

# Mécanique Quantique et Physique Atomique

**Thierry Klein** (22 cours)

[thierry.klein@neel.cnrs.fr](mailto:thierry.klein@neel.cnrs.fr) - 04 76 88 90 64

+16 TDs

1 contrôle continu = 30% de la note avec règle de max

= 1QCM + 1DM

## Pré-requis :

**Quanta de lumière et corps noir**

**Dualité onde-corpuscule,**

Paquets d'ondes, Notation de Dirac (bra-ket),

Opérateurs (dont formalisme matricielle),

Principe d'incertitude, Equation de Schrödinger,

**Puits de potentiel (V constant) + barrières**

**Oscillateur harmonique, Moment cinétique et spin**

**Atome d'Hydrogène**

**Aspects mathématiques :**

**Transformées de Fourier, Intégrales (multiples)**

**Espaces vectoriels, Fonction delta**

**Matrices (valeurs et états propres)**

Ne seront **PAS** traités (voir S2 et S3)

Mécanique quantique relativiste (diffusion) = S2,

Electrodynamique quantique = S3/PSC

Seconde quantification = S3/MQ

## Et pour cette année

### **1. Rappels, symétries et invariances**

- A.** Les postulats de la mécanique quantique (rappels)
- B.** Générateurs, lois de conservation (Noether)
- C.** Symétries, dégénérescence (théorème de Wigner)

Application : systèmes périodiques et potentiel central (cas de l'atome d'hydrogène).

### **2. Méthodes de résolution**

- A.** Théorie des perturbations (1er et 2eme ordre)

Application : corrections relativistes de l'atome d'hydrogène (**structure** fine I)

- B.** Perturbations dépendantes du temps
- C.** Méthode variationnelle.

### **3. Hamiltonien sous champ magnétique**

- A.** Quantification des niveaux sous champ magnétique (niveaux de Landau)
- B.** Couplage spin-orbite (structure fine II) et Structure hyperfine
- C.** Diamagnétisme et paramagnétisme des solides (introduction).

### **4. Atomes à plusieurs électrons**

- A.** Potentiel effectif (corrélations), termes spectraux
- B.** Interaction d'échange règles de Hund
- C.** Notions de physique moléculaire

### **5. Interaction atome/lumière**

- A.** Diffusion (notion)
- B.** Oscillations de Rabi, transition résonante
- C.** Matrice densité et représentation de Bloch, relaxation
- D.** Règles de sélection (Wigner-Eckhart (notions)) et règle d'or de Fermi

Chap.1

---

Rappels, symétries et invariances



## A. Les postulats de la mécanique quantique (rappels)

- P1. La connaissance de l'état quantique (à  $t_0$ ) est complètement contenue dans une **fonction d'onde** complexe = un **vecteur** d'un espace de Hilbert de dimension (in)finie
- 

Densité de probabilité de trouver la particule dans un volume  $d^3x$  :

$$\omega(x) = |\Phi(x)|^2$$

La fonction d'onde peut alors être **décomposée** sur une **base** de fonctions d'ondes particulières (vecteurs propres d'un opérateur donné)  
= **paquet d'ondes** :

$$\rightarrow \Phi(x) = \sum a_k \Phi_k(x)$$

par exemple les **ondes planes** (vecteurs propres de l'opérateur  $p$ )

$$\Phi_k(x) \equiv e^{i(kx - \omega t)} \quad \text{et} \quad \Phi(x) = 1/\sqrt{2\pi} \int \psi(k) \Phi_k(x) dk$$

ou les **fonctions de Dirac** (vecteurs propres de l'opérateur  $x$ ) :

$$\Phi(x) = \int \Phi(x') \delta(x - x') dx'$$

Certains états quantiques (spin par exemple) ne peuvent pas être défini à partir d'une fonction  $\Phi(x) \Rightarrow$  généralisation de la notation

**Notation de Dirac** espace des «ket» :  $|n\rangle$

$$|\Phi\rangle = \sum \lambda_n |n\rangle \quad |\Phi\rangle = \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \dots \\ \lambda_n \\ \dots \end{pmatrix} = \text{vecteur «colonne» (de dimension (in)finie)}$$

on définit un espace dual = espace des «bra» :  $\langle n|$

$$\sum \lambda_n |n\rangle \rightarrow \sum \lambda_n^* \langle n| = \text{vecteur «ligne» (de même dimension)}$$

**Espace de Hilbert  $\Rightarrow$  produit scalaire**  $\langle n|m\rangle$

dans l'espace des positions, on a  $\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = \int \Phi_1^*(x) \Phi_2(x) dx$

on note  $|x_0\rangle \leftrightarrow \delta(x - x_0)$  l'état «particule en  $x_0$ »

et  $|p_0\rangle \leftrightarrow \delta(p - p_0)$  l'état «particule d'impulsion  $p_0$ »

$$\text{alors } \langle x | \Phi \rangle = \Phi(x) \quad \langle p | \Phi \rangle = \psi(p) \quad \langle x | p \rangle = 1/\sqrt{2\pi\hbar} e^{ipx/\hbar}$$

- P2. A toute propriété *observable* (position, énergie,...) est associée un opérateur (A) agissant sur les vecteurs (sous espace) définis en P1

Un opérateur transforme une fonction d'onde (un vecteur) en une autre fonction d'onde (autre vecteur).

en notation de Dirac, A est une **matrice** nxn

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{1n} & a_{2n} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

Les opérateurs seront toujours **LINEAIRES**  $A[\alpha_1\Phi_1 + \alpha_2\Phi_2] = \alpha_1 A[\Phi_1] + \alpha_2 A[\Phi_2]$

Pour connaître l'action d'un opérateur sur n'importe quel vecteur,  
il suffit de connaître son action sur une base.

$$\text{Opérateur adjoint : } \langle A\Phi | \Psi \rangle = \langle \Phi | A^\dagger \Psi \rangle$$

$$\text{Opérateur Hermitique = auto-adjoint } A = A^\dagger$$

Un opérateur associé à une grandeur physique mesurable est appelé **observable**  
il est alors hermitique (valeur propre réel, voir suite)

par exemple l'opérateur position  $x[\Phi(x)] = x \times \Phi(x)$

ou l'opérateur quantité de mouvement

$$p \Leftrightarrow \frac{\hbar \nabla}{i}$$

$-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m}$  = énergie cinétique       $\vec{r} \otimes \vec{p}$  = moment cinétique

$$-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(x) = \text{HAMILTONIEN (énergie totale)}$$

**MOYENNE** (statistique) de l'observable :  $\langle A \rangle = \frac{\int \Phi^*(x) A[\Phi(x)] dx}{\int \Phi^*(x) \Phi(x) dx}$

ou en notation de Dirac

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \Phi | A \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

et la position moyenne de la particule est (PARFAITEMENT DEFINIE) :

$$\langle x \rangle = \int \Phi^* x[\Phi(x)] dx = \int x |\Phi(x)|^2 dx$$

et la quantité de mouvement moyenne de la particule est :

$$\langle p \rangle = \hbar \int \psi^*(k) k[\psi(k)] dk = \int \Phi^*(x) \frac{\hbar \nabla}{i} [\Phi(x)] dx$$

- P3. Une mesure de la grandeur physique associée à  $A$  ne peut donner qu'une *valeur propre* de  $A$ .

$$A\Phi_n = a_n\Phi_n$$

L'ensemble des valeurs propres forment le **spectre** de l'opérateur

Dans la base de ces états propres la matrice  $A$  est **diagonale**

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

Deux fonctions d'ondes associées à des **valeurs propres différentes sont orthogonales**

$$\text{par exemple } (\hbar/i)(\partial/\partial x)e^{ikx} = \hbar k e^{ikx} = p e^{ikx}$$

donc les ondes planes sont les états propres de l'opérateur impulsion de valeur propres  $p$

$$\text{de même } x\delta(x - x_0) = x_0\delta(x - x_0)$$

donc les fonctions de Dirac sont les états propres de l'opérateur position de valeur propres  $x_0$

et les énergies sont les valeurs propres de **l'HAMILTONIEN**

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n$$

Les opérateurs ne **commutent** pas nécessairement  $A[B[\Phi(x)]] \neq B[A[\Phi(x)]]$

on peut définir le (opérateur) **COMMUTATEUR** :  **$AB-BA = [A,B]$**

avec par exemple  $[x, p] = i\hbar$

$[A,B]=0 \Leftrightarrow A$  et  $B$  ont un jeu de vecteurs propres commun

Si plusieurs fonctions d'ondes correspondent à une même valeur propre  
on dit qu'il y a **dégénérescence**

attention la somme de deux vecteurs propres n'est (généralement) pas un  
vecteur propre (sauf si valeur propre identique)

- P4. Le résultat de cette mesure est probabiliste. Les grandeurs mesurées sont soumises au principe d'incertitude (= écart-type des histogrammes de mesure)
- 

si  $\Phi$  est un **état propre** de  $A$  ( $\Phi_n$  de valeur propre  $a_n$ )

alors la mesure est parfaitement définie, égale à  $a_n$

mais si  $\Phi$  n'est pas un état propre de  $A$

$$\Phi = \sum c_n \Phi_n \text{ et } \langle A \rangle = \sum a_n |c_n|^2$$

alors la mesure donnera  $a_n$  avec la probabilité

$$|c_n|^2 = | \langle \Phi_n | \Phi \rangle |^2$$

$$c_n = \int \Phi_n^*(x) \Phi(x) dx$$

le résultat de la mesure a ainsi un caractère statistique

**= répétition de N mesures sur des états strictement identiques**

Si on note  $\Delta a = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$

= écart type de la distribution des résultats de la mesure sur un ensemble de N particules identiques (largeur de l'histogramme)

$$\Delta a \Delta b \geq | \langle [A, B] \rangle | / 2$$

Par exemple :  $[x, p] = i\hbar$

$$\Rightarrow \Delta x \Delta p \geq \hbar / 2$$

**= Heisenberg**

**où h vaut (heureusement) :  $6.6210^{-34}$  Js**

On ne peut jamais *connaître* (prédire) *exactement* le résultat de mesures de deux quantités physiques associées à des opérateurs ne commutant pas

et inversement si deux opérateurs commutent  $[A, B] = 0$  alors les grandeurs physiques associées peuvent être déterminées simultanément (sur un vecteur propre commun) [mais pas forcément !]



Sommerfeld : règle de quantification  
(pour tout couple de variables conjuguées de Lagrange E-t,...)

$$\oint p_x dx = nh$$

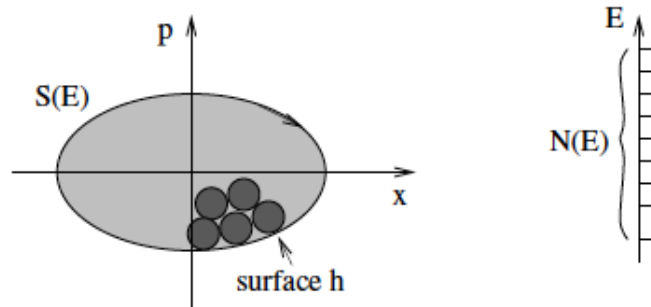
← taille d'un état

↑  
nombre d'états

mais valable que pour les systèmes périodiques !

Formule de **Weyl** : nombre d'états quantiques d'énergie inférieure à E :

$$N(E) = \frac{S(E)}{(2\pi\hbar)^d}$$



**Particule dans une boîte (L)**  $p = \frac{nh}{2L} \rightarrow E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \sim 10 \text{ eV pour } L \sim 1 \text{ Å}$   
 -> stabilité de la matière

**Orbitales atomiques**  $(2\pi r)(mv) = nh$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{A}{r^2} \rightarrow mv^2 = \frac{A(2\pi)(mv)}{nh} \rightarrow v = \frac{(2\pi A/h)}{n} \rightarrow E_n = \frac{mv^2}{2} - \frac{A}{r} = -\frac{E_0}{n^2}$$

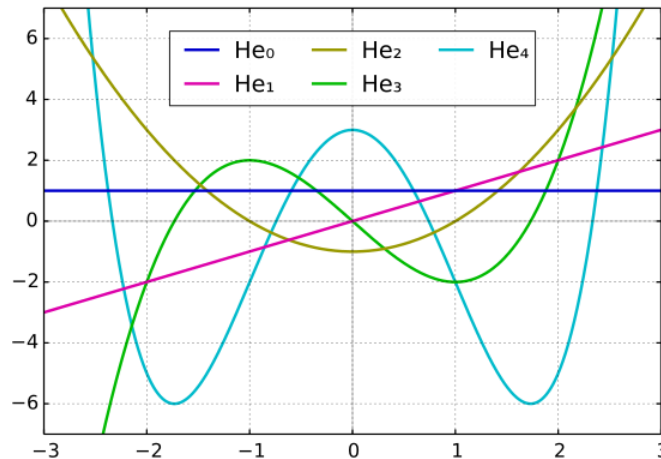
## Oscillateur harmonique

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \rightarrow E_n = n\hbar\omega$$

$$\langle X | \Phi_n \rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-X^2/2} \left( \frac{1}{n! 2^n} \right)^{1/2} H_n(X) \quad \text{où } H_n \text{ est un **polynôme d'Hermite**,}$$

$$X = \sqrt{\lambda}x \text{ avec } \lambda = m\omega/\hbar$$

$$H_n(X) = \left( 2X - \frac{d}{dX} \right) H_{n-1}(X) \text{ avec } H_0 = 1$$



avec :

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2X$$

$$H_2 = 4X^2 - 2$$

...

Probabilité de présence  $\langle \Phi_n | \Phi_n \rangle = |\Phi_n|^2 \longleftrightarrow \omega_{cl} = \frac{1}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{1 - (x/a)^2}}$   
 $(\omega_{cl} \cdot dx = 2dt/T)$

Energie de «point zéro» :  $E_0 = \hbar\omega/2 \longleftrightarrow \text{Heisenberg}$

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$$

- P5. Après la mesure, l'état du système est *projeté* dans le sous-espace engendré par le(s) vecteur(s) propre(s) associé(s) à la valeur propre mesurée
- 

Ce processus de mesure ne nécessite **pas** la présence d'un expérimentateur. Il se produit dès que la particule quantique influence son environnement, et peut donc se produire aussi bien dans une pièce vide, que sur une île déserte!

Ce phénomène est en fait incessant et omniprésent, c'est le contraire qui est plutôt exceptionnel : un système peut être considéré comme étant (approximativement) isolé que pendant un certain intervalle de temps appelé le **temps de décohérence**

~  $1\mu\text{s}$  pour une molécule dans un vide de laboratoire à  $10^{-24}\text{s}$  pour une poussière dans l'air

La mécanique quantique n'a jamais été mise à défauts à l'échelle microscopique (et même certain états quantiques macroscopiques comme l'état supraconducteur)

le chat de Schrodinger.... est **mort ET vivant**

mais devient mort **OU** vivant  
si on ouvre la boîte !



- P6. L'évolution temporelle du système est *totalelement déterminée* par l'équation de Schrödinger

---


$$H\Phi = i\hbar\partial\Phi/\partial t \quad (\text{ou } H|\Phi\rangle = i\hbar\frac{\partial|\Phi\rangle}{\partial t})$$

$$\text{en écrivant : } \Phi(t) = \sum c_n(t)\Phi_n$$

$$i\hbar\frac{\partial c_n}{\partial t} = \sum_m \langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle c_m$$

$$\text{et si } H\Phi_n = E_n\Phi_n \text{ alors } \langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle = E_n\delta_{n,m}$$

$$\text{et } \Phi(x, t) = \sum c_n(0)e^{-iE_nt/\hbar}\Phi_n$$

### Remarque 1 :

pour un potentiel donné, il existe des fonctions d'onde appelées ondes **stationnaires**, dont la « forme » reste invariante (i.e. le module seule la phase varie). Chaque onde stationnaire a une **énergie précise**.

### Remarque 2 :

toute fonction d'onde conserve sa norme au cours du temps mais en général les états ne sont **pas stationnaires**, et leur **forme** évolue au cours du temps.

### Remarque 3 :

évolution temporelle de la somme = somme des évolution temporelle  
= principe de superposition.

### Remarque 4 :

l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des constituants élémentaires ou des ensemble de constituants (atomes, molécules) **isolés de leur environnement**.

**Ici isolé = le système ne modifie pas l'environnement (ne change pas son état)**

**Sinon, on peut (doit) se contenter d'une description classique du système**

Par contre l'environnement peut exercer sur la particule une force  $F$  décrite par un potentiel  $V(x)$

## B. Générateurs, lois de conservation (Noether) et symétries (théorème de Wigner)

Si on connaît  $\Phi(t)$ , alors pour un décalage infinitésimal

$$\Phi(t + \tau) = \Phi(t) + \tau \frac{d\Phi}{dt} = \Phi(t) - i \frac{\tau H \Phi}{\hbar} = (1 - i \frac{\tau H}{\hbar}) \Phi$$

et on peut donc *reconstruire* (= **générer**) l'évolution complète à partir d'une transformation exponentielle

$$|\Phi(x, t) \rangle = S(t) |\Phi(x, 0) \rangle \quad \text{avec} \quad S = \exp(-\frac{iHt}{\hbar}) = \sum \frac{1}{n!} (-\frac{iHt}{\hbar})^n$$

Pour des exemples : voir la page web de **Frédéric Faure**

[http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~faure/enseignement/meca\\_q/animations/](http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~faure/enseignement/meca_q/animations/)

$$\text{Remarque : } |\Psi(t) \rangle = S(t) |\Psi(0) \rangle = (1 - i \frac{tH}{\hbar} - \frac{t^2 H^2}{2\hbar^2} + \dots) |\Psi(0) \rangle$$

$$\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle = (1 - i \frac{t}{\hbar} \langle \Psi(0) | H | \Psi(0) \rangle - \frac{t^2}{2\hbar^2} \langle \Psi(0) | H^2 | \Psi(0) \rangle + \dots)$$

$$|\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle|^2 = (1 - \frac{t^2}{2\hbar^2} \langle H^2 \rangle)^2 + (\frac{t}{\hbar} \langle H \rangle)^2$$

Si une fonction d'onde évolue en fonction du temps alors

$$|\langle \Phi(0) | \Phi(t) \rangle|^2 = 1 - (t/\Delta t)^2 + o(t^3) \quad \text{avec} \quad \Delta t = \frac{\hbar}{\Delta E}$$

$S(t)$  = opérateurs unitaires vérifiant :

$$S(t_1+t_2)=S(t_1)S(t_2), S^{-1}(t)=S^+(t) [=S(-t)] \text{ et } S(0)=1$$

Ils forment un **groupe** (de Lie de dimension 1)

dont le **générateur** est le Hamiltonien  $H$  = groupe d'évolution dans le temps

De même, pour une translation dans l'espace réel

$$\Phi(x - \lambda) = \Phi(x) - \lambda \frac{d\Phi}{dx} + \frac{\lambda^2}{2} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + \dots = \exp(-i \frac{p}{\hbar} \lambda)$$

on peut donc définir l'opérateur translation tel que

$$|\Phi(x - \lambda) \rangle = T(\lambda) |\Phi(x) \rangle$$

et le **générateur** du groupe des opérateurs de **translation** est

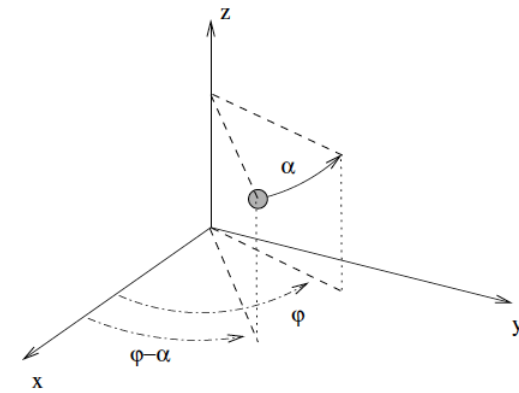
l'opérateur **impulsion**  $p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

$$T(\lambda) = \exp(-i \frac{p}{\hbar} \lambda)$$

(et de même  $-x$  est le générateur des translation en impulsion)

et pour une rotation (autour de Oz) :

$$\Phi(\varphi - \alpha) = \Phi(\varphi) - \alpha(\partial/\partial\varphi)\Phi$$



le **générateur** de ce groupe de **rotation** est donc

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \text{moment cinétique (selon z)}$$

$$[L^2, L_z] = 0 \quad \text{Fonctions propres communes, = harmoniques sphériques}$$

$$L^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m \quad \text{et} \quad L_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m$$

