



PHQ711 Mécanique Quantique

14 octobre 2009

Autiwa

Table des matières

1 Généralités	3
1.1 Notation Spectroscopique	3
1.2 Formule utile	3
1.3 Laplacien et moment cinétique orbital	3
1.4 Calcul des valeurs moyennes et éléments de matrices	4
1.5 Constante de structure fine	4
2 Formalisme Lagrangien	4
2.1 Principe de moindre action	4
2.2 Équation de Lagrange	5
2.3 Énergie	6
3 Formalisme canonique de Hamilton et Jacobi	6
3.1 Crochets de Poisson	7
3.2 Particule chargée dans un champ électro-magnétique	7
4 Termes supplémentaires dans l'hamiltonien	8
4.1 Hamiltonien de structure fine	8
4.2 Hamiltonien de Structure Hyperfine	9
4.3 Effet Stark De l'atome d'hydrogène	10
4.3.1 Effet Stark du niveau $n=2$	10
5 Particules Identiques	11
5.1 Opérateur de permutation	11
5.1.1 Système de deux particules	11
6 Le postulat de Symétrisation	12
6.1 Énoncé du postulat	12
6.2 Construction des kets physiques	12
7 Ion Hydrogénoïdes	12
Index	13

1 Généralités

1.1 Notation Spectroscopique

Pour écrire les niveaux d'énergie, il existe une notation très répandue appelée *notation spectroscopique*. Le nombre quantique radial n ($n \in \llbracket 0; +\infty \rrbracket$) est noté par un chiffre, et le nombre quantique orbital l ($l \in \llbracket 0; n-1 \rrbracket$) est noté par une lettre.

1.2 Formule utile

Une formule très utile pour la mécanique quantique est :

$$\Delta \left(\frac{1}{r} \right) = 4\pi\delta(r) \quad (1.1)$$

Cette formule peut se démontrer à partir de l'électrostatique. En effet, le potentiel créé par une charge q à la distance r vaut :

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (1.2)$$

En utilisant l'*équation de poisson*, on a :

$$\Delta(V) = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (1.3)$$

Or, avec une charge q à l'origine, on peut dire que l'on a une distribution de charge de densité de charge $\rho = q\delta(r)$. Ainsi, il vient :

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) &= -\frac{q\delta(r)}{\varepsilon_0} \\ \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \Delta \left(\frac{1}{r} \right) &= -\frac{q\delta(r)}{\varepsilon_0} \\ \frac{1}{4\pi} \Delta \left(\frac{1}{r} \right) &= -\delta(r) \\ \Delta \left(\frac{1}{r} \right) &= -4\pi\delta(r) \end{aligned}$$

1.3 Laplacien et moment cinétique orbital

$$\begin{aligned} \vec{P} &= -i\hbar\vec{\nabla} () \\ \vec{L} &= -i\hbar\vec{r} \wedge \vec{\nabla} \end{aligned}$$

$$L_x = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1.4a)$$

$$L_y = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (1.4b)$$

$$L_z = i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (1.4c)$$

On passe en coordonnées sphériques. On a $\varphi \in [0; 2\pi]$ et $\theta \in [0; \pi]$.

$$\begin{aligned}
r &= r\hat{e}_r \\
&= r \sin \theta \cos \varphi \hat{e}_x + r \sin \theta \sin \varphi \hat{e}_y + r \cos \theta \hat{e}_z \\
\vec{\nabla} &= \hat{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned}$$

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \vec{L}^2 \quad (1.5)$$

1.4 Calcul des valeurs moyennes et éléments de matrices

Un élément de matrice se présente sous la forme suivante :

$$\langle \psi_1 | W | \psi_2 \rangle \quad (1.6)$$

où ψ_1 et ψ_2 représente des états, et W un opérateur. Pour calculer ces valeurs, il convient de s'intéresser aux parités des états et de l'opérateur. En effet, si le produit des 3 donne quelque chose d'impair, alors l'intégrale entre des bornes symétriques fera 0. Ça évite ainsi de faire tout le calcul.

