 (e)	Vitesse	
Termes spectraux	1412, 1418, 1442 (e)	– de phase	29, 45
Thermodynamique (équilibre)		– de groupe	31, 45, 60, 65, 591, 1158
– généralités	304	– généralisée	213, 1473
– spin 1/2	439	Volume (effet de)	526, 823, 1131, 1240
– oscillateur harmonique	623	Von Karman : voir Born	
– gaz d'électrons	1431		
Thomas-Reiche-Kuhn (règle de somme de)	1311		
Thomas (précession de)	1207	Wigner-Eckart (théorème de)	1037, 1038, 1058, 1079 (e), 1228
Torsion (oscillations de)	519		
Townes (effet Autler-Townes)	1352 (e)	Young (expérience des fentes de)	11
Trace		Yukawa (potentiel de)	946
– d'un opérateur	166		
– partielle	305		
Transitions	1277		
– à un ou plusieurs quanta	1285, 1328, 1351 (e)	Zeeman (effet)	
– voir probabilité, interdite, dipolaire électrique, dipolaire magnétique, quadripolaire électrique		– atome d'hydrogène	
Translation (opérateur de)	189, 557, 772	sans spin	846
Transposition	1377	avec spin	1237, 1261
Triplet (état)	998, 1420	effet Zeeman de structure hyperfine	1224
Tritium	816	– multiplet quelconque	957, 1046
Trou	1439	– oscillateur harmonique à trois dimensions	881 (e)
Tunnel (effet)	39, 74, 356, 459, 523, 1147, 1148	– muonium	1256
		– positronium	1259



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

---

### Quelques formules utiles

$U$  : champ scalaire ;  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \dots$  : champs de vecteurs.

$$\nabla \times (\nabla U) = 0$$

$$\nabla \cdot (\nabla U) = \Delta U$$

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$$

$$\mathbf{L} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla$$

$$\nabla = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{\hbar r^2} \mathbf{r} \times \mathbf{L}$$

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) + \mathbf{B} \times (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) + \mathbf{C} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = 0$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) &= [(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{D}]\mathbf{C} - [(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C}]\mathbf{D} \\ &= [(\mathbf{C} \times \mathbf{D}) \cdot \mathbf{A}]\mathbf{B} - [(\mathbf{C} \times \mathbf{D}) \cdot \mathbf{B}]\mathbf{A} \end{aligned}$$

$$\nabla(UV) = U \nabla V + V \nabla U$$

$$\Delta(UV) = U \Delta V + 2(\nabla U) \cdot (\nabla V) + V \Delta U$$

$$\nabla \cdot (U\mathbf{A}) = U \nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla U$$

$$\nabla \times (U\mathbf{A}) = U \nabla \times \mathbf{A} + (\nabla U) \times \mathbf{A}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})$$

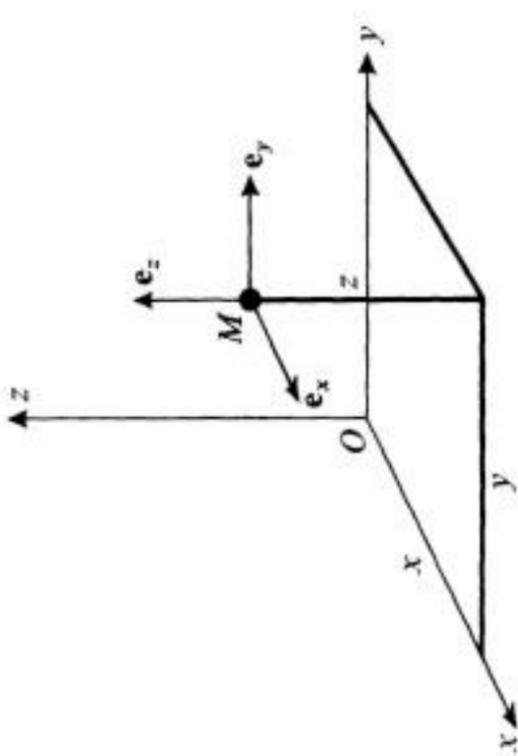
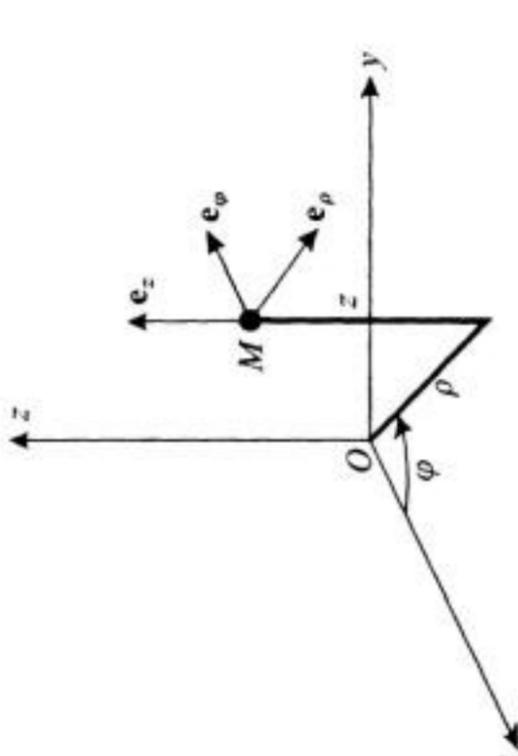
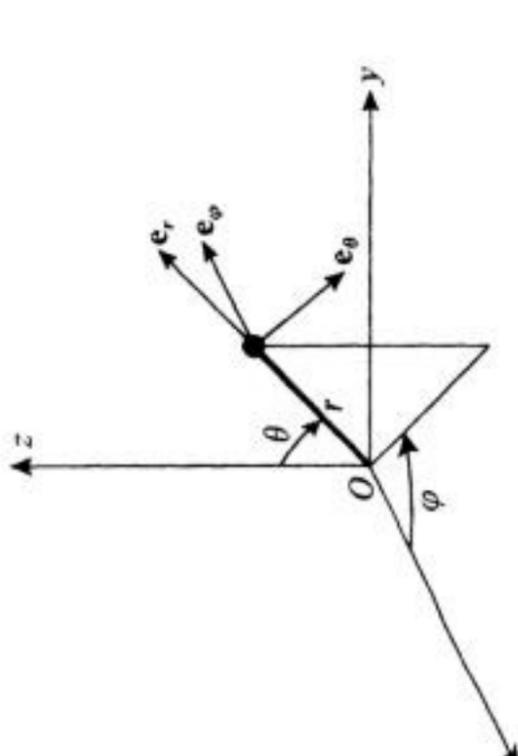
$$\nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{B}$$