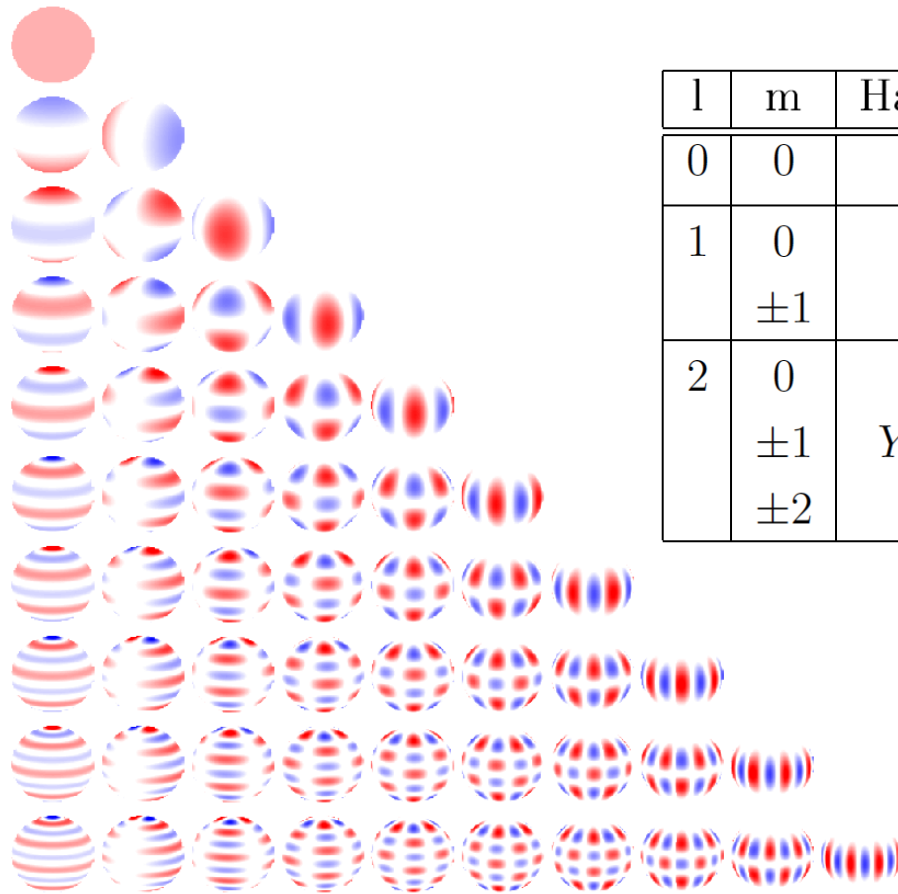
$$-l \leq m \leq l$$

$$Y_l^m = \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

Polynôme de Legendre

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$





| l | m       | Harmonique sphérique $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$                                                 |
|---|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | 0       | $Y_{0,0} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$                                                              |
| 1 | 0       | $Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos(\theta)$                                      |
|   | $\pm 1$ | $Y_{1,\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$              |
| 2 | 0       | $Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$                            |
|   | $\pm 1$ | $Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$ |
|   | $\pm 2$ | $Y_{2,\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$             |

$$|\Phi(\varphi - \alpha)\rangle = R_z(\alpha)|\Phi(\varphi)\rangle$$

$$R_z(\alpha) = \exp\left(-i \frac{L_z}{\hbar} \alpha\right)$$

Comme pour E-t, on peut écrire une incertitude « angle-moment cinétique »

$$\Delta\varphi \Delta L_z \approx \hbar$$

Remarque : dans l'espace des **spins**

Pour un spin 1/2 on note  $|+ \rangle$  et  $| - \rangle$

les vecteurs propres de valeurs propres  $\pm \frac{\hbar}{2}$

$$S_z = \hbar/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, S_x = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ et } S_y = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

matrice de **Pauli**

$[S_i, S_j] = i\hbar S_k \text{ et } [S_i, S^2] = 0$

 = règles de commutation des moments cinétiques

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = 3\hbar^2/4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$R_y(\theta) = \exp(-iS_y\theta/\hbar) = \cos(\theta/2).Id - i\sin(\theta/2)\sigma_y$$

il y a un angle de **180° entre +z et -z** dans l'espace réelle  
mais dans **l'espace de spins** :

$|+ \rangle$  et  $| - \rangle$  sont ORTHOGONAUX

**rotation de  $\theta$  dans l'espace réel = rotation de  $\theta/2$  dans l'espace des spins**

Soit A le générateur d'un groupe (de symétrie de paramètre  $\lambda$ )

**et si  $[H,A]=0$  alors :  $\rightarrow$  conservation de  $\langle A \rangle$**

$$\begin{aligned}\langle A \rangle (t) &= \langle \Phi(t) | A | \Phi(t) \rangle = \langle \Phi(0) | S^\dagger A S | \Phi(0) \rangle = \langle \Phi(0) | S^\dagger S A | \Phi(0) \rangle \\ &= \langle \Phi(0) | S(-t) S(t) A | \Phi(0) \rangle = \langle A \rangle (0)\end{aligned}$$

Remarque, on a :  $\frac{d \langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle$  (si A ne dépend pas explicitement de t)

Comme H commute avec lui même, l'énergie se conserve !

Théorème de **Noether** : à toute **invariance** d'un système est associée une **grandeur physique conservée = valeur propre du générateur**

par exemple si le système est invariant par translation, le potentiel est constant  
et H commute avec p : la quantité de mouvement se conserve

invariance par rotation dans l'espace [potentiel central]  $\iff$  moment cinétique

En présence d'un **champ électromagnétique**  $\vec{E} = -\vec{\nabla}(U) - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$  et  $\vec{B} = r\vec{o}t\vec{A}$

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = q[\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}] \iff \boxed{H = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q\vec{A}]^2 + qU}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \text{ et } \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

l'Hamiltonien est alors bien **invariant** par le changement de Jauge

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}(\chi) \text{ et } U \rightarrow U' = U - \frac{\partial \chi}{\partial t}$$

et la fonction d'onde (*définie à une phase près*) peut être « changée » (voir TD) en

$$\Phi(\vec{x}, t) \rightarrow \Phi'(\vec{x}, t) = \exp(-iq\frac{\chi}{\hbar})\Phi(\vec{x}, t)$$

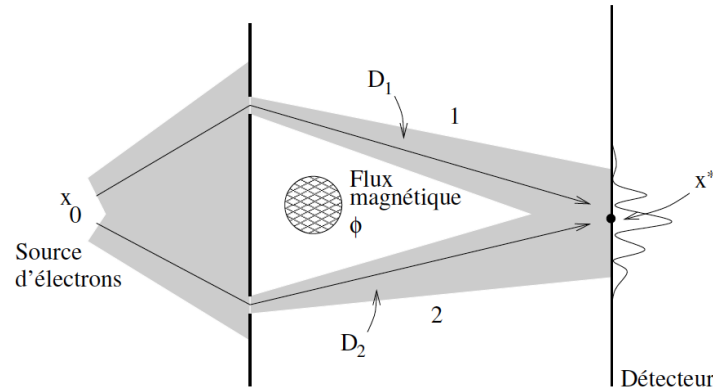


**invariance de Jauge**  $\iff$  **conservation de la charge (q)**

Remarque : cette invariance de Jauge est intimement liée au fait que les photons ont une masse nulle (dans les équations de Maxwell) et la **supraconductivité** est une transition de phase dans laquelle **l'invariance de Jauge est brisée**  
=> les photons acquièrent une masse.....

Le spectre en énergie et la **norme** de la fonction d'onde sont donc invariants par ce changement de jauge MAIS

la **présence d'une phase** peut donner lieu à des phénomènes d'interférence qui n'ont bien entendu aucun équivalent classique



La conséquence surprenante de cette expérience, est qu'un champ magnétique  $B$  peut influencer le mouvement d'électrons qui ne le traversent même pas. (Mais dont la fonction d'onde le contourne).

**Effet Bohm-Aharonov (voir TD)**

$$I = |\Phi_1 + \Phi_2|^2 = I_0(1 + \cos(2\pi\Phi/\Phi_0))$$

de même en physique des particules, l'Hamiltonien (interaction faible/forte) est invariant par une « transformation de jauge » impliquant la conservation de *la couleur, du nombre baryonique et/ou leptonique* qui permettent de déterminer les « transformations » autorisées des particules  
**(voir physique des particules)**

## C. Symétries, dégénérescence (théorème de Wigner)

Comme  $[H, A] = 0$ , on peut chercher le spectre de  $H$  dans les sous-espaces (dit irréductibles)  $\mathcal{H}_a$  de l'opérateur  $A$  (associées aux différentes valeurs propres  $a_n$ ,  $\mathcal{H} = \bigoplus_a \mathcal{H}_a$ )

Remarque : si le groupe engendré par  $A$  est **commutatif**, les sous-espaces sont de dimension 1 = **non dégénéré**

**brisure de symétrie  $\Rightarrow$  levée de dégénérescence**

quelques exemples :

pour  $V = 0$  (ou plus généralement  $V = V_0$ )  $H = p^2/2m$

$$\Phi = Ae^{-px/\hbar} + Be^{px/\hbar}$$

n'est **PAS** un état propre de  $H$  car ce n'est PAS un état propre de  $p$

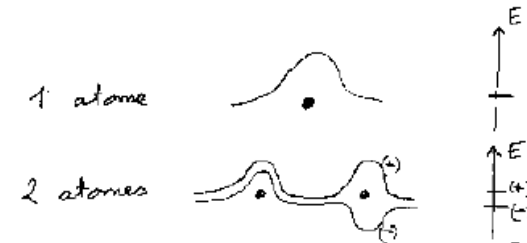
( $|\Phi|^2$  doit être **indépendant** de  $x$ , invariance en translation)

Si  $V(x) = V(-x)$ ,  $[H, P] = 0$

(ou l'opérateur  $P$  est l'opérateur parité)

$$P\Phi(x) = \Phi(-x)$$

et la fonction d'onde est soit paires soit impaires



Dans un **cristal** le potentiel (et donc l'Hamiltonien) sont invariants par toute **translation  $T_R$  d'un pas du réseau** (a) (et non pas translation infinitésimale)  
[ou angle fini pour les orbitales moléculaires, par exemple benzène]

$$T_R(H\psi) = H(r + R)\psi(r + R) = H(r)\psi(r + R) = H(T_R\psi)$$

$$T_RT_{R'}\psi = T_R\psi(r + R') = \psi(r + R' + R) = T_{R+R'}\psi$$

pour  $\boxed{\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3}$   $C(\vec{R}) = C(\vec{a}_1)^{n_1}C(\vec{a}_2)^{n_2}C(\vec{a}_3)^{n_3}$

$C(\vec{a}_i)$  est un complexe que l'on peut écrire sous la forme  $e^{2\pi i x_i}$

en écrivant  $\vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3$  on a donc  $C(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}$

où  $\boxed{\vec{a}_i\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}}$

les vecteurs  $\vec{b}_i$  définissent le **RESEAU RECIPROQUE** (voir physique du solide)

$\psi(r + R) = c(R)\psi = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi(r) \rightarrow \psi$  peut se mettre sous la forme  $\boxed{\psi(r) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k}}(r)}$

avec  $u_{\vec{k}}(r + R) = u_{\vec{k}}(r)$  THEOREME DE BLOCH

## Cas du potentiel central :

si  $H$  est invariant par rotation,  $[H, L_i] = 0^*$ , les sous-espaces propres de  $H$  sont les représentations irréductibles du groupe des rotations (les  $D_i$ ) (groupe de Lie de dimension 3 [noté  $SO(3)$ ]) engendré par les  $Y_{l,m}$

$$H \text{ peut s'écrire } \begin{pmatrix} a_0 I & 0 & 0 \\ 0 & a_1 I & 0 \\ 0 & 0 & \dots \end{pmatrix} \quad Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{D_0} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{D_1} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\dots}$

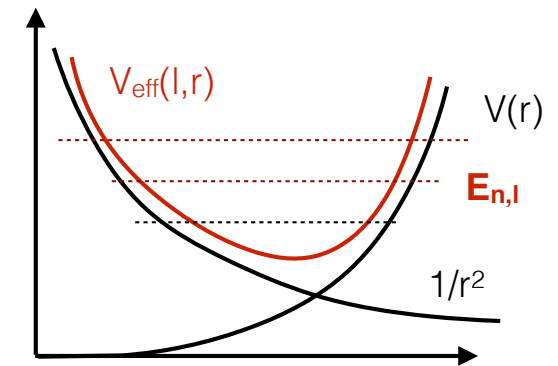
Les (trois) rotations « primaires » **ne commutent pas**

**ET DONC LE SPECTRE DE  $H$**  est dégénéré en  $m$ ,  $2l+1$  fois

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \tan \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \boxed{\frac{L^2}{\hbar^2 r^2}}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \left[ \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right]$$

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \Psi(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad \text{avec} \quad V_{eff} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$



\*  $L^2$  commute avec tous les générateurs du groupe, c'est un opérateur dit de Casimir du groupe



Exemple :  $V(r) = m\omega^2 r^2/2 \rightarrow E_{n,l} = \hbar\omega(2n + l + 3/2)$

**et dans le cas de l'atome d'hydrogène**

$$V_{eff} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Polynôme de Laguerre

$$R_{n,l}(r) = \exp(-\gamma r) \times r^l \times v(r) \quad \gamma^2 = -2mE/\hbar^2$$

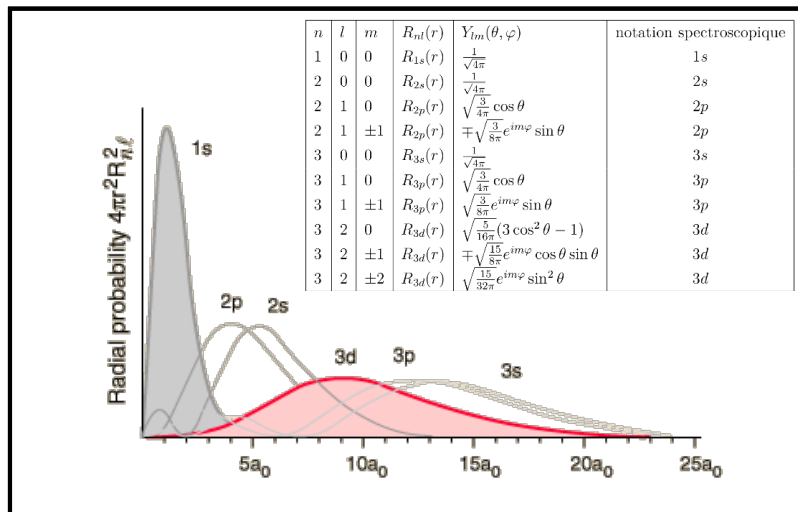
$$R_{1,0} \propto e^{-r/a_0} \quad R_{2,0} \propto (1 - r/2a_0)e^{-r/2a_0}$$

$$R_{2,1} \propto (r/a_0)e^{-r/2a_0}$$

$$R_{3,0} \propto (3 - 6r/a_0 + 2(r/a_0)^2)e^{-r/3a_0}$$

$$R_{3,1} \propto (2 - r/a_0)(r/a_0)e^{-r/3a_0}$$

$$R_{3,2} \propto (r/a_0)^2 e^{-r/3a_0}$$



Avec :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

le spectre est dégénéré en m (invariance par rotation) **mais aussi en l** ?

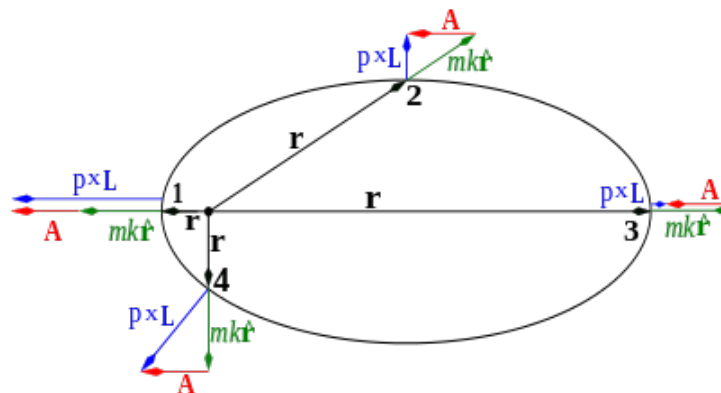
Cette seconde dégénérescence découle **d'une autre invariance** :  
la conservation du vecteur de Runge-Lenz.

En effet, pour les force en  $-k/r^2$ , on peut montrer en mécanique classique  
 que hormis l'énergie et le moment cinétique

le vecteur  $\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{p} \wedge \vec{L} - \vec{L} \wedge \vec{p}) - mk\vec{u}_r$  est conservé (« loi de Képler »),

pour nous (mécanique quantique)  $[\vec{A}, H] = 0$

et cette seconde règle de commutation conduit à la **dégénérescence en l**.