Remarque : La valeur moyenne de l'opérateur W dans l'état ψ est un cas particulier de la formule précédente quand $\psi_1 \equiv \psi_2$.

1.5 Constante de structure fine

On définit la constante de structure fine α ¹ de manière classique comme la vitesse de l'électron sur le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène exprimé en unité de c (en clair, $v = \alpha c$).

On dit aussi que α est une constante fondamentale qui régit la force électromagnétique assurant la cohérence des atomes et des molécules.

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c 4\pi \epsilon_0} \quad (1.7)$$

α vaut environ $\frac{1}{137}$.

Il existe un moyen mnémotechnique pour retenir certaines formules de α . Par exemple, on sait que \hbar est le quantum du moment cinétique \vec{L} . Classiquement, on définit \vec{L} comme

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

On prend le rayon de Bohr a_0 comme valeur de \vec{r} et $v = \alpha c$. Il vient

$$\hbar = a_0 m \alpha c \quad (1.8)$$

où m est la masse de l'électron.

D'où

$$\alpha = \frac{\hbar}{m c a_0} \quad (1.9)$$

2 Formalisme Lagrangien

2.1 Principe de moindre action

1. α est un nombre sans dimension

DÉFINITION 1 (ÉNONCÉ DE LAGRANGE)

Tout système mécanique est caractérisé par une *fonction de Lagrange* $\mathcal{L}(x, \dot{x}, t)$, où x et \dot{x} sont appelées *variables d'état*. Pour une particule dans un potentiel $V(x, t)$ on a :

$$\mathcal{L} = T - V \quad (2.1)$$

où T est l'énergie cinétique et V le potentiel.

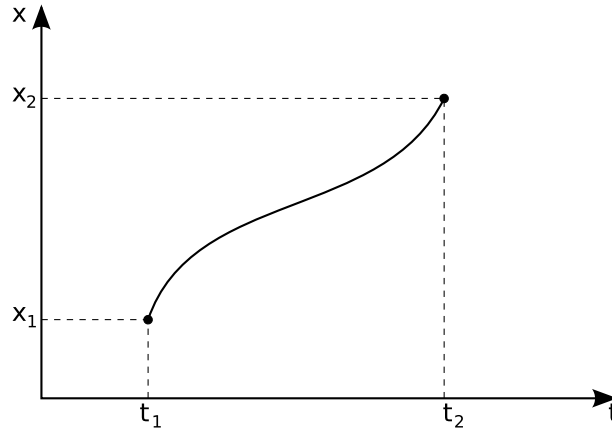


FIG. 1 – Chemin d'espace-temps associé à un mouvement du système matériel.

Pour une trajectoire $x(t)$, on définit l'*action* S par :

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(x, \dot{x}, t) dt \quad (2.2)$$

DÉFINITION 2 (PRINCIPE DE MOINDRE ACTION)

Parmi tous les chemins d'espace-temps joignant (x_1, t_1) à (x_2, t_2) , celui qui est effectivement suivi (c'est à dire qui caractérise le mouvement réel du système) est celui dont l'action est minimale. Autrement dit, lorsqu'on passe du chemin effectivement suivi à un chemin infiniment voisin, l'action ne varie pas au premier ordre.

Remarque : On notera l'analogie avec d'autres principes variationnels, tels que le principe de Fermat en optique.

2.2 Équation de Lagrange

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = 0 \quad (2.3)$$

Une caractéristique très intéressante des équations de Lagrange est qu'elles gardent la même forme quel que soit le type de coordonnées utilisées (cartésiennes ou non). De plus, elles s'appliquent à des systèmes plus généraux que les ensembles de particules.