$$\nabla \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{A}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{A}) + \mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{B}$$

N.B. :  $\mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{A}$  est un vecteur dont les composantes sont données par :

$$\begin{aligned} (\mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{A})_i &= B_j \partial_j A_i = \sum_j B_j \frac{\partial}{\partial x_j} A_i \\ &\quad (i = x, y, z) \end{aligned}$$

# Systèmes de coordonnées

	Cartésiennes	Cylindriques	Sphériques
DEFINITIONS	 $U = U(x, y, z)$ $\mathbf{A} = A_x \mathbf{e}_x + A_y \mathbf{e}_y + A_z \mathbf{e}_z$ $A_x = A_x(x, y, z)$ $A_y = A_y(x, y, z)$ $A_z = A_z(x, y, z)$	 $U = U(\rho, \varphi, z)$ $\mathbf{A} = A_\rho \mathbf{e}_\rho + A_\varphi \mathbf{e}_\varphi + A_z \mathbf{e}_z$ $A_\rho = A_\rho(\rho, \varphi, z)$ $A_\varphi = A_\varphi(\rho, \varphi, z)$ $A_z = A_z(\rho, \varphi, z)$	 $U = U(r, \theta, \varphi)$ $\mathbf{A} = A_r \mathbf{e}_r + A_\theta \mathbf{e}_\theta + A_\varphi \mathbf{e}_\varphi$ $A_r = A_r(r, \theta, \varphi)$ $A_\theta = A_\theta(r, \theta, \varphi)$ $A_\varphi = A_\varphi(r, \theta, \varphi)$
GRADIENT	$\nabla U = (\partial U / \partial x) \mathbf{e}_x + (\partial U / \partial y) \mathbf{e}_y + (\partial U / \partial z) \mathbf{e}_z$	$(\nabla U)_\rho = \partial U / \partial \rho$ $(\nabla U)_\varphi = [\partial U / \partial \varphi] / \rho$ $(\nabla U)_z = \partial U / \partial z$	$(\nabla U)_r = \partial U / \partial r$ $(\nabla U)_\theta = [\partial U / \partial \theta] / r$ $(\nabla U)_\varphi = [\partial U / \partial \varphi] / (r \sin \theta)$
LAPLACIEN	$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$	$\Delta U = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial U}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$	$\Delta U = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rU) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}$
DIVERGENCE	$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho A_\rho) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta A_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi}$
ROTATIONNEL	$\nabla \times \mathbf{A} = (\partial A_z / \partial y - \partial A_y / \partial z) \mathbf{e}_x + (\partial A_x / \partial z - \partial A_z / \partial x) \mathbf{e}_y + (\partial A_y / \partial x - \partial A_x / \partial y) \mathbf{e}_z$	$(\nabla \times \mathbf{A})_\rho = (\partial A_z / \partial \varphi) / \rho - \partial A_\varphi / \partial z$ $(\nabla \times \mathbf{A})_\varphi = \partial A_\rho / \partial z - \partial A_z / \partial \rho$ $(\nabla \times \mathbf{A})_z = [\partial (\rho A_\varphi) / \partial \rho - \partial A_\rho / \partial \varphi] / \rho$	$(\nabla \times \mathbf{A})_r = [\partial (\sin \theta A_\varphi) / \partial \theta - \partial A_\theta / \partial \varphi] / (r \sin \theta)$ $(\nabla \times \mathbf{A})_\theta = [\partial A_r / \partial \varphi - \sin \theta \partial (r A_\varphi) / \partial r] / (r \sin \theta)$ $(\nabla \times \mathbf{A})_\varphi = [\partial (r A_\theta) / \partial r - \partial A_r / \partial \theta] / r$