## Chap.2

---

### Méthodes de résolution

## A. Théorie des perturbations (1er et 2eme ordre)

$$H = \underbrace{\sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right)}_{\text{soluble (atome hydrogène)}} + \underbrace{\text{corrections relativistes} + \text{spin/spin} + \text{spin/orbite} + \text{e/e} + \text{e/ions} + \dots}_{\text{insoluble et pourtant fondamentale !}}$$

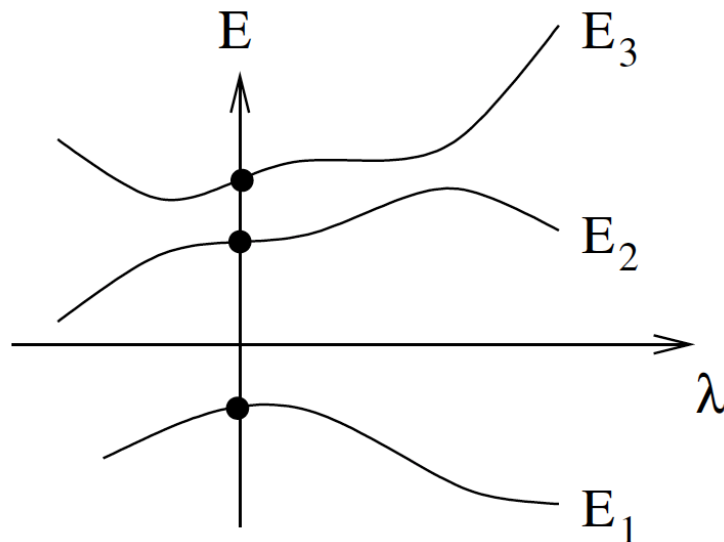
un certain nombre de problèmes peuvent être résolus **numériquement** ou utilisation de méthodes **d'approximation** (solution approchée mais suffisante)

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

↓  
soluble

↓  
**perturbation = correction faible**

$$H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle \quad \text{et} \quad \langle n' | H_1 | n \rangle \text{ connus}$$



On cherche  $E_n$  sous la forme

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$$

↓                      ↓  
correction d'ordre 1, d'ordre 2, ....

$$\text{et} \quad |\Phi_n\rangle = |n\rangle + \lambda |\varphi_n^1\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^2\rangle + \dots$$

**Etats NON DEGENERES**

On "norme"  $|\Phi_n\rangle$  en imposant  $\langle n|\Phi_n\rangle = 1$  alors  $\langle n|\varphi^i\rangle = 0$

$$(H_0 + \lambda H_1)(|n\rangle + \lambda|\varphi_n^1\rangle + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1)(|n\rangle + \lambda|\varphi_n^1\rangle + \dots)$$

et en identifiant les termes d'ordre 1 (termes en  $\lambda$ )

$$H_0|\varphi_n^1\rangle + H_1|n\rangle = E_n^0|\varphi_n^1\rangle + E_n^1|n\rangle$$

et donc

$$E_n^1 = \langle n|H_1|n\rangle$$

$$|\varphi_n^1\rangle = \sum_{n'} |n'\rangle \langle n'|\varphi_n^1\rangle = \sum_{n' \neq n} |n'\rangle \langle n'|\varphi_n^1\rangle$$

relation de fermeture

$$|\varphi_n^1\rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n'|H_1|n\rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0} |n'\rangle$$

et en identifiant les termes d'ordre 2 (termes en  $\lambda^2$ )

$$H_0|\varphi_n^2\rangle + H_1|\varphi_n^1\rangle = E_n^0|\varphi_n^2\rangle + E_n^1|\varphi_n^1\rangle + E_n^2|n\rangle$$

$$\text{soit } E_n^2 = \langle n|H_1|\varphi_n^1\rangle = \sum_{n' \neq n} \langle n|H_1|n'\rangle \langle n'|\varphi_n^1\rangle$$

$$\text{i.e. } E_n^2 = \langle \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n|H_1|n'\rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}$$

par exemple pour une correction en **cx<sup>p</sup>** de l'oscillateur harmonique

**pour l'état fondamental**

$$E_0^0 = \frac{\hbar\omega}{2} \text{ et } \langle x|0\rangle = \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{1/4}} \exp(-x^2/2\sigma^2) \text{ avec } \sigma = \sqrt{\hbar/m\omega}$$

$$\xi|n\rangle = \sqrt{n/2}|n-1\rangle + \sqrt{(n+1)/2}|n+1\rangle \text{ avec } \xi = x/\sigma$$

**pour p=1**, le premier ordre est nul par parité,

pour le second ordre seul le terme  $n = 1$  est non nul

$$\text{avec } E_0^2 = -c^2\sigma^2/2\hbar\omega_0 = -c^2/2k$$

remarque : dans ce cas on trouve le résultat exact donc les corrections suivantes s'annulent

**pour p = 2**

$$\xi^2|n\rangle = \sqrt{n/2}[(\sqrt{(n-1)/2}|n-2\rangle + \sqrt{n/2}|n\rangle] + \sqrt{(n+1)/2}[\sqrt{(n+1)/2}|n\rangle + \sqrt{(n+2)/2}|n+2\rangle]$$

$$\text{avec } E_0^1 = c\sigma^2/2$$

pour le second ordre seul le terme n=2 est non nul

$$\text{avec } E_0^2 = -c^2\sigma^4/4\hbar\omega_0$$

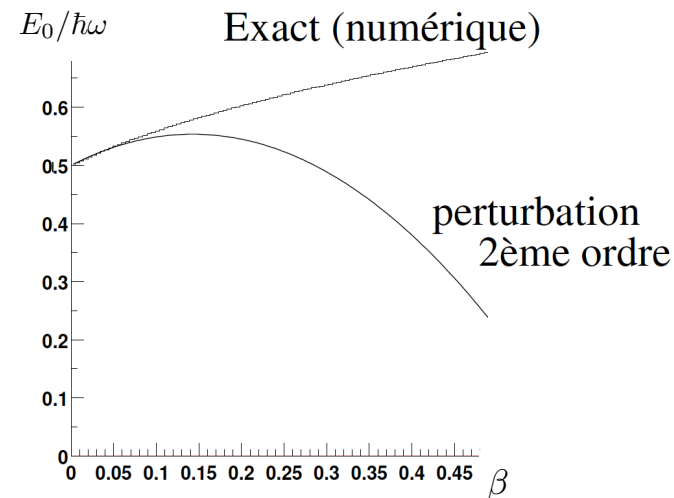
remarque : dans ce cas on retrouve :

$$E_0 = \hbar\sqrt{(k+2c)/m}/2 = (\hbar\omega_0/2)(1+2c/k)^{1/2} = (\hbar\omega_0/2)(1+c/k - (c/k)^2/2 + \dots)$$

**pour p = 4**

$$E_0^1 = 3c\sigma^4/4$$

$$E_0^2 = -21c^2\sigma^8/8\hbar\omega^0$$

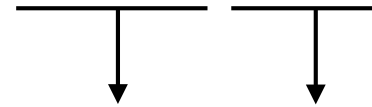


etc....

Exemple : corrections relativistes de l'atome d'hydrogène (structure fine)

$$T = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} - mc^2 \quad \text{et} \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad \text{soit} \quad \frac{p}{c} = \frac{m(v/c)}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

$$\text{et} \quad H = T + V = mc^2 \left( \sqrt{\left(\frac{p}{mc}\right)^2 + 1} - 1 \right) + V = \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \dots$$



$$E_n = -E_0/n^2 \quad \text{perturbation 1<sup>er</sup> ordre}$$

$$E_n^1 = -\frac{1}{8m^3c^2} \langle n | p^4 | n \rangle = -\frac{E_n^0}{mc^2} \left( \frac{2n}{l + 1/2} - \frac{3}{2} \right) \times E_n^0$$

$$\sim \frac{10}{10^5} \sim 10^{-4}$$

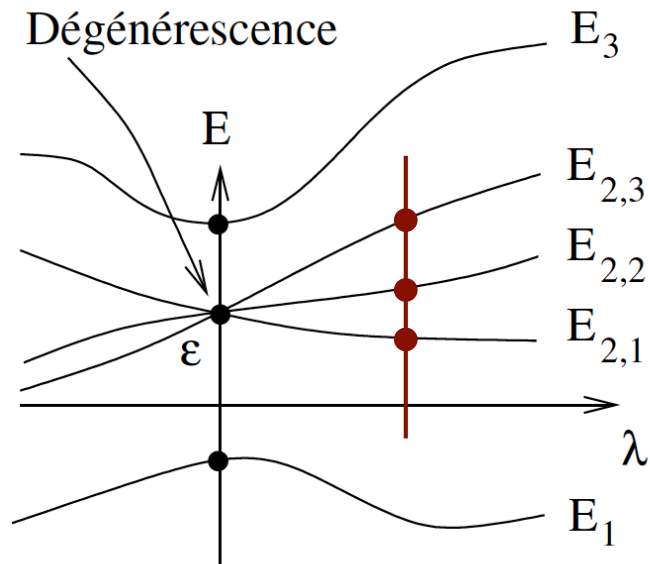
Voir aussi terme de Darwin (voir TD) = fluctuations de position de

l'électron par rapport à son « orbite » :  $\delta r \sim \frac{\hbar}{mc} \rightarrow \delta V \sim 0.1 \text{ meV}$

et couplage spin-orbite **(voir suite)**



## Etats DEGENERES



maintenant on doit écrire

$$|\Phi_n\rangle = \left( \sum_{i=1}^N \alpha_i |n, i\rangle \right) + \lambda |\varphi_n^1\rangle + \lambda^2 |\varphi_n^2\rangle + \dots$$



état  $n$ , dégénéré  $N$  fois

et en identifiant les termes d'ordre 1 (termes en  $\lambda$ )

$$H_0 |\varphi_n^1\rangle + H_1 \left( \sum_{i=1}^N \alpha_i |n, i\rangle \right) = E_n^0 |\varphi_n^1\rangle + E_n^1 \left( \sum_{i=1}^N \alpha_i |n, i\rangle \right)$$

puis en projetant sur chacun des vecteurs  $|n, j\rangle$  on obtient un système de  $N$  équations du type

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \langle n, j | H_1 | n, i \rangle = E_n^1 \alpha_j$$

$$\begin{vmatrix} W_{11} - E_n^1 & W_{12} & \dots & W_{1N} \\ W_{21} & W_{22} - E_n^1 & \dots & W_{2N} \\ \dots & \dots & W_{kk} - E_n^1 & \dots \\ W_{N1} & W_{N2} & \dots & W_{NN} - E_n^1 \end{vmatrix} = 0$$

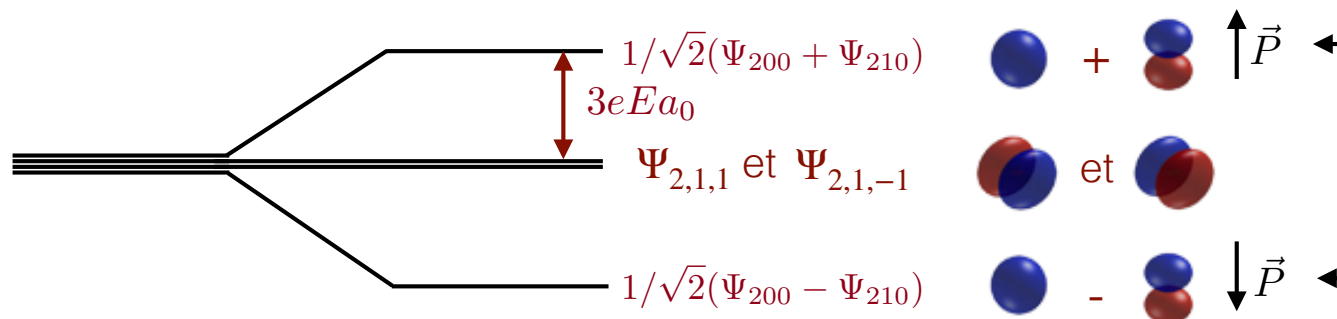
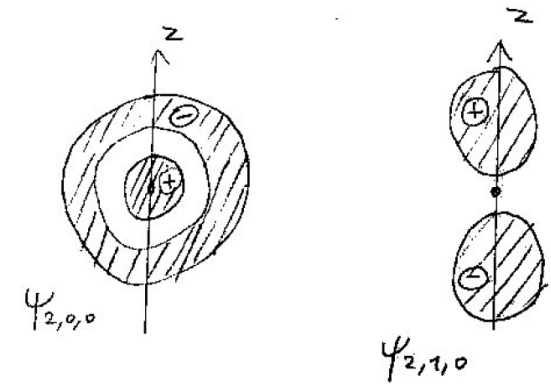
les  $N$  valeurs de  $E_n^1$  s'obtiennent en annulant le déterminant de ce système et la résolution du système (+ normalisation) permet de calculer les  $\alpha_i$

en particulier : **interaction électromagnétique** (dipolaire)  $H_1 = q\vec{r} \cdot \vec{E} = qErcos\phi$

la présence d'un champ électrique (**effet Stark**, voir TD) introduit doc une perturbation du type

et pour le niveau  $n=2$  de l'atome d'hydrogène (4 fois dégénéré)

$$\langle n|H_1|n'\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \gamma\mathcal{E} & 0 & 0 \\ \gamma\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec } \gamma = -3ea_0$$



barycentre de la charge -  
(électron) n'est **plus confondu** avec le  
barycentre de la charge +  
(proton au centre)  
 $\Rightarrow$  apparition d'un  
**moment électrique**  
(induit)

En **brisant une symétrie** la perturbation lève (partiellement) la dégénérescence

## B. Perturbations dépendantes du temps : $\mathbf{H}=\mathbf{H}_0+\mathbf{H}_1(\mathbf{t})$

et on cherche  $|\Phi(t)\rangle = \sum_k \underbrace{|k\rangle}_{\text{évolution sous } H_0} \underbrace{e^{-iE_k^0 t/\hbar} c_k(t)}_{\text{inconnu}}$

On suppose qu'à  $t=0$  le système est dans l'état  $|n\rangle$  i.e.  $c_k(0) = \delta_{k,n}$

$$\sum_k e^{-iE_k^0 t/\hbar} [E_k^0 c_k(t) + i\hbar \partial c_k(t)/\partial t] |k\rangle = \sum_k e^{-iE_k^0 t/\hbar} c_k(t) \times \{E_k^0 |k\rangle + H_1 |k\rangle\}$$

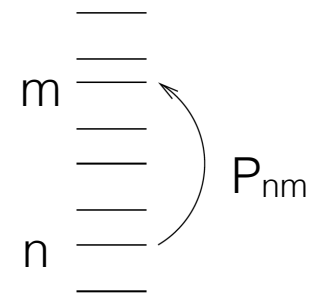
et en projetant sur l'état  $|m\rangle$

$$i\hbar e^{-iE_m^0 t/\hbar} \times \partial c_m(t)/\partial t = \sum_k e^{-iE_k^0 t/\hbar} c_k(t) \times \langle m|H_1|k\rangle$$

$$i\hbar \partial c_m^1(t)/\partial t = \sum_k e^{-i(E_k^0 - E_m^0)t/\hbar} \times \langle m|H_1|k\rangle c_k^0 = e^{-i(E_n^0 - E_m^0)t/\hbar} \times \langle m|H_1|n\rangle$$

soit  $P_{n \rightarrow m} = |c_m^1(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{m,n}t'} \langle m|H_1(t')|n\rangle dt' \right|^2$

probabilité de transition entre l'état  $n$  et l'état  $m$



cette approche perturbative est valable pour **TOUT**  $H_1(t)$  [ $\ll H_0$ ]

si  $H_1 = \text{constant}$  (pour  $t < t_0 = 0$ )

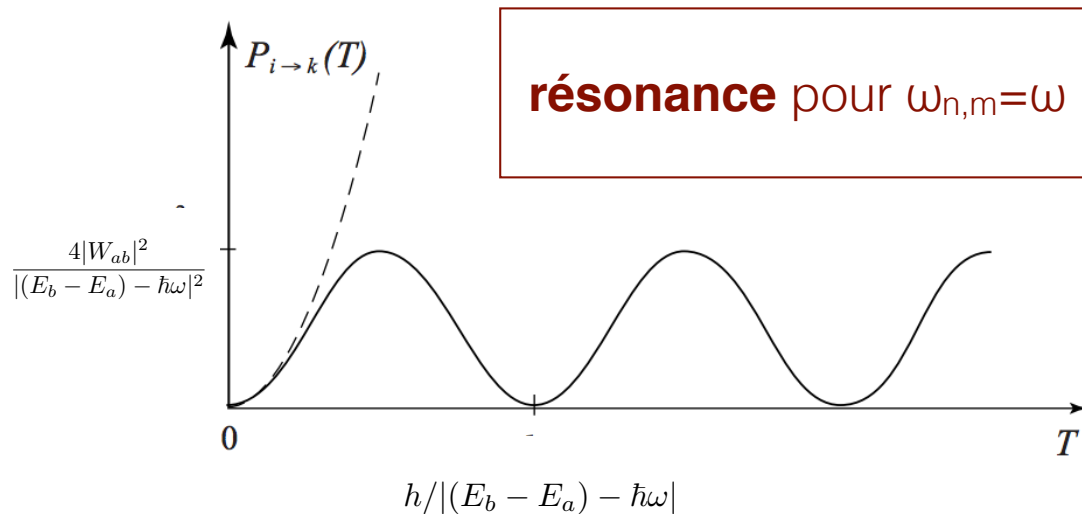
$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|\langle n | H_1 | m \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{n,m}t} - 1}{i\omega_{n,m}} \right|^2 = \frac{\Omega^2}{\omega_{n,m}^2} \sin^2(\omega_{n,m}t/2) \quad \text{si } \omega_{n,m} \neq 0$$

$$= \frac{\Omega^2 t^2}{4} \quad \text{si } \omega_{n,m} = 0$$

et pour un champ électromagnétique (interaction dipolaire)  $H_1 = q\vec{r} \cdot \vec{E} = qE r \cos\phi$

Avec  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t}$

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|2 \langle n | q \vec{E}_0 r \cos\theta | m \rangle|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{n,m} - \omega)$$



à la résonance la probabilité de transition est proportionnelle à  $t^2$

**mais cette approche n'est valable que pour  $P \ll 1$  (voir plus loin)**

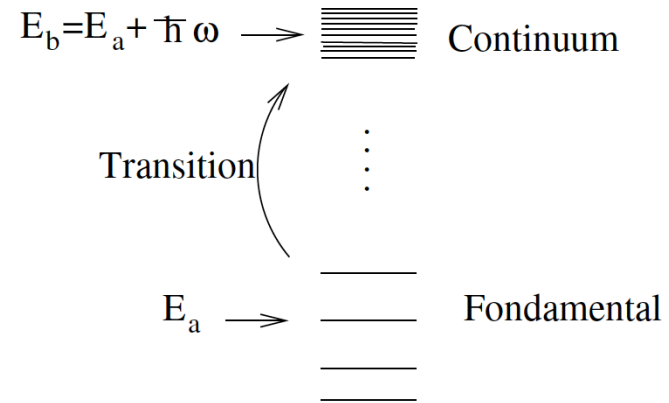
si  $\omega_0 > 0$  (réciproquement  $< 0$ ) : l'atome gagne (resp. cède) de l'énergie de l'onde EM  
 en langage « quantique » : absorbe ou émet un **photon** d'énergie  $\hbar\omega$

## Transition vers un **continuum**

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \text{densité de niveaux du continuum}$$

**Densité d'états** (en physique du solide)

On suppose  $|\langle n|H_1|m \rangle|$  constant autour de  $E_b$



$$P = \int_{\text{continuum}} P_{ab} dn = \int P_{ab} \rho(E) dE \quad \text{avec } dE = \hbar d\omega \quad \text{et } F(t, \omega) \rightarrow 2\pi\delta(\omega)t$$

$$P_{a \rightarrow \text{cont}} = \rho(E_b) \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|H_1|m \rangle|^2 t$$

$\text{car } \int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \omega) d\omega = 2\pi t$

$$\text{si } (E_b - E_a) - \hbar\omega \ll \Delta E$$

## **règle d'or de Fermi**

Dans ce cas la probabilité devient **linéaire** [comme pour une onde EM est **incohérente** = superposition d'onde de fréquence différence] et non plus quadratique (taux de transition  $dP/dT = \text{constante}$ )

Application à l'ionisation des atomes et/ou LASER

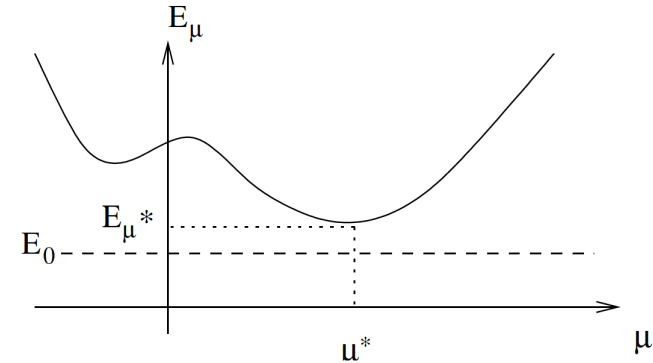
## C. Méthode variationnelle.