De nombreux systèmes physiques (par exemple constitués de un ou plusieurs corps solides) peuvent être décrits à un instant donné par un ensemble de N paramètres indépendants q_i ($i \in \llbracket 1; N \rrbracket$), appelées *coordonnées généralisées*. Si les forces agissant sur le système dérivent d'une énergie potentielle $V(q_1, q_2, \dots, q_N)$, le lagrangien $\mathcal{L}(q_1, q_2, \dots, q_N; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N)$ est encore la différence entre l'énergie cinétique totale T et l'énergie potentielle totale V . on peut montrer que les équations du mouvement s'écrivent toujours, quelles que soient les coordonnées q_i choisies :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad (2.4)$$

2.3 Énergie

Système global isolé, \mathcal{L} ne dépend pas explicitement du temps.

$$E = \dot{x} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} - \mathcal{L} \quad (2.5)$$

Exemple : particule dans un potentiel $V(x)$

$$\mathcal{L} = T - V(x)$$

$$E = \frac{m\dot{x}^2}{2} + V(x)$$

Généralisation :

$$E = \left(\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \mathcal{L} \quad (2.6)$$

3 Formalisme canonique de Hamilton et Jacobi

On définit le moment conjugué p_i de la coordonnée x_i par la formule :

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} \quad (3.1)$$

On veut décrire l'état de la particule en fonction de x et p (en lieu et place de x et \dot{x}). Pour cela on effectue une *transformation de Legendre*. La fonction de Hamilton du système est par définition :

$$H = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \quad (3.2)$$

Remarque : Ceci est la transformation de Legendre pour passer de \mathcal{L} à H .

$$H = -\mathcal{L} + p\dot{x} \quad (3.3)$$

$$dH = \frac{\partial H}{\partial x} dx + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

$$dH = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} dx + \dot{x} dp - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt$$

$$dH = -\dot{p} dx + \dot{x} dp - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \quad (3.4)$$

Remarque : On a $H(x, p, t)$ et $\mathcal{L}(x, \dot{x}, t)$. On a de plus $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = \dot{p}$ en faisant apparaître p dans l'équation de Legendre 2.4 grâce à l'équation 3.1.

Équation canonique de Jacobi :

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{x} \quad (3.5a)$$

$$\frac{\partial H}{\partial x} = -\dot{p} \quad (3.5b)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \quad (3.5c)$$

3.1 Crochets de Poisson

Soit deux fonctions f et g fonctions de x et p .

On définit un *crochet de poisson* entre f et g :

$$\{f, g\} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial x} \quad (3.6)$$

D'une manière générale :

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) \quad (3.7)$$

$$\{f, g\} = -\{g, f\} \quad (3.8)$$

3.2 Particule chargée dans un champ électro-magnétique

Considérons une particule de masse m et de charge q soumise à l'action d'un champ électromagnétique par les vecteurs champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et champ magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$. $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{B}(\vec{r}, t)$ satisfont aux équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (3.9a)$$

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.9b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{B}) = 0 \quad (3.9c)$$

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{B}) = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.9d)$$

On peut décrire les champs \vec{E} et \vec{B} par un potentiel scalaire $U(\vec{r}, t)$ et un potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$. En effet, l'équation 3.9c implique qu'il existe un champ de vecteurs $\vec{A}(\vec{r}, t)$ tel que :

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge (\vec{A}(\vec{r}, t)) \quad (3.10)$$

3.9b s'écrit alors :

$$\vec{\nabla} \wedge \left(\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = \vec{0} \quad (3.11)$$

Il existe par conséquent une fonction scalaire $U(\vec{r}, t)$ telle que :

$$\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} (U(\vec{r}, t)) \quad (3.12)$$

L'ensemble des deux potentiels $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et $U(\vec{r}, t)$ constitue ce que l'on appelle une *jauge* décrivant le champ électromagnétique. Les champs électrique et magnétique se calculent à partir de la jauge $\{\vec{A}, U\}$ par les formules :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \wedge (\vec{A}(\vec{r}, t)) \quad (3.13)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} (U(\vec{r}, t)) - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (3.14)$$

Un champ électromagnétique déterminé, c'est à dire un couple de deux champs $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{B}(\vec{r}, t)$, peut être décrit par une infinité de jauges, dites pour cette raison équivalentes. Si l'on connaît une jauge $\{\vec{A}, U\}$ donnant les champs \vec{E} et \vec{B} , toutes les jauges équivalentes $\{\vec{A}', U'\}$ s'en déduisent par les *formules de changement de jauge* :

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} (\chi(\vec{r}, t)) \quad (3.15)$$

$$U'(\vec{r}, t) = U(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t) \quad (3.16)$$

où $\chi(\vec{r}, t)$ est une fonction scalaire quelconque.