Cette méthode est basé sur le fait que  $E_0 \leq \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$

la méthode consiste à choisir une famille de fonction d'essai dépendant d'un paramètre  $\mu$

on calcul alors :

$$E_\mu = \frac{\langle \Phi_\mu | H | \Phi_\mu \rangle}{\langle \Phi_\mu | \Phi_\mu \rangle}$$



et on minimise cette énergie en « espérant » se rapprocher le plus près possible de  $E_0$

Ce minimum sera d'autant plus proche de  $E_0$  que l'on a su choisir la « bonne » famille d'essai

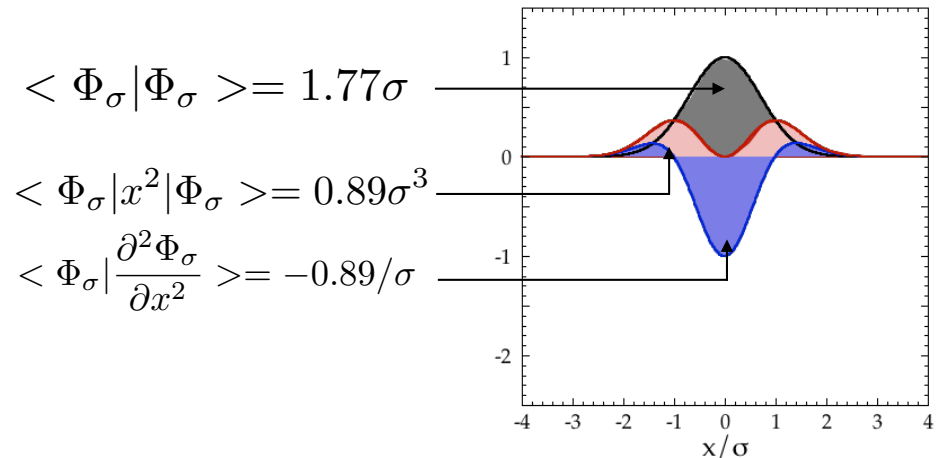
Par exemple  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$

$$\langle x | \Phi_\sigma \rangle = \exp(-x^2/2\sigma^2)$$

$$H|\Phi_\sigma \rangle = \left[ \frac{\hbar^2}{2m\sigma^2} \left(1 - \frac{x^2}{\sigma^2}\right) + \frac{1}{2}kx^2 \right] |\Phi_\sigma \rangle$$

$$E_\sigma = \frac{\hbar^2}{4m\sigma^2} + \frac{k\sigma^2}{4}$$

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 cinétique          potentielle



$$\langle \Phi_\sigma | \Phi_\sigma \rangle = 1.77\sigma$$

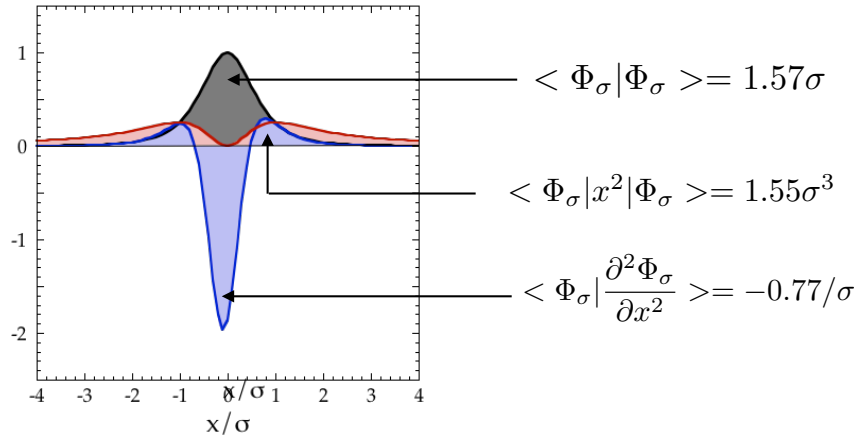
$$\langle \Phi_\sigma | x^2 | \Phi_\sigma \rangle = 0.89\sigma^3$$

$$\langle \Phi_\sigma | \frac{\partial^2 \Phi_\sigma}{\partial x^2} \rangle = -0.89/\sigma$$

$$\sigma_{min}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \text{ et } E_{min} = \frac{\hbar\omega}{2} = E_0$$

car « bonne » fonction d'essai

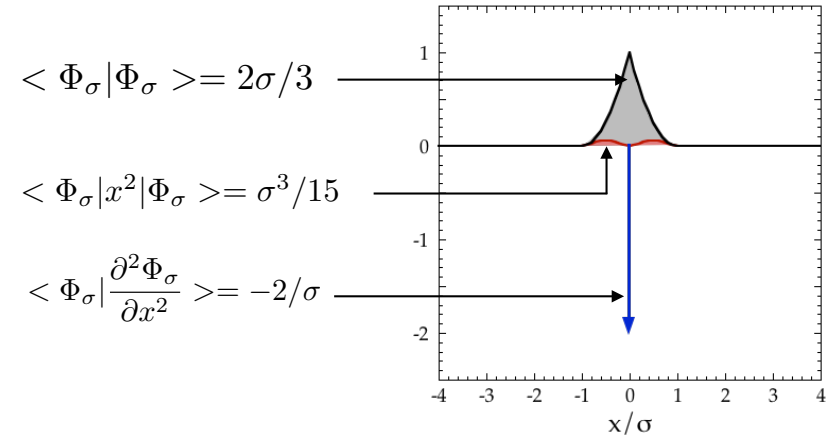
$$\langle x | \Phi_\sigma \rangle = \frac{1}{1 + (x/\sigma)^2} \quad \text{Lorentzienne}$$



$$E_\sigma = \frac{\hbar^2}{2m\sigma^2} \times 0.49 + \frac{k\sigma^2}{2} \times 0.99$$

$$\sigma_{min}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \times 0.70 \text{ et } E_{min} = \frac{\hbar\omega}{2} \times 1.4$$

$$\langle x | \Phi_\sigma \rangle = 1 \pm (x/\sigma) \quad \text{triangle}$$



$$E_\sigma = \frac{\hbar^2}{2m\sigma^2} \times 3 + \frac{k\sigma^2}{2} \times 0.1$$

$$\sigma_{min}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \times 5.5 \text{ et } E_{min} = \frac{\hbar\omega}{2} \times 1.1$$

et si  $\langle x | \Phi_\sigma \rangle = (x/\sigma)(1 - (x/\sigma)^2)$   $E_\sigma = \frac{\hbar^2}{2m\sigma^2} \times 10.7 + \frac{k\sigma^2}{2} \times 0.33$

$$\sigma_{min}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \times \sqrt{10.7/0.33} \text{ et } E_{min} = \frac{\hbar\omega}{2} \times (2\sqrt{10.7 * 0.33}) = \frac{\hbar\omega}{2} \times \boxed{3.8}$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + \boxed{\lambda x^4}$$

$$\langle x | \Phi_\sigma \rangle = \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{1/4}} \exp(-x^2/2\sigma^2)$$

| $\lambda$                         | 0   | 0.1     | 1      | 10      | 100     |
|-----------------------------------|-----|---------|--------|---------|---------|
| $E_{exact}$                       | 0.5 | 0.55915 | 0.8038 | 1.5050  | 3.1314  |
| $E_{variat.}$                     | 0.5 | 0.5603  | 0.8125 | 1.53125 | 3.19244 |
| $\delta E = E_{var.} - E_{exact}$ | 0   | 0.0012  | 0.0087 | 0.026   | 0.06    |

## Chap.3

---

### Hamiltonien sous champ magnétique



## A. Quantification des niveaux sous champ magnétique

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q\vec{A}]^2 + qU$$

si B est constant (//Oz), on prend prendre :

$$\vec{A} = \left(-\frac{By}{2}, \frac{Bx}{2}, 0\right)$$

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{2m}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{q^2 A^2}{2m} \quad (\mathbf{U=0})$$

$$\Leftrightarrow H = \frac{p^2}{2m} - \gamma_0 L_z B + \frac{q^2 r^2 B^2}{8m} \quad \gamma_0 = q/2m$$

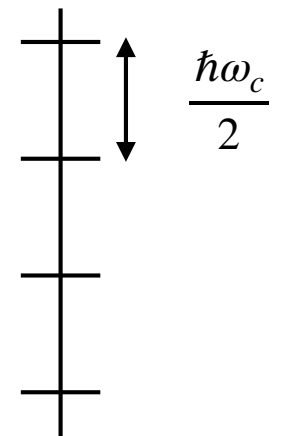
le terme en  $\mathbf{r}^2 \Leftrightarrow$  **oscillateur harmonique**

les solutions sont donc

$$E_n = \left[(n_x + \frac{1}{2}) + (n_y + \frac{1}{2})\right] \hbar \omega \leftrightarrow \omega = \frac{qB}{2m}$$

avec  $2\omega = \omega_c = qB/m =$  **fréquence cyclotron**

$$E_n = (n + 1) \frac{\hbar \omega_c}{2}$$



Et 
$$- \langle \gamma_0 L_z B \rangle = - \frac{qB}{2m} \langle L_z \rangle = - n' \frac{\hbar \omega_c}{2}$$

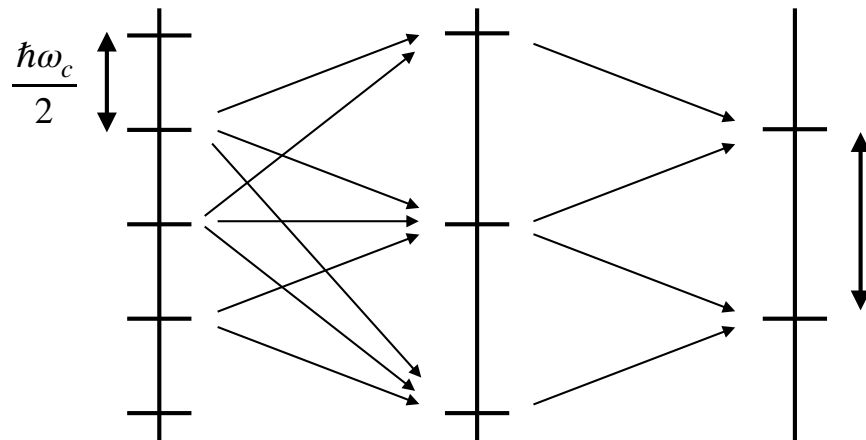
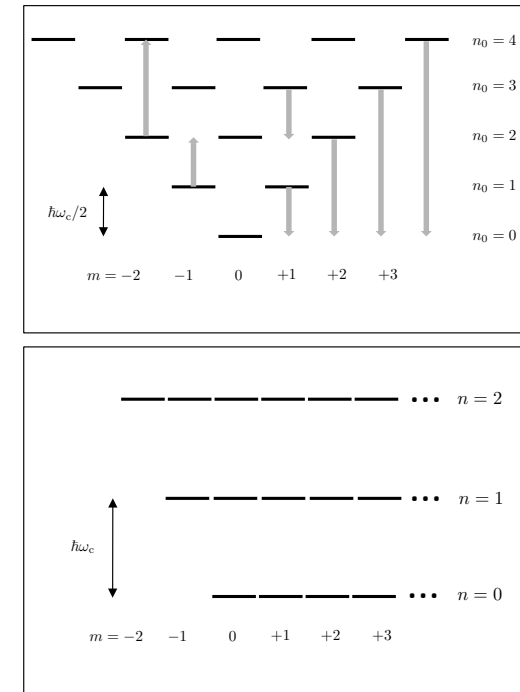
avec  $n' = -n, -n+2, \dots, n-2, n$

**et un électron c'est également un SPIN**

qui se couple également au champ extérieur

$$\rightarrow H_{spin} = g\gamma_0 \vec{B} \cdot \vec{S}_e$$

$g$  = facteur de Landé = -2,002 pour un spin 1/2



$$E_n = n'' \hbar \omega_c \quad \text{Niveau de LA NDAU}$$

$$\text{avec } n'' = \frac{n + n' + 1 \pm 1}{2}$$

= **effet Paschen-Back** :  $S_z$  et  $L_z$  sont traités ici indépendamment

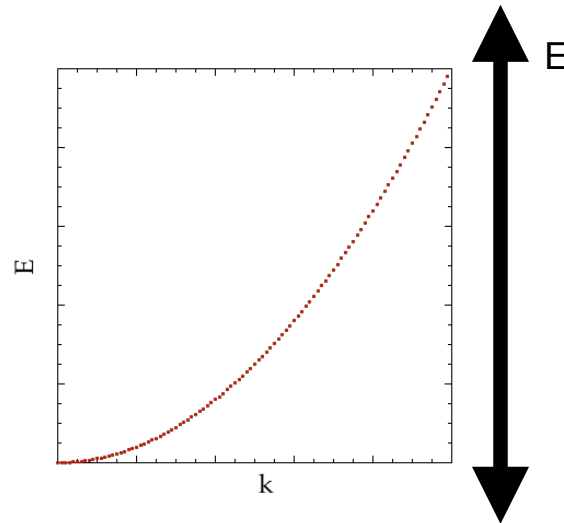
(restent de bons nombres quantiques, fonction d'onde = états produits)

mais à **faible** champ on doit tenir compte du **couplage SPIN-ORBITE** (voir plus loin)

## electrons libres ( $V=A=0$ )

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

( $\Phi$  = onde plane)

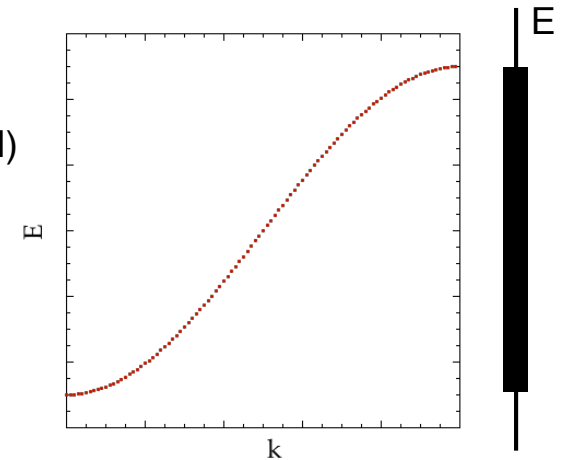


## electrons dans un potentiel périodique (a) ( $A=0$ )

Apparition de BANDES  
(voir physique du solide II)

$$E = E_0 \cos(k.a)$$

(liaisons fortes = couplage  
aux plus proches voisins)



## electrons en présence d'un champ B constant ( $V=0$ )

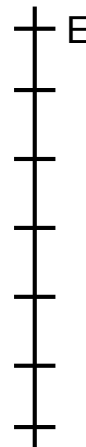
$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$$

+ correction (hyper)fines

avec  $\omega$  = fréquence cyclotron  $qB/m$

**Niveaux de Landau DISCRETS**

(une dégénérescence est liée à la symétrie  
de révolution autour de H)

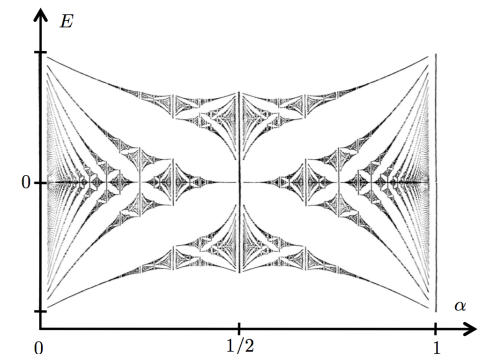


## electrons en présence d'un champ B constant ET d'un potentiel périodique (carré, a)

Papillon de Hofstadter  
(fractal)

$$\alpha = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{Ba^2}{h/e}$$

On retrouve des bandes  
(plus étroites)  
pour  $\alpha$  = rationnel



## B. Couplage spin-orbite et Structure hyperfine

dans le référentiel de l'électron, le noyau décrit une orbite et crée donc un champ magnétique

On peut montrer que ce champ interne est  $\propto \vec{L}$

$$\rightarrow H_{SO} = \lambda_{so}(r) \vec{L} \cdot \vec{S}_e \quad (\text{on devrait écrire } \vec{L} \cdot \vec{S}_e = \vec{L} \otimes \vec{S}_e^*)$$

$|\varphi\rangle = |l, m_l\rangle$  = vecteurs propres de  $L^2$  et  $L_z \Leftrightarrow$  orbitales atomiques (partie angulaire)

$|+\rangle, |-\rangle$  = vecteurs propres de  $S_e$  (de valeurs propres  $\pm\hbar/2$ )

comme pour la composition des deux spins 1/2 note  $|J, m_J\rangle$  les états propres de  $J^2$  (et  $J_z$ ) : construit à partir de  $|l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle$

$\rightarrow$  espace vectoriel = **produit tensoriel** (de dimension  $2 \times 2 = 4$ )

engendrée par  $|+\rangle \otimes |+\rangle, |+\rangle \otimes |-\rangle, |-\rangle \otimes |+\rangle$  et  $|-\rangle \otimes |-\rangle$  notés  $|+, +\rangle$  etc...

$$|+, +\rangle, |-, -\rangle \text{ et } (|+, -\rangle + |-, +\rangle)/\sqrt{2} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{S_{TOT}=1} \text{ et } m_s=1, -1 \text{ et } 0$$

$$(|+, -\rangle - |-, +\rangle)/\sqrt{2} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{S_{TOT}=0} \text{ et } m_s=0$$

$$* (A \otimes B)(|u\rangle \otimes |v\rangle) = (A|u\rangle) \otimes (B|v\rangle)$$

de façon générale pour toute composition de moments  $J_1$  et  $J_2$  (spin et/ou orbital)

$$|J, m_J\rangle = \sum C(j, m_J, j_1, j_2, m_1, m_2) |J_1, m_1\rangle \otimes |J_2, m_2\rangle$$

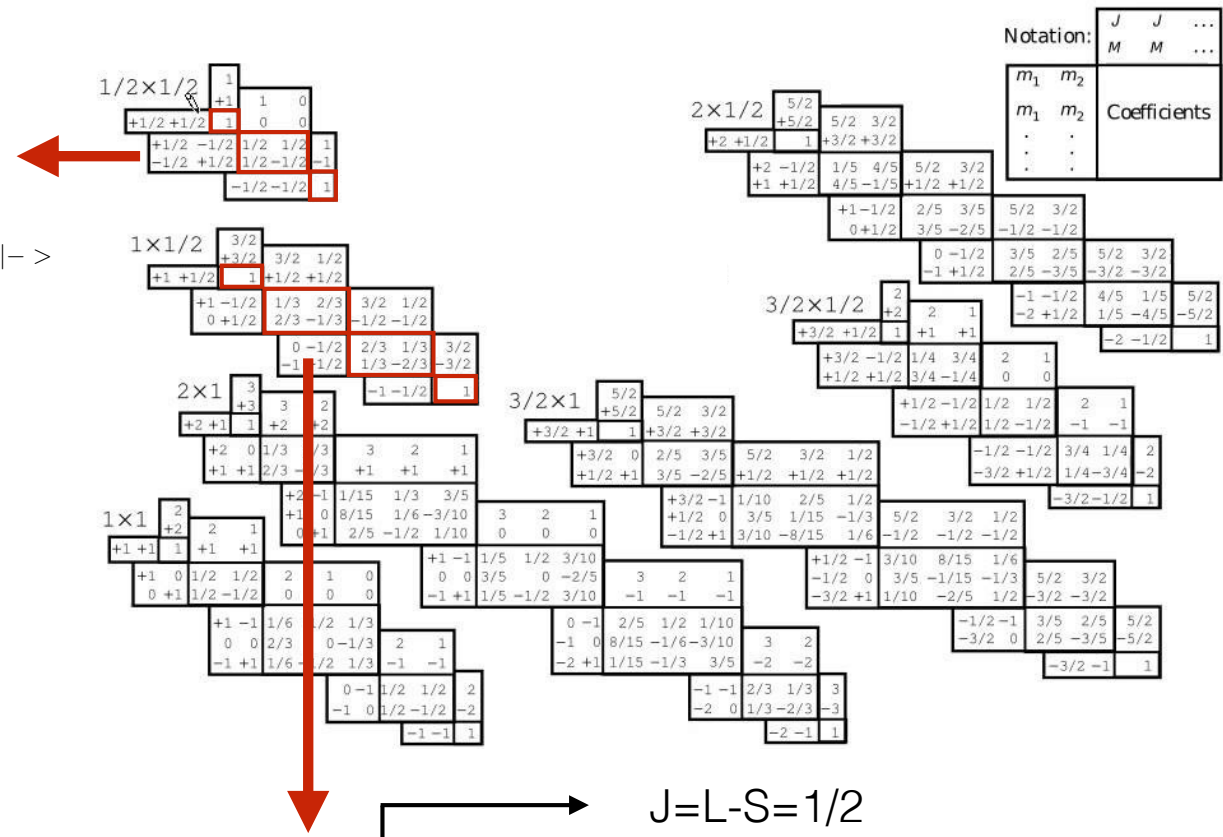
$$D_{J_1} \otimes D_{J_2} = \bigoplus_{J=|J_1-J_2|}^{|J_1+J_2|} D_J$$

les C sont appelés coefficients de Clebsch - Gordan (cf wikipedia)

Par exemple : **2 spins 1/2**

|                 | $ +\rangle \otimes  +\rangle$ | $ +\rangle \otimes  -\rangle$ | $ -\rangle \otimes  +\rangle$ | $ -\rangle \otimes  -\rangle$ |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $ 1, 1\rangle$  | 1                             | 0                             | 0                             | 0                             |
| $ 1, 0\rangle$  | 0                             | $1/\sqrt{2}$                  | $1/\sqrt{2}$                  | 0                             |
| $ 0, 0\rangle$  | 0                             | $1/\sqrt{2}$                  | $-1/\sqrt{2}$                 | 0                             |
| $ 1, -1\rangle$ | 0                             | 0                             | 0                             | 1                             |

$$2 \otimes 2 = 3 \oplus 1$$



Ou pour  $l=1, s=1/2$  :  $3 \otimes 2 = 2 \oplus 4$

$$J=L+S=3/2$$

voir aussi TD - isospin

$$\langle H_{so} \rangle = \langle n, l, m_l | \underbrace{\lambda_{so}(r)}_{\downarrow} | n, l, m_l \rangle \underbrace{\langle \vec{L} \cdot \vec{S}_e \rangle}_{\downarrow}$$

Intégrale sur sur l'espace (réel  $\sim 1/r^3$ ) avec  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}_e$

$$J^2 = L^2 \otimes Id + 2(L_x \otimes S_x + L_y \otimes S_y + L_z \otimes S_z) + Id \otimes S^2 \quad \text{noté} \quad L^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + S^2$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} \quad \langle \vec{L} \cdot \vec{S}_e \rangle = \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - 3/4)$$

On peut montrer que  $\langle H_{so} \rangle = \frac{En^2}{mc^2} \frac{n}{l(l+1/2)(l+1)} [(j(j+1) - l(l+1) - 3/4)]$

$\sim 1\text{meV} \Rightarrow$  **contribution à la structure FINE**

Et en incluant les corrections relativistes (voir chapitre précédent) et avec

$j = l \pm 1/2$  on obtient 
$$H_{SF}^1 = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left( 3 - \frac{4n}{j+1/2} \right)$$

ces corrections hyper fines ne **dépendent que de j** (pas de l)

**Remarque :** une différence d'énergie entre les état  $2s_{1/2}$  et  $2p_{1/2}$  a néanmoins été observé par Eugène Lamb en 1947. Ce *décalage de Lamb* est du aux fluctuations du vide (du champ électromagnétique, non traitées ici)

et avec le **SPIN du noyau** = moment dipolaire  $\vec{\mu}_p = \frac{g_p e}{2m_p} \vec{S}_p$  ( $g_p \sim 5.6$ )

$$B^p = \frac{\mu_0}{4\pi} (3(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r})\vec{r} - \vec{\mu}_p)$$

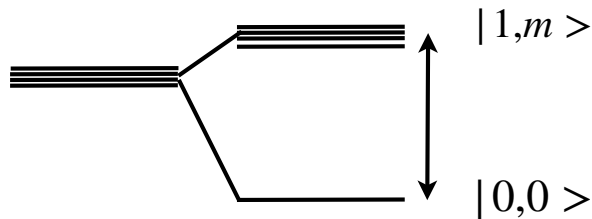
$$H_{hf} = 2g_p\mu_p\mu_B \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\vec{S}_p \cdot \vec{r})(\vec{S}_e \cdot \vec{r}) - \vec{S}_p \vec{S}_e] = \lambda_{hf}(r) \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e$$

$$\langle H_{hf} \rangle = \langle n, l, m_l | \lambda_{hf} | n, l, m_l \rangle \langle \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e \rangle$$

$$\vec{S}_{TOT} = \vec{S}_e + \vec{S}_p$$

$$S_{TOT}^2 = S_e^2 + 2\vec{S}_e \vec{S}_p + S_p^2$$

$$\langle H_{hf} \rangle = \frac{\lambda_{hf} \hbar^2}{2} (S_{TOT}^2 - \frac{3}{2}) \quad S_{TOT} = 0,1$$



$$\Delta E = -5.87 \cdot 10^{-6} eV \equiv \lambda = 21 cm$$

(état fondamental  $l=0$ ) **Terme HYPERFIN**

$$\Delta t \sim \hbar / \Delta E \sim 10^7 \text{ ans}$$

tous les 10 millions d'années le spin d'un atome se *retourne*  
et il y a émission d'une raie caractéristique à 21 cm

Hydrogène = 90% des atomes du milieu interstellaire 0.3 atome/cm<sup>3</sup> en moyenne (He = 10% restant)  
matière essentielle pour la formation des nouvelles **générations d'étoiles**.

Remarque : spin nucléaire souvent noté **I**, voir TD pour plus de détails

## Retour sur les niveaux de Landau :

$$H_{spin} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

$$H_{spin} = -\frac{g\mu_B B}{2} \sigma_z = \hbar\omega_0 \sigma_z \text{ pour } B \parallel Oz \quad \text{avec } \omega_0 = \frac{qB}{2m} = \frac{\omega_c}{2}$$

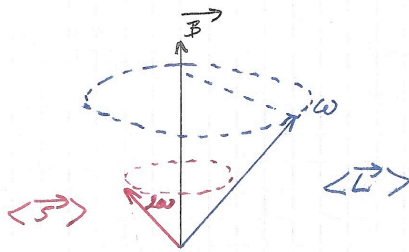
$$|\chi(t)\rangle = S(t)|\chi(0)\rangle \text{ avec } S(t) = \exp(-iH_{spin}t/\hbar)$$

$$S(t) = \cos(\omega_0 t) \times Id - i \sin(\omega_0 t) \times \sigma_z$$

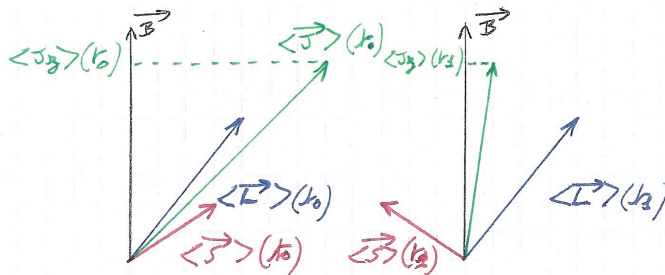
$$|\chi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$$

$$\Rightarrow a(t) = a_0 e^{-i\omega_0 t} \text{ et } b(t) = b_0 e^{i\omega_0 t}$$

**PRECESSION** à la fréquence (de Larmor)  $2\omega_0 = \omega_c$



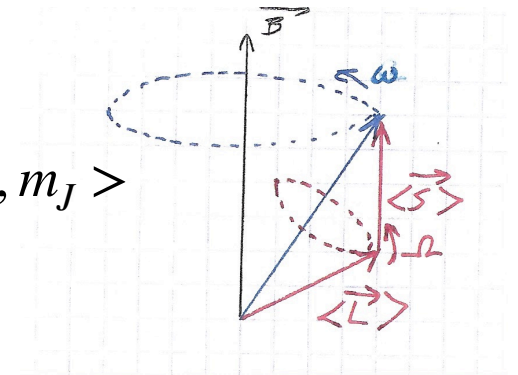
De même  $\vec{L}$  **précesse autour de**  $\vec{B}$   
avec une fréquence deux fois plus faible  
ils peuvent être traités séparément



$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ n'est ici pas conservé}$$



mais le couplage spin-orbite  $\Rightarrow \vec{L}$  et  $\vec{S}$  tournent l'un autour de l'autre (et autour de  $\vec{J}$ )  
avec une fréquence  $\lambda_{SO}L$



et si  $B < \lambda_{SO}\hbar/\gamma_0$  alors on doit faire un traitement **perturbatif** sur les  $|J, m_J\rangle$

$$\langle H_{so} \rangle \approx \langle J, m_J | H_{so} | J, m_J \rangle$$

on pose  $\vec{L} + 2\vec{S} = g_J \vec{J}$        $g_J J^2 = (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} = J^2 + \vec{S} \cdot \vec{J} = J^2 + S^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{3J^2 + S^2 - L^2}{2}$

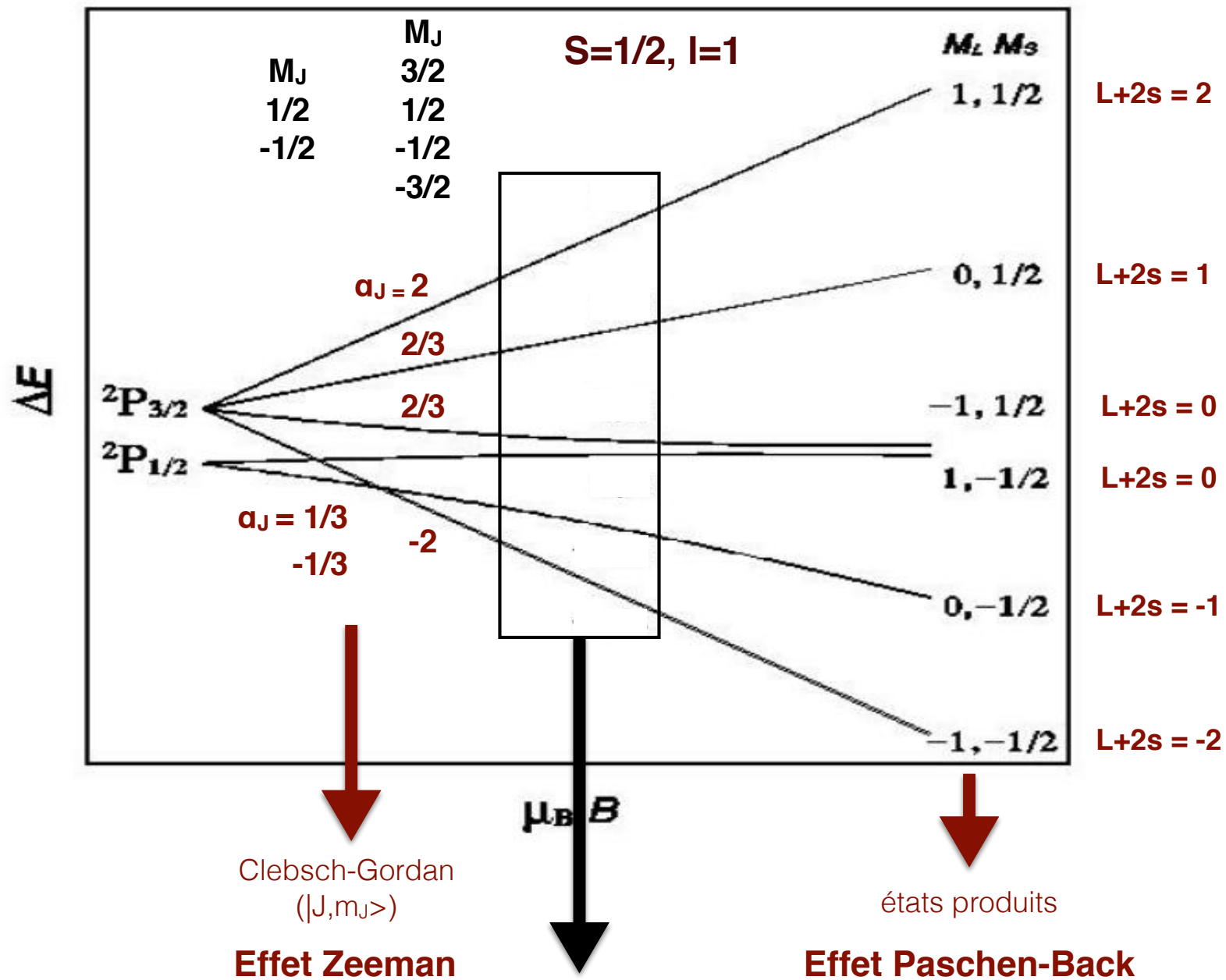
$$\langle H_{\text{para}} \rangle = -\gamma_0 g_J \langle J_z \rangle B = -\alpha_J \mu_B B \quad (B // Oz) \quad \textbf{Effet Zeeman}$$

avec  $\alpha_J = m_J g_J = m_J \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$

**Par exemple si  $l=1, s=1/2$  :**

$$3 \otimes 2 = 2 \oplus 4$$

|    |             |                                 |                             |
|----|-------------|---------------------------------|-----------------------------|
| ┌→ | $J=L-S=1/2$ | $g_J=2/3, m_J=1/2, -1/2$        | $\alpha_J=-1/3, 1/3$        |
| └→ | $J=L+S=3/2$ | $g_J=4/3, m_J=-3/2, \dots, 3/2$ | $\alpha_J=-2, -2/3, 2/3, 2$ |



Pour les champs intermédiaires : on utilisera la théorie des perturbations **dégénérées** (ou diagonalisation exacte) en utilisant soit les  $|J, m_J\rangle$  soit les états produits

**Remarque 1** : si  $\langle 0|J|0\rangle=0$  on conserve une réponse paramagnétique au second ordre en perturbation = paramagnétisme de **Van Vleck**

$$H_{vv}^{(2)} = [\gamma_0 g_J B]^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|J|n\rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0}$$

**Remarque 2** :  $\frac{d \langle \vec{J} \rangle}{dt} = \frac{\langle [\vec{J}, H] \rangle}{i\hbar}$  relation d'Ehrenfest :

$$\frac{d \langle J_x \rangle}{dt} = \gamma_0 g_J B_z \langle J_y \rangle = \omega \langle J_y \rangle \quad \Rightarrow \quad (\langle J_x \rangle + i \langle j_y \rangle)(t) = e^{-i\omega t} (\langle J_x \rangle + i \langle j_y \rangle)(0)$$

(et  $\frac{d \langle J_z \rangle}{dt} = 0$  = conservation de la composante le long de B)

Ce couplage donne bien lieu à une **précession** du moment autour du champ

**Remarque 3** : Il faudrait également tenir compte du **couplage de B avec le spin nucléaire I**.

Voir TD pour l'influence de B sur la structure hyperfine  
(effet Back-Goudsmith)

## C. Diamagnétisme et paramagnétisme des solides

Finalement l'**HAMILTONIEN** s'écrit

$$H = \frac{p^2}{2m} + V - \gamma_0(\vec{L} + 2\vec{S}_e) \cdot \vec{B} + \lambda_{SO} \vec{L} \cdot \vec{S}_e + \lambda_{hf} \vec{S}_e \cdot \vec{S}_p + \frac{q^2 r^2 B^2}{8m}$$

D'un point de vue magnétique, le terme en  $r^2$  correspond à **la loi de Lenz** (le système cherche à créer un champ (= des orbites) s'opposant au champ qu'on lui applique) = **diamagnétisme de Larmor**

Il apparaît un moment **magnétique**  $\vec{\mu}$  et **l'énergie** associée à ce moment vaut  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

$$\langle \mu_{\text{dia}} \rangle = - \partial \langle H \rangle / \partial B = - \frac{q^2 \langle r^2 \rangle}{4m} B = - \frac{q^2 B R^2}{6m} \quad \leftarrow \sim \text{rayon de Bohr } a_0$$

$$\langle \mu_{\text{dia}} \rangle \approx \mu_B \times \frac{a_0^2}{h/qB} \sim \mu_B \frac{2 \cdot 10^{-21}}{4 \cdot 10^{-15}} \sim \frac{\mu_B}{1000000}$$



« Rayon » magnétique

Pour  $B=1\text{T}$ , avec  $\mu_B$  = magneton de Bohr

$$: \frac{q\hbar}{2m} = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

---

le champ total (induction magnétique) dans le solide  $\vec{B} = \vec{H}_{\text{ext}} + \vec{M}$   
 (ou  $\vec{H}_{\text{ext}}$  est le champ appliqué et l'aimantation  $\vec{M}$  = moment/unité de volume)

Et  $\gamma_0(\vec{L} + 2\vec{S}) \Rightarrow$  **paramagnétisme** (de Curie)

$$\langle \mu_{\text{para}} \rangle = \gamma_0(m_l + 2m_s)\hbar \quad \text{à haut champ}$$

$$\langle \mu_{\text{para}} \rangle = \gamma_0 g_J m_J \hbar \quad \text{à bas champ}$$

$$\sim \mu_B$$

**mais dans les solides** = ensemble d'atomes, on doit faire une moyenne **statistique**

moyenne sur **tous** les angles (voir fonction de Langevin)

$$\begin{aligned} \langle \mu_{\text{para}} \rangle &= \gamma_0 \langle L_z \rangle = \gamma_0 \frac{\int L_z e^{\frac{\gamma_0 \vec{L} \cdot \vec{B}}{k_B T}} d\tau}{\int e^{\frac{\gamma_0 \vec{L} \cdot \vec{B}}{k_B T}} d\tau} \downarrow \frac{(\gamma_0 L)^2 B}{3k_B T} \\ &= \frac{(\gamma_0 p R)^2 B}{3k_B T} = \frac{q^2 B R^2}{6m} \times \frac{p^2}{2mk_B T} = + \frac{q^2 B R^2}{6m} \end{aligned}$$

=1 : équipartition (2D=orbite planaire)

En mécanique **classique** :  $M_{\text{para}} + M_{\text{dia}} = 0$  (Bohr (1911) & von Leeuwen (1922))

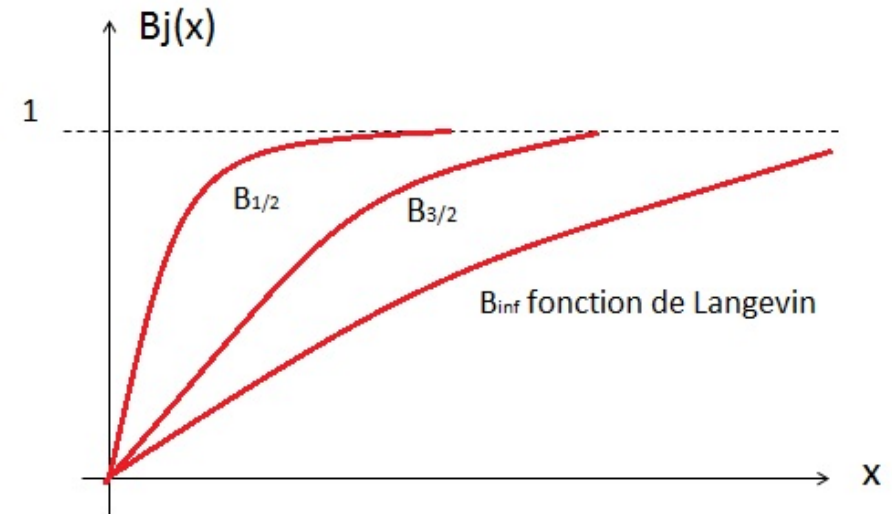
*a piece of metal in electric and thermal equilibrium* **will not possess any magnetic properties**

Mais il faut tenir compte de  
la quantification des niveaux selon Oz et la présence du SPIN

$$\langle \mu_{\text{Para}} \rangle = \mu_B \times B_J(\mu_B B / kT)$$

fonction de Brillouin

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$



spin orbite non négligeable

$\langle \mu_{\text{para}} \rangle$  dépend de J

Pour les faibles valeurs de x,  $B_J(x) \propto x$  et  $\langle \mu_{\text{para}} \rangle \sim \frac{C}{T} B$

Avec  $C = \frac{4\mu_B^2}{3k_B} J(J+1)$  (par atome), **loi de Curie**

$$\langle \mu_{\text{para}} \rangle \approx \frac{\mu_B}{100} \quad \text{et pour } B=1\text{T et } T=100\text{K}$$

**Remarque** et pour les états étendus  
la contribution paramagnétique (**Pauli**) est alors de l'ordre de

$$\mu_B \times [g(E_F) \cdot \mu_B B] \sim \frac{\mu_B}{10000} \quad \text{Pour } B=1\text{T}$$

**voir : Physique du Solide S7**

↑  
Densité d'état  $\sim 0.1$  état/eV.atome

Ces électrons délocalisées ont également  
une contribution diamagnétique  $\sim \mu_{\text{para}}/3$  (**Landau**)

Sauf **SUPRACONDUCTEURS**  $M = -B$

|                | Electrons<br>localisées<br>(couches atomiques)                                                 | Electrons<br>délocalisées<br>(métaux)                                                  |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Diamagnétisme  | <b>LARMOR</b><br>$\mu_{\text{dia}} \sim - \frac{\mu_B}{1000000}$ à 1T, indépendant de T        | <b>LANDAU</b><br>$\mu_{\text{dia}} \sim - \mu_{\text{para}}/3$ (sauf supraconducteurs) |
| Paramagnétisme | <b>CURIE</b> (ou Van Vleck)<br>$\mu_{\text{para}} \sim \frac{\mu_B}{100}$ à 1T/100K $\sim 1/T$ | <b>PAULI</b><br>$\mu_{\text{para}} \sim \frac{\mu_B}{10000}$ à 1T, indépendant de T    |

Les **interactions\*** entre spins peuvent donner lieu à l'existence d'un **moment même en l'absence de champ extérieur**

: champ interne = (anti-) **FERRO**magnétisme

**de Curie-Weiss pour les états de coeur et Stoner pour les électrons délocalisés**

\* nous reviendrons sur l'origine microscopique de ces interactions plus loin



## Chap.4

---

Atomes à plusieurs électrons

## A. Corrélations (potentiel effectif), termes spectraux

Les particules élémentaires : *leptons* (non soumis à l'interaction forte)  
= électrons, muons, neutrinos,... et *quarks* (soumis à toutes les interactions)  
sont toutes de spin **demi-entier**,  
on les appelle ces **FERMIONS**

on appelle **BOSONS** les particules de spin **entier** = bosons de jauge  
= intermédiaires des interactions fondamentales  
(photon = interaction électromagnétique, gluons = interaction forte,  
 $Z_0, W$  = interaction faible et... le boson de Higgs)  
ou des bosons composites : He4, les électrons d'une paires (de Cooper)  
dans les supraconducteurs, les excitons....

L'Hamiltonien des N particules (INDISCERNABLES) est invariant par permutation

$$H(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = H(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$$

$[H, P_{ij}] = 0$  et la fonction d'onde est donc également un état propre de l'opérateur permutation  $P_{ij}$  : et  $P_{ij}^2 = \text{Id}$

$$P_{ij}\Phi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = \lambda\Phi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$$

donc  $\lambda^2 = 1, \lambda = \pm 1$ . La fonction d'onde est donc

soit **symétrique = bosons** ( $\lambda = +1$ ),

soit **antisymétrique = fermions** ( $\lambda = -1$ )

On ne peut pas mettre deux fermions dans le même état quantique  
(= tous nombres quantiques : n,l,m... ET spins identiques)  
**= principe d'exclusion de Pauli**

par contre il peut être énergétiquement favorable de placer tous les bosons dans le même état = condensation de Bose-Einstein (voir physique statistique)

Pour N électrons :  $H_{\text{el.st.}} = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} - \sum_j \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(r_i - R_j)} \right) + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$

$\downarrow$   
 interaction e/ions  
 périodique  
 fonctions de Bloch  
 (voir Solide II)

$\downarrow$   
Corrélations

Calcul très délicat pour les électrons (délocalisés) des couches externes  
 => bandes, **voir seconde quantification : « Hartree-Fock »** M2-MQ

Pour l'atome d'hélium (**Z=2**) on pourrait s'attendre à ce que l'énergie du fondamental soit : **-2<sup>2</sup>\*13.6\*2=-109eV** mais en réalité **-79eV**

pour le fondamental on peut faire une **approche variationnelle**  
 en cherchant la fonction d'onde sous la forme

$$\Phi(Z^*, r_1, r_2) = \Phi_{Z^*}(r_1)\Phi_{Z^*}(r_2)$$

ou  $\Phi_Z(r)$  est la fonction d'onde du fondamental d'un atome hydrogénoïde (à 1e) et  $Z^*$  est une charge « effective » du noyau (variable) qui tient compte de *l'écrantage* par l'autre électron.

cela revient à écrire : 
$$H \sim \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right)$$

**Potentiel effectif** (écrantage)  $\Rightarrow$  charge effective vue par l'électron se trouvant à  $r_i$  mais pour connaître  $V_{eff}$  il faut connaître la structure de l'atome mais c'est justement ce que l'on cherche...

par l'approche variationnelle. On trouve

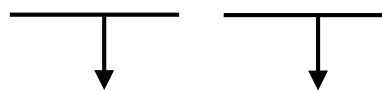
(En minimisant  $\langle \Phi(Z^*, r_1, r_2) | H_{12} | \Phi(Z^*, r_1, r_2) \rangle$ )

$Z^* = Z - 5/16 = 1.69$  ( $Z=2$ , **voir TD**) et  $E \sim -77$  eV (2% d'erreur)

$V_{eff}$  reste un potentiel central mais plus en  $1/r$

$\Rightarrow$  on conserve la dégénérescence en  $m$  mais **PAS** en  $\Rightarrow E_{n,l}$

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$



**Partie radiale dépend de  $V_{eff}$   
pas facile à calculer !**

Harmonique sphérique

En « gros » on remplit les couches en  $n$  croissant et d'abord les couches à  $l$  faible pour lesquelles les électrons sont plus proche du noyau : interaction (négative) plus grande

### Règle de Klechkovski

Exemple du carbone  $Z=6$  :  $1s^2 2s^2 2p^2$

**2** électrons ( $S_{1,2}=1/2$ ) occupent la couche  $2p$  :  $L_{1,2}=1$

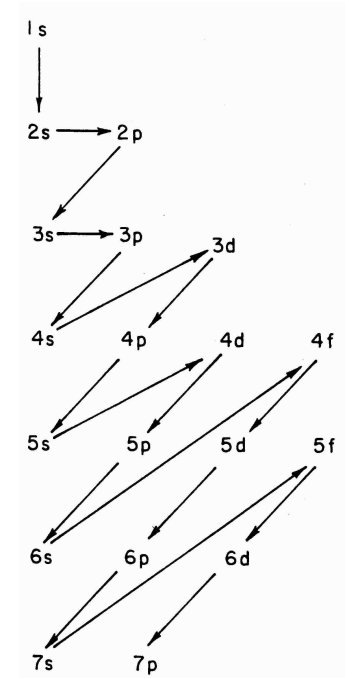
En fait chaque électron a 6 états possibles  
 $(S_z, L_z) = (1/2, -1), (1/2, 0), (1/2, 1); (-1/2, -1), \dots$

$$L_{TOT} = L = 0, 1, 2 \quad S_{TOT} = S = 0, 1$$

On note  $^{2S+1}X$  les niveaux correspondants = **termes spectraux**

où  $X=S$  ( $L=0$ ),  $X=P$  ( $L=1$ ),  $X=D$  ( $L=2$ ), ....

donc ici à priori 6 niveaux possibles  $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$



ces niveaux sont associés à  $6 \times 6 = 36$  possibilités

→ 21 possibilités indiscernabilité (X)

→ **15 possibilités** Exclusion de Pauli (X)

|           | (1/2,-1) | (1/2,0) | (1/2,1) | (-1/2,-1) | (-1/2,0) | (1/2,1) |
|-----------|----------|---------|---------|-----------|----------|---------|
| (1/2,-1)  | X        | X       | X       | X         | X        | X       |
| (1/2,0)   | ✓        | X       | X       | X         | X        | X       |
| (1/2,1)   | ✓        | ✓       | X       | X         | X        | X       |
| (-1/2,-1) | ✓        | ✓       | ✓       | X         | X        | X       |
| (-1/2,0)  | ✓        | ✓       | ✓       | ✓         | X        | X       |
| (1/2,1)   | ✓        | ✓       | ✓       | ✓         | ✓        | X       |

le niveau  $^3S$

$$(|1,1\rangle \otimes |1,-1\rangle - \boxed{|1,0\rangle \otimes |1,0\rangle} + |1,1\rangle \otimes |1,-1\rangle)/3 \quad \otimes \quad \begin{array}{c} \boxed{|\uparrow, \uparrow\rangle} \\ (|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle)/2 \\ \boxed{|\downarrow, \downarrow\rangle} \end{array}$$

fait appel à la configuration  $L_{z1}=L_{z2}=0$  et  $S_{z1}=S_{z2}=+/-1/2$

ce qui est interdit par le principe d'exclusion

de même pour  $^3D$  ( $L_{z1}=L_{z2}=1$  et  $S_{z1}=S_{z2}=1/2$  est interdit)

mais  $^3P$  est possible car  $|1,0\rangle \otimes |1,0\rangle$  intervient pas

$$\begin{array}{l} (|1,1\rangle \otimes |1,0\rangle - |1,0\rangle \otimes |1,1\rangle)/2 \quad |\uparrow, \uparrow\rangle \\ (|1,1\rangle \otimes |1,-1\rangle + \boxed{0|1,0\rangle \otimes |1,0\rangle} - |1,-1\rangle \otimes |1,1\rangle)/2 \quad \otimes \quad (|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle)/2 \\ (|1,0\rangle \otimes |1,-1\rangle - |1,-1\rangle \otimes |1,0\rangle)/2 \quad |\downarrow, \downarrow\rangle \end{array}$$

elle est dégénérée  $9(2L_{\text{tot}}+1).(1S_{\text{tot}}+1)=9$  fois

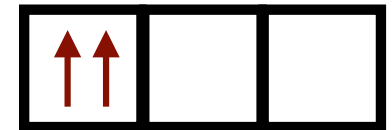
1P est interdit par symétrie (les fonction radiale ET de spin sont antisymétrique)

et les 15 configurations restantes  
correspondent aux termes spectraux :

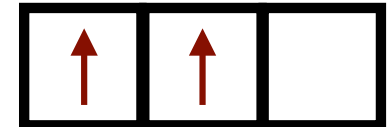
**$^1S$  (1),  $^3P$  (9),  $^1D$  (5)**

|           | (1/2,-1)        | (1/2,0)    | (1/2,1)         | (-1/2,-1) | (-1/2,0) | (-1/2,1) |
|-----------|-----------------|------------|-----------------|-----------|----------|----------|
| (1/2,-1)  | X               | X          | X               | X         | X        | X        |
| (1/2,0)   | $^3P$           | X          | X               | X         | X        | X        |
| (1/2,1)   | $^3P$           | $^3P$      | X               | X         | X        | X        |
| (-1/2,-1) | $^1D$           | $^3P, ^1D$ | $^3P, ^1S, ^1D$ | X         | X        | X        |
| (-1/2,0)  | $^3P, ^1D$      | $^1S, ^1D$ | $^3P, ^1D$      | $^3P$     | X        | X        |
| (-1/2,1)  | $^3P, ^1S, ^1D$ | $^3P, ^1D$ | $^1D$           | $^3P$     | $^3P$    | X        |

$^3D$  : interdit par Pauli



$^3P$  : OK



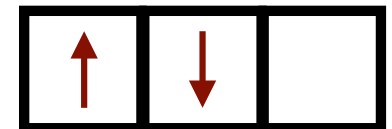
$^3S$  : interdit par Pauli



$^1D$  : OK



$^1P$  : interdit par symétrie

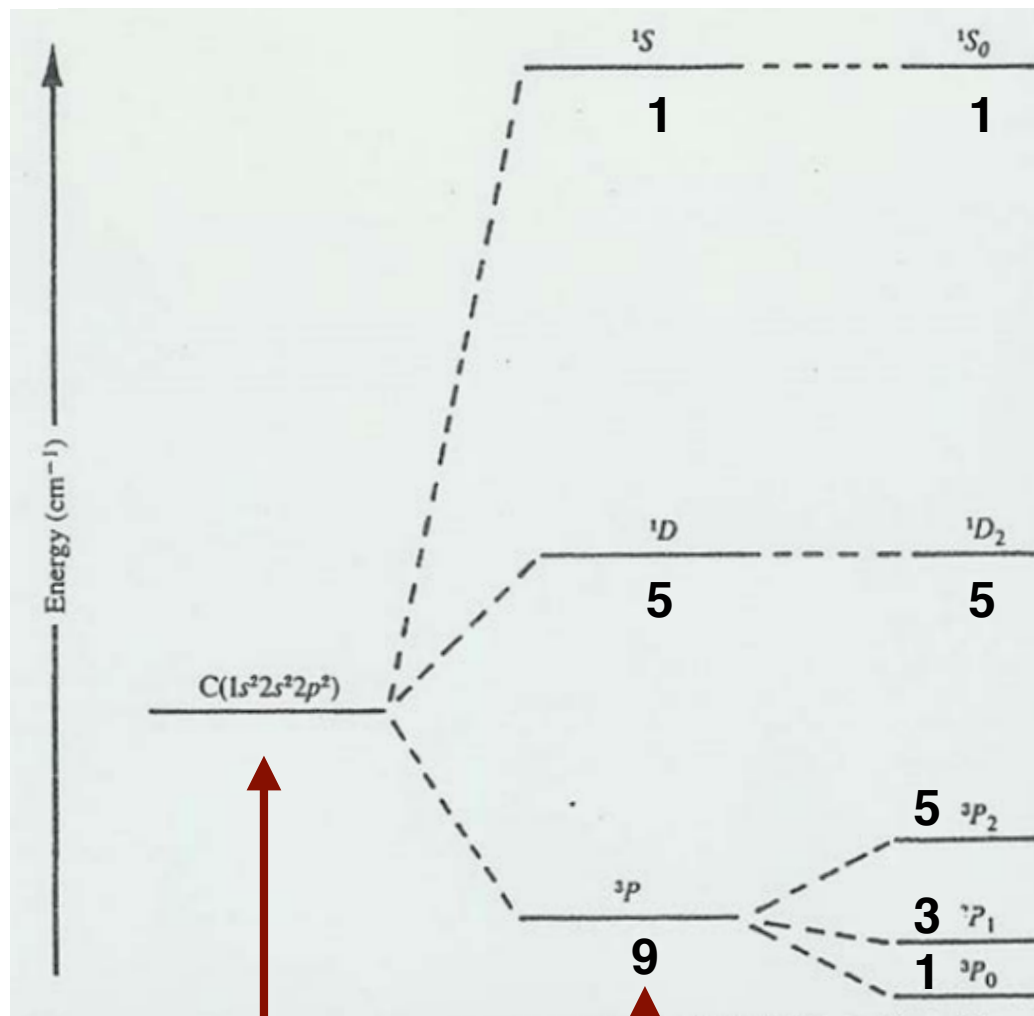


$^1S$  : OK



**les interactions inter-électrons lèvent alors la dégénérescence entre ces niveaux**





la dégénérescence des  
niveaux est finalement levée  
par le champ magnétique  
(effet Zeeman)

électrons sans  
interaction

interactions e-e  
**termes spectraux**

couplage spin-orbite  
**niveaux  $2S+1L_J$**

$J = |L-S|, |L-S+1|, \dots, L+S$  ici  $J=0, 1$  ou  $2$

**état fondamental =  $^3P_{(0)}$ : pourquoi cet ordre ?**

## B. Interaction d'échange (ferromagnétisme), règles de Hund

Retour sur le l'hélium  $1s^2$

terme spectral  $^1S_0$

|          | (1/2,0) | (-1/2,0) |
|----------|---------|----------|
| (1/2,0)  | X       | X        |
| (-1/2,0) | ✓       | X        |

Comme les deux électrons occupent le même état orbital : la fonction d'onde de spin doit être antisymétrique

$$\varphi(r_1, r_2) = \varphi^S(r_1)\varphi^S(r_2) \otimes (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

cette fonction est délicate à calculer (=> approche variationnelle : voir TD)

de façon générale pour Interaction entre 2 spins, la fonction d'onde doit être **ANTISYMETRIQUE** soit en spin, soit en orbital

$$\varphi_{AS}(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)$$

la partie spatiale est **antisymétrique**

SPIN TOTAL = **symétrique** (triplet)

$$S=1$$

$$\varphi_S(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)$$

la partie spatiale est **symétrique**

SPIN TOTAL = **antisymétrique** (singulet)

$$S=0$$

soit  $H = H_1 + H_2 + H_{12}$  avec  $H_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_1 - r_2|}$

Si on note respectivement  $E_s$  et  $E_{AS}$  les énergies des configurations S et AS

On peut alors ré-écrire  $H_{12}$  sous la forme :  $H_{12} = \frac{E_s + 3E_{AS} - (E_s - E_{AS})}{4} \frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{S^2}$

$$E_t \longleftarrow 1/4 \longleftarrow \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{S^2 - 3/2}{2} \longrightarrow -3/4 \longrightarrow E_s$$

et en ramenant l'origine des énergies à  $(E_s + 3E_t)/4$

$$H_{12} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

avec  $J = E_s - E_t$

On note  $L = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$

$V = \langle \varphi_1(r_1), \varphi_2(r_2) | H_{12} | \varphi_2(r_2) \varphi_1(r_1) \rangle$  interaction Coulombienne directe

$X = \langle \varphi_1(r_1), \varphi_2(r_2) | H_{12} | \varphi_2(r_1) \varphi_1(r_2) \rangle$  interaction Coulombienne **d'échange**

*Purement quantique* = antisymétrie de la fonction d'onde

$$E_{AS} = \langle \varphi_{AS} | H_{12} | \varphi_{AS} \rangle = \frac{V - X}{1 - L^2} \quad \left| \quad E_s = \langle \varphi_s | H_{12} | \varphi_s \rangle = \frac{V + X}{1 + L^2} \right.$$

$$E_s = V \text{ si } \varphi_1 = \varphi_2$$

$$\text{et } J = E_s - E_t = 2 \frac{X - VL^2}{1 - L^4}$$

si  $J > 0$  l'état de plus basse énergie est  $S_1 || S_2$  (triplet)  $\Leftrightarrow$  **Ferromagnétisme** (Heisenberg)

Lorsque  $L \uparrow$ ,  $J$  peut devenir négatif = **antiferromagnétisme**

L'écart d'énergie  $E_s - E_{AS}$  détermine donc l'alignement antiparallèle ( $S = 0$ ) ou parallèle ( $S = 1$ ) des spins mais il faut bien noter que cette « interaction magnétique » est en fait purement électrostatiques (échange)

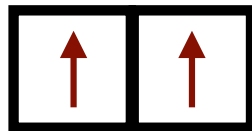
l'interaction dipolaire  $\mu_B^2/r^3 \sim 0.01 \text{ meV}$  (pour 1nm) est ici totalement négligeable

En particulier pour deux 2 états (intra-atomiques) **orthogonaux** :  $L=0$ ,  $J=2X > 0$   
 $\Rightarrow$  alignement des spins (en « évitant »  $r=0$  l'état AS minimise l'interaction Coulombienne)

Le remplissage des différentes couches pour un atome à  $N$  électrons suit alors

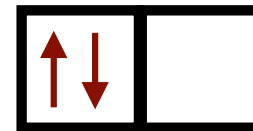
### les règles de Hund

le terme de plus faible énergie est celui **maximisant le spin total**  
 (première règle de Hund)



$$E_{AS} = V - X \sim 0$$

$$(E_s = V + X \sim 2X)$$



$$E_s = (V + X)/2 \sim V$$

$$(E_{AS} \rightarrow \infty \text{ (Pauli)})$$

et pour un spin total donné, le terme de plus faible énergie est celui de plus grande valeur de  $\sum L_z (=m_l)$

= deuxième règle de Hund : si tous les électrons tournent dans le même sens, ils se « rencontrent le moins souvent »

| couche $d(l = 2)$ |            |      |      |       |      |     |                    |     |             |
|-------------------|------------|------|------|-------|------|-----|--------------------|-----|-------------|
| $n$               | $l_z = 2,$ | $1,$ | $0,$ | $-1,$ | $-2$ | $S$ | $L =  \Sigma l_z $ | $J$ | Symbole     |
| 1                 | ↓          |      |      |       |      | 1/2 | 2                  | 3/2 | $^2D_{3/2}$ |
| 2                 | ↓          | ↓    |      |       |      | 1   | 3                  | 2   | $^3F_2$     |
| 3                 | ↓          | ↓    | ↓    |       |      | 3/2 | 3                  | 3/2 | $^4F_{3/2}$ |
| 4                 | ↓          | ↓    | ↓    | ↓     |      | 2   | 2                  | 0   | $^5D_0$     |
| 5                 | ↓          | ↓    | ↓    | ↓     | ↓    | 5/2 | 0                  | 5/2 | $^6S_{5/2}$ |
| 6                 | ↑↑         | ↑    | ↑    | ↑     | ↑    | 2   | 2                  | 4   | $^5D_4$     |
| 7                 | ↑↑         | ↑↑   | ↑    | ↑     | ↑    | 3/2 | 3                  | 9/2 | $^4F_{9/2}$ |
| 8                 | ↑↑         | ↑↑   | ↑↑   | ↑     | ↑    | 1   | 3                  | 4   | $^3F_4$     |
| 9                 | ↑↑         | ↑↑   | ↑↑   | ↑↑    | ↑    | 1/2 | 2                  | 5/2 | $^2D_{5/2}$ |
| 10                | ↑↑         | ↑↑   | ↑↑   | ↑↑    | ↑↑   | 0   | 0                  | 0   | $^1S_0$     |

pour les remplissages  $<1/2$  les états de plus basse énergie correspondent à  $J=|L-S|$  et pour remplissage  $>1/2$  à  $J=L+S$   
(troisième règle de Hund = minimisation du couplage spin-orbite)

**Remarque** : ceci est valable pour les éléments **légers** ( $Z < 40$  : Russell-Sanders) pour lesquels spin-orbite  $<$  interactions e-e.  $\vec{S}$  et  $\vec{L}$  restent de bons nombres quantiques et on peut alors définir un  $\vec{L}_{\text{tot}} = \sum \vec{L}_i$  et  $\vec{S}_{\text{tot}} = \sum \vec{S}_i$  puis faire  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  mais pour les éléments lourds il faut calculer  $\vec{J}_i$  pour chaque élément puis faire  $\vec{J}_{\text{tot}} = \sum \vec{J}_i$  (couplage J-J)

## C. Notions de physique moléculaire

$$H = \sum_j \frac{\vec{P}_j^2}{2M_j} + \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\{q_i\}, \{Q_j\}) \equiv T_N + H_0(p_i, q_i; Q_j)$$

où  $V$  contient toutes les interactions : e/ion - e/e et ion/ion

La première approximation (de Born-Oppenheimer) consiste à supposer que  $M_j = \infty$

et à résoudre :  $H_0 \Phi(q_i; Q_j) = E(Q_j) \Phi(q_i; Q_j)$

où les  $Q_j$  paramétrisent à la fois les fonctions d'onde et le spectre en énergie;

Comme nous l'avons évoqué cette résolution reste TRES délicate car elle contient le terme de corrélation (voir Solide II pour le traitement de l'interaction e/ion).

Mais une fois cette étape franchie on peut ré-introduire les ions en écrivant

$$\Psi(q_i, Q_j) = \sum \chi_n(Q_j) \Phi_n(q_i; Q_j) \quad \text{avec} \quad (T_N + H_0)\Psi = E\Psi$$

$$\sum_n [(T_N \chi_n) \Phi_n + E_n(Q_j) \chi_n \Phi_n] = \sum_n \left[ E \chi_n \Phi_n - \sum_k \frac{1}{M_k} (\vec{P}_k \Phi_n) (\vec{P}_k \chi_n) - (T_N \Phi_n) \chi_n \right]$$

et en projetant sur  $\Phi_m^*$  (et en passant en notation de Dirac)

$$[T_N(Q_j) + E_m(Q_j)] |\chi_m\rangle = E |\chi_m\rangle - \sum_n \left( \langle \Phi_m | T_N | \Phi_n \rangle + \sum_k \langle \Phi_m | \frac{\vec{P}_k}{M_k} | \Phi_n \rangle \cdot \vec{P}_k \right) |\chi_n\rangle$$

L'approximation adiabatique consiste alors à négliger\* le terme

$$\sum_n \left( \langle \Phi_m | T_N | \Phi_n \rangle + \sum_k \langle \Phi_m | \frac{\vec{P}_k}{M_k} | \Phi_n \rangle \cdot \vec{P}_k \right) | \chi_n \rangle$$

il ne reste alors qu'à résoudre  $[T_N(Q_j) + E_m(Q_j)] | \chi_m \rangle = E | \chi_m \rangle$

$$\text{et } \Psi(q_i; Q_j) \simeq \chi_m(Q_j) \Phi_m(q_i; Q_j) \equiv \Psi_m^{\text{adiab}}(q_i; Q_j)$$

Si  $E_m(Q_j)$  présente un minimum en  $Q_j^0$  la liaison est dite **liante** et la molécule est stable.

$$\text{A voisinage de ce minimum } [T_N + E_m(Q_j^0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_m}{\partial Q_j^2} (Q_j - Q_j^0)^2] \chi_m(Q_j) = E \chi_m(Q_j)$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & & \downarrow \\ \sim \hbar^2/m(Q_j^0)^2 \sim eV & & \sim \hbar^2/m(Q_j^0)^4 \\ = \text{énergie de liaison (solide covalent)} & & \end{array}$$

↓  
oscillateur harmonique = **vibration des ions**

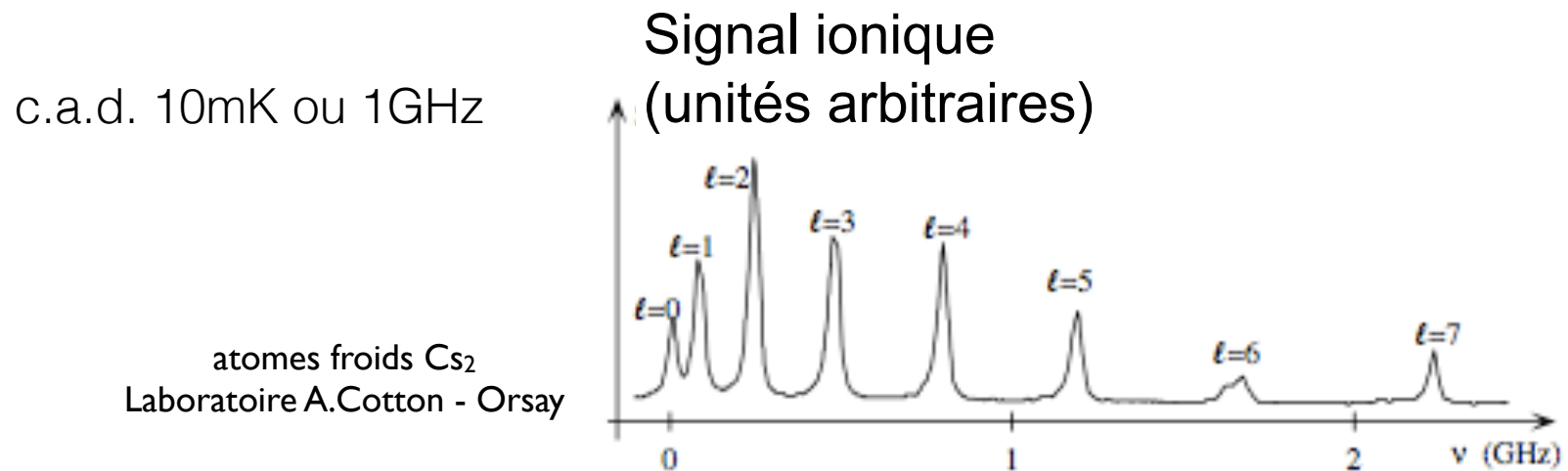
$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega(n + 1/2) \text{ avec } \hbar\omega \sim \hbar^2/\sqrt{mM}(Q_j^0)^2 \sim 50 - 500 \text{ meV}$$

\* pas facile à justifier... mais cela revient à supposer que les électrons (légers) s'adapte instantanément aux changements lents de configuration des ions

$\mathbf{T_N}$  contient des termes de translation (non pertinent) mais également des termes de **rotation**

$$H = \frac{L^2}{2I} \text{ avec } I \sim M(Q_j^0)^2$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \sim \hbar^2 / M(Q_j^0)^2 \sim 1 \mu\text{eV}$$



on a donc  $E_{\text{vib}} \sim (m/M) \cdot E_m \ll E_{\text{rot}} \sim \sqrt{m/M} \cdot E_m \ll E_m \sim \frac{\hbar^2}{mR^2}$



## Chap.5

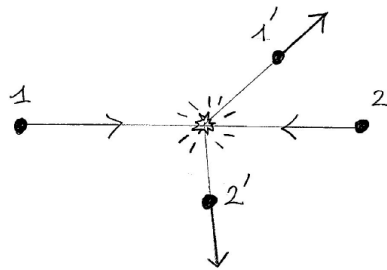
---

Interaction atome-lumière

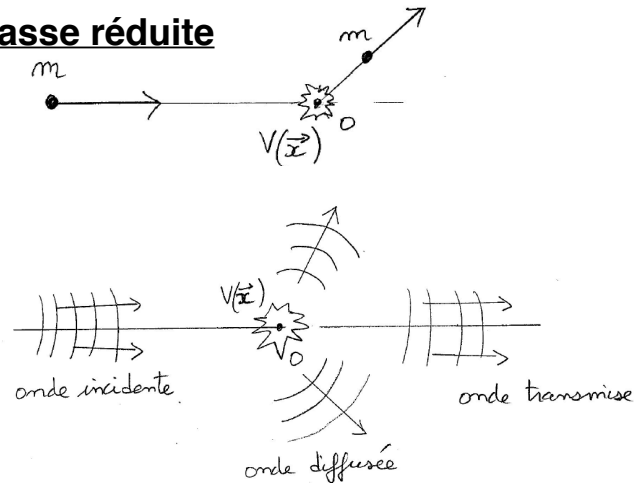
## A. Diffusion (notions)

[VOIR COURS MQR en S2 et M2]

(anglais = scattering, diffusion  $\Leftrightarrow$  chaleur)



**masse réduite**



Collision entre 2 particules  
ou interaction rayonnement matière

On suppose que le potentiel  
d'interaction ne dépend que de  $x_1 - x_2$   
et que  $V$  est nulle (très faible) pour  
 $x_1 - x_2$  grand

$$V(\vec{x}) = o\left(\frac{1}{|\vec{x}|}\right)$$

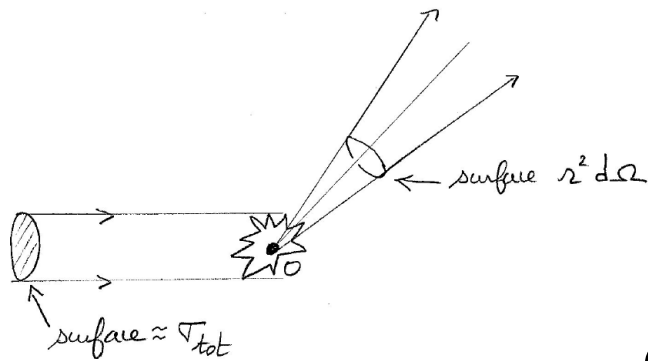
loin de O (champ lointain)  
on cherche la solution sous la forme :

$$\psi(\vec{x}) = \underbrace{e^{ikx}}_{\psi_{inc}} + \underbrace{f(k, \theta, \varphi) \left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)}_{\psi_{diff}} + o\left(\frac{1}{r}\right)$$

Onde plane entrante  
(selon Oz)

Onde sphérique sortante

$$f(k, \theta, \varphi) = f(\vec{k}') \text{ avec } \vec{k}' = k \frac{\vec{x}}{r}$$



centres diffuseurs supposés  
indépendants  
(pas de diffusion multiple)

angle solide

$$dn(\Omega) = K \times (|J_i| N d\Omega) = N |J_i| d\sigma$$

↑  
particules diffusées/temps  
(sans interaction)

↑  
courant de probabilité incident :  
particules/temps/surface

où on a introduit a **section efficace** définie par  $d\sigma = K d\Omega$

et de même :  $dn(\Omega) = |J_{diff}^{\vec{r}}| N r^2 d\Omega$

et en utilisant  $\vec{J} = \text{Re}\{\Phi^* (-\frac{i\hbar}{m} \vec{\nabla} \Phi)\}$  on obtient :

$$\vec{J}_i = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad \text{et} \quad J_{diff}^{\vec{r}} = \frac{\hbar |f(k')|^2}{m r^2} \vec{k}'$$

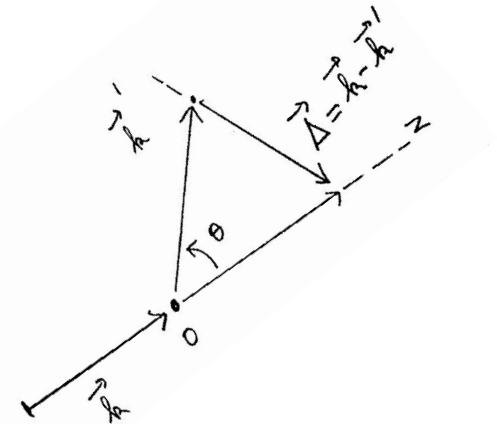
on a finalement :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{k}')|^2$$

et dans **approximation de Born** (V faible, perturbation, voir MQR)

$$f(k, \theta, \varphi) \simeq f^{Born}(k, \theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{x}'} U(\vec{x}') d^3\vec{x}' \quad \text{avec} \quad U = \frac{2m}{\hbar^2} V$$

et pour un **potentiel central** :  $f^{Born}(\Delta) = -\frac{1}{\Delta} \int_0^\infty r \sin(\Delta r) U(r) dr$

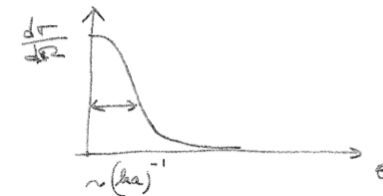


$$\sigma_{tot}^{Born}(k) = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^{2k} |f^{Born}(\Delta)|^2 \Delta d\Delta$$

 avec  $\Delta = 2k \sin(\theta/2)$

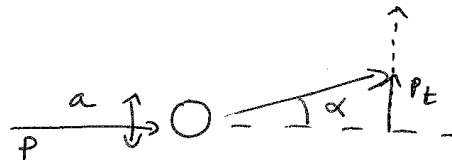
par exemple :  $U = U_0 \frac{e^{-r/a}}{r}$  = Yukawa = interaction électrostatique *écrantée*

$$|f^{Born}|^2 = \frac{U_0^2}{(1/a^2 + \Delta^2)^2} = \frac{U_0^2 a^4}{(1 + [2(ka) \sin(\theta/2)]^2)^2}$$



angle d'ouverture

$$\alpha = \Delta\theta \sim 1/ka$$



en accord avec le principe d'incertitude  $P_t a \sim \hbar$

$$\sigma^{Born} = \frac{\pi U_0^2 a^2}{k^2} \cdot \frac{1}{1 + 1/(2ak)^2} \rightarrow A/E \quad \text{pour } E \sim k^2 \text{ grand} \quad \textbf{Diffusion Rutherford}$$

et pour **l'interaction avec une onde électromagnétique....**

(milieu neutre non magnétique)

Les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\begin{array}{lcl}
 \text{div } \vec{D} = 0 & \vec{\text{rot}} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \left| \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \leftarrow \text{polarisation} \right. \\
 \text{div } \vec{E} = 0 & \vec{\text{rot}} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} & \left| \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} \right. \\
 \rightarrow \quad \underbrace{\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}}_{\text{propagation lumière/onde}} = \underbrace{\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}}_{\text{reponse du matériau}}
 \end{array}$$

et le principe fondamental (on suppose le noyau fixe) :

$$m \frac{d^2 \vec{r}_e}{dt^2} = q \vec{E} + \vec{F}_{e/n}$$



supposé indépendant de  $\vec{r}$  car  
 $\lambda \sim 600 \text{ nm} \gg r_e \sim \text{\AA}$

en linéarisant  $\vec{F}_{e/n} = -K \vec{r}_e$

on obtient :  $\left( \frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^2 \right) \vec{r}_e = \frac{e}{m} \vec{E}$  avec  $\omega_0^2 = K/m$

et avec  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t}$ ,  $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{j\omega t}$  on a  $r_0 = \frac{eE_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2}$

et il apparaît un **moment dipolaire** :  $\vec{P} = Ne\vec{r} = N\alpha(\omega)\vec{E}$  avec  $\alpha(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2}$

et donc un champ rayonné :  
(voir rayonnement dipolaire)  $E_\theta = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin\theta}{r} \frac{\omega^2}{C^2} p_0 e^{i(\omega t - kr)}$

et donc en écrivant  $E_\theta = -\frac{f(\theta)}{r} e^{i(\omega t - kr)} E_0$  on obtient :

$$\sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = \omega^4 \times \left( \frac{\alpha(\omega)}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right)^2 \int_0^\pi \sin^2(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta$$

$\downarrow$   
**diffusion Rayleigh**  
 (ciel bleu)

$\downarrow$   
**Résonance pour  $\omega = \omega_0$**

$\downarrow$   
 $8\pi/3$

$$\left( \begin{array}{c} \text{Puissance diffusée} \\ \text{(Poynting)} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{section efficace} \\ \text{(de diffusion)} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{c} \text{Puissance incidente} \\ \text{(par unité de surface)} \end{array} \right)$$

**Remarque 1 :** l'intensité s'atténue en fonction de la distance  $z$  parcourue dans la matière :  $I(z) = I_0 e^{-N\sigma(\omega)z}$

**Remarque 2 :** On n'a pas tenu compte des effets d'absorptions (**inélastiques**)

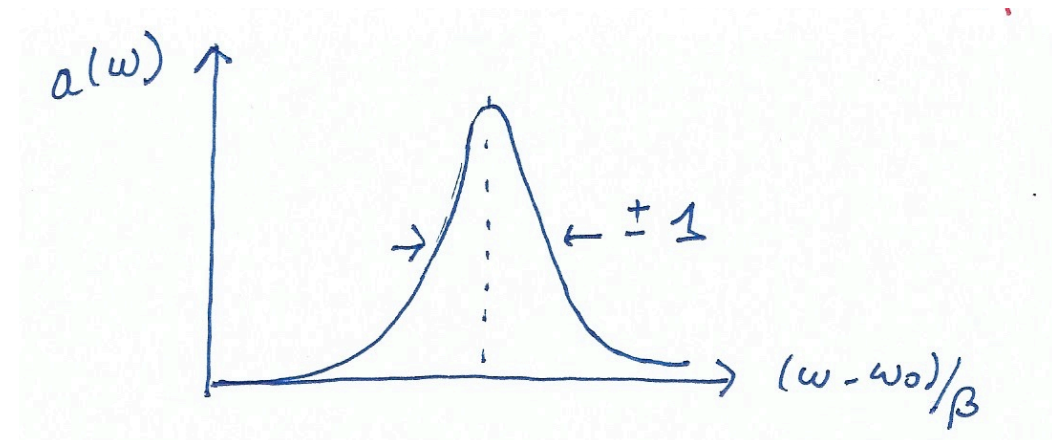
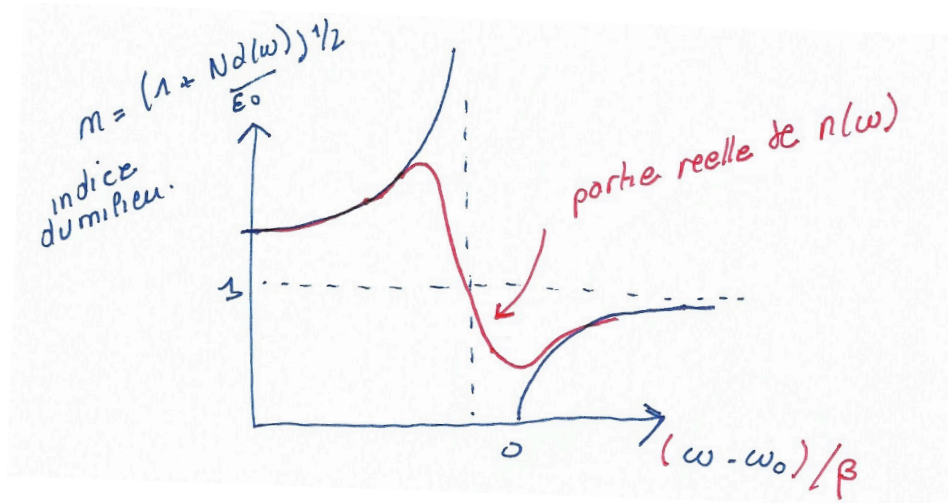
On peut les introduire en rajoutant un terme « de frottement » :  $\vec{F}_{\text{frot}} = -b \frac{d\vec{r}}{dt}$

dans le principe fondamental

$\alpha$  devient complexe avec un terme d'atténuation (= partie imaginaire)

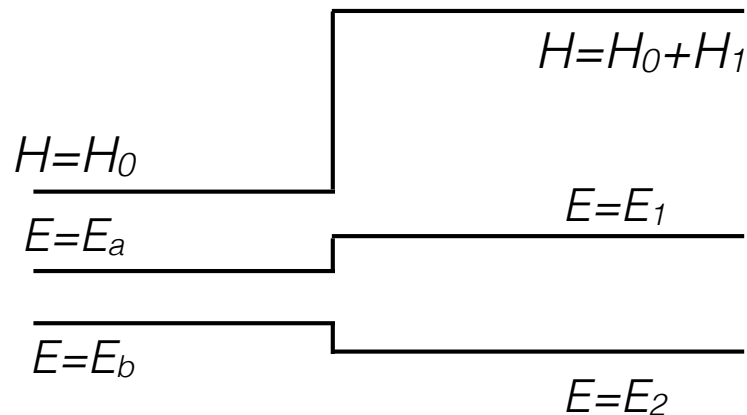
$$a(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 mc} \times \frac{\beta}{(\omega_0 - \omega)^2 + \beta^2} \text{ avec } \beta = b/2m = \text{« largeur » (de la Lorentzienne)}$$

= taux de collision



## C. transition résonance : oscillations de Rabi

### Evolution temporelle de la fonction d'onde



le système est initialement dans l'état  $|a\rangle$   
(état propre de  $H_0$ )

**Comment l'état évoluer-t-il sous l'action  
de  $H_1$ : transition  $a \rightarrow b$**

Dans le cas d'un système à 2 niveaux, on peut faire le calcul exact  
on suppose que  $W_{aa} = W_{bb} = 0$ , par parité dans le cas d'une interaction dipolaire :

$$W_{ab} = - \langle \vec{P} \cdot \vec{E} \rangle = - eE_0 \vec{r}_{ab} \cdot \vec{z} \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{ab} = \langle a | \vec{r} | b \rangle$$

pour un champ électrique constant (dans un premier temps)

On trouve pour les solutions stationnaires

$$\begin{cases} E_1 = \frac{1}{2}(E_a + E_b) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4W_{ab}^2} \\ E_2 = \frac{1}{2}(E_a + E_b) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4W_{ab}^2} \end{cases}$$

où  $H_0|a\rangle = E_a|a\rangle$  et  $H_0|b\rangle = E_b|b\rangle$



évolution temporelle : pour simplifier l'écriture on prend l'origine des énergies en

$$E_a \text{ et on pose } \hbar\omega_0 = \Delta E = E_b$$

On cherche les états propres sous la forme

$$|\Phi\rangle = a(t)|a\rangle + b(t)|b\rangle \text{ et on note } \hbar\Omega = -2W_{ab}$$

et l'équation de Schrödinger donne

$$i\hbar\dot{a} = W_{ab}b \text{ et } i\hbar\dot{b} = \Delta E b + W_{ba}a,$$

$$\text{soit donc } \ddot{b} + i\omega_0\dot{b} + \Omega^2 b/4 = 0$$

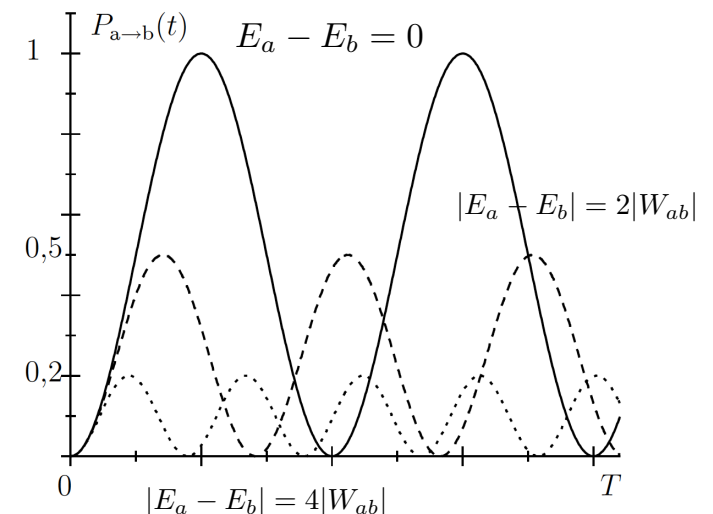
et avec  **$b(0)=0$  et  $a(0)=1$**  on obtient finalement :

$$b(t) = B e^{i\omega_0 t/2} \sin(\sqrt{\omega_0^2 + \Omega^2} t/2) \quad \text{avec } B = 2W_{ba}/i\hbar\sqrt{\omega_0^2 + \Omega^2}$$

Et la probabilité de transition de a vers b :

$$P_{a \rightarrow b} = |b(t)|^2 = \frac{4|W_{ab}|^2}{\hbar^2(\omega_0^2 + \Omega^2)} \sin^2(\sqrt{\omega_0^2 + \Omega^2} t/2)$$

$$= \frac{\Omega^2}{\omega_0^2 + \Omega^2} \sin^2(\sqrt{\omega_0^2 + \Omega^2} t/2) \quad \text{Oscillations de Rabi}$$



**Remarque 1 :** on retrouve le résultat perturbatif si  $W_{ab} \ll \Delta E$  i.e.  $\Omega \ll \omega_0$

**Remarque 2 :** Si  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t}$

$$W_{ab} = -eE_0 \vec{r}_{ab} \cdot \vec{z} \frac{1}{2}(e^{j\omega t} + cc)$$

on trouve

(même principe que précédemment)

$$b = i \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + (\omega - \omega_0)^2}} \sin(\sqrt{\Omega^2 + (\omega - \omega_0)^2} t/2) e^{i\omega_0 t/2}$$

soit  $|b|^2 = \frac{\omega^2}{\Omega^2 + (\omega - \omega_0)^2} \sin^2(\sqrt{\Omega^2 + (\omega - \omega_0)^2} t/2)$   $|b|^2 \rightarrow 1$  à la résonance

**Remarque 3 :**  $\langle \vec{r} \rangle = \int (a^* \Phi_a^* + b^* \Phi_b^*) \vec{r} (a \Phi_a + b \Phi_b) d^3r = (a^* b + ab^*) \vec{r}_{12}$

$$\frac{d}{dt} (a^* b) = \dot{a}^* b + a^* \dot{b} = \frac{i}{\hbar} \omega_{ba} b^* b - \frac{1}{\hbar} a^* (\Delta E b + \omega_{ba} a) = -i \omega_0 a^* b + \frac{i}{\hbar} \omega_{ba} (|b|^2 - |a|^2)$$

$$\text{et } \frac{d^2}{dt^2} (a^* b) = -\omega_0^2 a^* b + \frac{\omega_0}{\hbar} \omega_{ba} (|b|^2 - |a|^2) + \frac{i}{\hbar} \frac{d}{dt} (\omega_{ba} (|b|^2 - |a|^2))$$

$$\text{soit } \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{r} \rangle = -\omega_0^2 \langle \vec{r} \rangle + \frac{2\omega_0 e U_{ab}}{\hbar} \underbrace{r_{12}}_{\approx 1} (|b|^2 - |a|^2) \approx \frac{2\omega_0 e}{\hbar} r_{12} \cdot (\vec{r}_{12} \cdot \vec{E}) = \left[ \frac{2\Delta E_{ma^2}}{\hbar^2} \right] \frac{q \vec{E}}{m}$$

on admet que  $\approx 1$  ↓  
résultat classique

## C. Matrice (opérateur) densité et représentation de Bloch, relaxation

En mécanique quantique la principale source de « hasard » est liée à l'interaction avec l'environnement (**mesure**) = projection du paquet d'ondes : la probabilité d'obtenir la valeur propre  $a_i$  est  $p_{\phi,i} = \langle \phi | \mathcal{P}_i \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle$

où  $\mathcal{P}_i$  est le projecteur sur le vecteur propre ( $\mathcal{P}_i = |i\rangle \langle i|$ )

ou plus généralement sur le sous-espace associé à  $a_i$  et  $\langle A \rangle = \sum p_{\phi,i} a_i$

Soit  $\hat{\rho} = |\Phi\rangle \langle \Phi| = \text{opérateur densité}$  
$$\begin{pmatrix} \rho_{11} & \cdots & \rho_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \rho_{n1} & \cdots & \rho_{nn} \end{pmatrix}$$

**Les  $\rho_{ij}$  sont appelés *cohérences* et les  $\rho_{ii}$  *populations***

$$\langle A \rangle = \sum_{ij} \alpha_i^* \alpha_j A_{ij} = \sum_{ij} \langle \Phi | i \rangle \langle j | \Phi \rangle \langle i | A | j \rangle = \sum_j \langle j | \Phi \rangle \langle \Phi | A | j \rangle = \sum_j \langle j | \hat{\rho} A | j \rangle$$

$$\text{avec } |\Phi\rangle = \sum_i \alpha_i |i\rangle \quad \text{D'où}$$

$$\boxed{\text{Tr}(\hat{\rho} A) = \langle A \rangle}$$

par exemple pour deux états

$$\rho_{11} = \langle \phi_1 | \rho | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | (|a_1|^2 |\phi_1\rangle \langle \phi_1| + |a_2|^2 |\phi_2\rangle \langle \phi_2| + a_1 a_2^* |\phi_1\rangle \langle \phi_2| + a_2 a_1^* |\phi_2\rangle \langle \phi_1|) | \phi_1 \rangle$$

$$\rho_{11} = |a_1|^2 \quad \text{et} \quad \rho_{22} = |a_2|^2, \quad \rho_{12} = a_1 a_2^*, \quad \rho_{21} = a_2 a_1^*$$

et donc comme (voir 86)  $\langle \vec{r} \rangle = (a_1^* a_2 + a_1 a_2^*) \vec{r}_{12}$  :

$\rho_{12}$  **est directement relié à l'amplitude du dipole atomique**

mais la matrice densité permet *surtout* de décrire les **mélanges statistique (intriqués)** d'états  $|\Phi_i\rangle$  avec la probabilité  $p_i$  et dans ce cas :

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle} = \sum_i p_i \mathcal{P}_{\Phi_i}$$

Cette matrice joue un rôle essentiel dans le traitement (propriétés thermodynamiques  $S = k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ ) des systèmes à grand nombre de particules (voir cours de physique statistique)

**L'évolution** du système est donnée par

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \hat{\rho}] \quad \text{appelée équation de Liouville von Neumann}$$

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix}$$

et pour notre système à deux niveaux

$$H = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{\hbar\Omega}{2} e^{j\omega t} \\ -\frac{\hbar\Omega}{2} e^{-j\omega t} & \hbar\omega_0 \end{bmatrix} \quad \text{et donc} \quad [H, \hat{\rho}] = \begin{bmatrix} -\frac{\hbar\Omega}{2} (\rho_{21} e^{j\omega t} - \rho_{12} e^{-j\omega t}) & -\frac{\hbar\Omega}{2} e^{j\omega t} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \rho_{12} \hbar\omega_0 \\ -\frac{\hbar\Omega}{2} e^{-j\omega t} (\rho_{11} - \rho_{22}) + \hbar\omega_0 \rho_{21} & \frac{\hbar\Omega}{2} (e^{-j\omega t} \rho_{12} - e^{j\omega t} \rho_{21}) \end{bmatrix}$$

$$\dot{\rho}_{11} = -\dot{\rho}_{22} = i\frac{\Omega}{2}(e^{i\omega t}\rho_{21} - e^{-i\omega t}\rho_{12}) \quad \text{et} \quad \dot{\rho}_{12} = i\frac{\Omega}{2}e^{i\omega t}(\rho_{22} - \rho_{11}) + i\omega_0\rho_{12} = (\dot{\rho}_{21})^*$$

et en introduisant  $\rho'_{12} = \rho_{12}e^{-i\omega t}$

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} = -\dot{\rho}_{22} = i\frac{\Omega}{2}(\rho'_{21} - \rho'_{12}) \\ \dot{\rho}'_{12} = i\frac{\Omega}{2}(\rho_{22} - \rho_{11}) + i(\omega_0 - \omega)\rho'_{12} \end{cases}$$

On note :  $u = \rho'_{21} + \rho'_{12}$   $v = i(\rho'_{21} - \rho'_{12})$   $w = \rho_{22} - \rho_{11}$  ( $\rho_{22} + \rho_{11} = 1$ )

$\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   
 Partie réelle du Partie imaginaire du **inversion de population**  
 terme de cohérence terme de cohérence

Les équation précédentes s'écrivent alors :

$$\dot{u} = (\omega - \omega_0)v, \dot{v} = \Omega w + (\omega_0 - \omega)u \text{ et } \dot{w} = -\Omega v$$

Et si on défini :  $\vec{S} = u\vec{i} + v\vec{j} + w\vec{k}$  (vecteur de Bloch)  
 et  $\vec{Q} = -\Omega\vec{i} + (\omega_0 - \omega)\vec{k}$

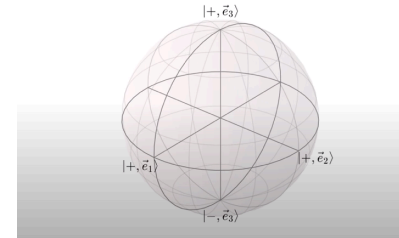
on obtient simplement :  $\dot{\vec{S}} = \vec{Q} \wedge \vec{S}$

i.e.  $\vec{S}$  tourne autour de  $\vec{Q}$  et sa norme est conservée = vecteur de Bloch

$\vec{S}$  évolue sur une sphère = **sphère de Bloch**  
 Sa projection sur Oz donne w

Phénoménologie identique pour la  
**précession des SPINS**  
 (voir aussi TD)

Draw the spin state  
 on a Bloch sphere.



Si  $\omega = \omega_0$  (résonance) la rotation se fait autour de l'axe des  $x$  ( $\vec{i}$ ) et

$$\dot{w} = -\Omega^2 w \Rightarrow w = -\cos\Omega t \quad (\text{«-» car } w(0) = -1)$$

on retrouve les oscillations de Rabi (voir 85) :

$$\rho_{22} = (1 + w)/2 = (1 - \cos(\Omega t))/2 = \sin^2(\Omega t/2)$$

et l'inversion peut donc dans ce cas bien être totale

(si on applique le champ E.M pendant  $t = \pi/\Omega$ )

**Remarques :** pour  $t = \pi/2\Omega$  On obtient une **superposition cohérente**

$$1/\sqrt{2}(|1\rangle + |2\rangle) \quad (= \text{état intriqué})$$

« Porte de Hadamard » = base de l'ingénierie quantique (Qubit....)

**Remarque :** on n'a pas tenu compte ici de la possibilité d'une  
**émission spontanée (relaxation)**

### Équations de Bloch optique

$$\dot{\rho}_{11} = i\frac{\Omega}{2}(\rho'_{21} - \rho'_{12}) + \Gamma_{sp}\rho_{22}$$

$$\dot{\rho}_{22} = i\frac{\Omega}{2}(\rho'_{12} - \rho'_{21}) - \Gamma_{sp}\rho_{22}$$

$$\dot{\rho}'_{12} = i\frac{\Omega}{2}(\rho_{22} - \rho_{11}) + i(\omega_0 - \omega)\rho'_{12} - \gamma\rho'_{12}$$

$\longrightarrow$  Transition **spontanée** de 2 vers 1  
 $\longrightarrow \gamma = \frac{\Gamma_{sp}}{2} + \gamma_{\text{coll}}$

Terme de collision : peu d'influence sur  $\rho_{ii}$  mais effet important sur la cohérence

Et en régime **permanent** ( $\dot{\rho}_{ij} = 0$ )

$$\rho'_{12} = \frac{i\Omega(2\rho_{22} - 1)/2}{\gamma - i(\omega_0 - \omega)} \text{ et } \rho_{22} = \frac{\Omega \text{Im}(\rho'_{12})}{\Gamma_{sp}}$$

$$\text{soit : } \rho_{22} = 1 - \rho_{11} = \frac{1}{2} \frac{\Omega^2 \gamma / \Gamma_{sp}}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 + \Omega^2 \gamma / \Gamma_{sp}} < \frac{1}{2}$$

**Pas d'inversion de population possible**



## C. Règles de sélection et règle d'or de Fermi

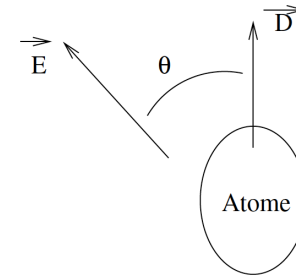
que peut-on dire de

$$| \langle \vec{P} \cdot \vec{E} \rangle |^2 \propto | \langle l', m' | \vec{x} | l, m \rangle |^2 \cos^2(\theta)$$

$$|1, 1 \rangle \equiv Y_{1,1} \propto \sin\theta e^{i\phi} \equiv |x \rangle + i|y \rangle$$

$$|1, 0 \rangle \equiv Y_{1,0} \propto \cos\theta \equiv |z \rangle$$

$$|1, -1 \rangle \equiv Y_{1,-1} \propto \sin\theta e^{-i\phi} \equiv |x \rangle - i|y \rangle$$



donc  $\vec{x} \in D_1$

opérateur **vectériel**

$$\text{et } \vec{x} |n, l, m \rangle \in D_1 \otimes D_l = D_{l-1} \oplus D_l \oplus D_{l+1}$$

et comme les vecteurs appartenant à des représentations irréductibles différentes

sont orthogonaux entre eux :

l'élément de matrice  $\langle l', m' | \vec{x} | l, m \rangle$  est

**non nul si  $l' = l-1$  ou  $l' = l$  ou  $l' = l+1$**

et le cas  $l' = l$  est exclu par parité (x est impaire)

Seuls les transitions vers les états  $l+1$  et  $l-1$  sont possibles

**(Théorème de Wigner-Eckhart)**

En particulier :

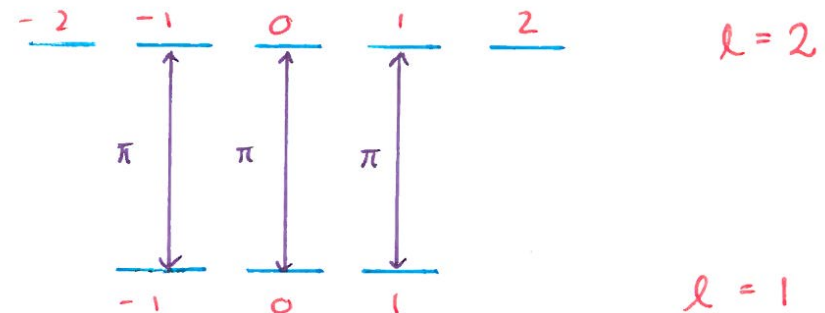
- Si la polarisation du champ est **rectiligne** (par exemple selon Oz)

$$|z\rangle \equiv |1,0\rangle$$

↓

L'intégrale sur  $\varphi$  s'annule sauf si  $m' - m = 0$

ces transitions sont appelés : transition  $\pi$



- Si la polarisation du champ est **circulaire** (dans le plan Oxy)

$$\hat{x}\cos(\omega t) + \hat{y}\sin(\omega t) = e^{-i\omega t}(\hat{x} + i\hat{y}) + cc$$

$$|x\rangle \pm i|y\rangle \equiv |1, \pm 1\rangle$$

↓

L'intégrale sur  $\varphi$  s'annule sauf si  $m' - m = \pm 1$

ces transitions sont appelés : transition  $\sigma^\pm$