Dans le champ électromagnétique, la particule chargée est soumise à la *force de Lorentz* :

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (3.17)$$

On peut écrire le mouvement de la particule à partir du principe fondamental de la dynamique, et on peut faire apparaître, à partir de l'équation du mouvement, le lagrangien du système. En effet, on sait que pour trouver les équations du mouvement, il faut utiliser l'équation 2.4. On trouve ainsi que même si la force de Lorentz, le problème étudié admet un Lagrangien :

$$\mathcal{L}(\vec{r}, \vec{r}, t) = \frac{1}{2} m \vec{r}^2 + q \vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - qU(\vec{r}, t) \quad (3.18)$$

À partir du Lagrangien, on peut calculer les moments conjugués (formule 3.1). On peut ainsi remonter au hamiltonien du système qui vaut :

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + qU(\vec{r}, t) \quad (3.19)$$

4 Termes supplémentaires dans l'hamiltonien

source : page 1204–1212 du tome II du Cohen

4.1 Hamiltonien de structure fine

La façon la plus rigoureuse d'obtenir l'expression de l'ensemble des corrections relativistes consiste à écrire l'*équation de Dirac* pour un électron plongé dans un potentiel $V(r)$ créé par le proton (que l'on considère comme infiniment lourd à l'origine des coordonnées), puis à chercher la forme limite que prend cette équation lorsque le système est faiblement relativiste². On constate alors que la description de l'état de l'électron nécessite la donnée d'un *spineur* à deux composantes ; les opérateurs de spin $S_x, S_y,$

2. la constante de structure fine vaut environ $1/137$, ce qui correspond au rapport v/c pour le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène.

S_z apparaissent de façon naturelle. On obtient pour l'hamiltonien H un développement en puissance de v/c dont on ne garde que les premiers termes :

$$H = m_e c^2 + \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2m_e} + V(R)}_{H_0} - \underbrace{\frac{\vec{P}^4}{8m_e^3 c^2}}_{W_{mv}} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \vec{L} \cdot \vec{S}}_{W_{SO}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta(V(R))}_{W_D} + \dots \quad (4.1)$$

L'origine du terme W_{mv} est très simple. Si on part de l'expression relativiste de l'énergie d'une particule classique de masse m_e et d'impulsion \vec{p} :

$$E = c\sqrt{\vec{p}^2 + m_e^2 c^2} \quad (4.2)$$

et que l'on effectue un développement limité en puissance de $|\vec{p}|/m_e c$, on obtient :

$$E = m_e c^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{\vec{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \dots \quad (4.3)$$

Le premier terme correspond à l'énergie de masse (ou énergie au repos), le deuxième terme correspond à l'énergie cinétique non relativiste, et le 3^e terme est la première correction de l'énergie due à la variation relativiste de la masse.

Le terme W_{mv} correspond donc à la première correction relativiste de la masse en fonction de la vitesse.

Le terme spin-orbite W_{SO} représente physiquement l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique « vu » par l'électron du fait de son mouvement dans le champ électrostatique du proton.

Le terme de Darwin W_D vient du fait suivant : dans l'équation de Dirac, l'interaction entre l'électron et le champ coulombien du noyau est « locale » ; le champ intervient par sa valeur au point \vec{r} où se trouve l'électron. Cependant, l'approximation non-relativiste conduit, pour le spineur à deux composantes décrivant l'état de l'électron, à une équation où l'interaction entre le proton et le champ est devenue non-locale : l'électron est alors sensible à l'ensemble des valeurs prises par le champ dans un domaine centré au point \vec{r} et dont l'extension est de l'ordre de la longueur d'onde de Compton $\hbar/m_e c$ de l'électron.

4.2 Hamiltonien de Structure Hyperfine

Jusqu'ici, nous avons considéré le proton comme un point matériel de masse M_p , de charge $q_p = -q$. En fait, le proton est, comme l'électron, une particule de spin $1/2$. Nous désignerons par \vec{I} l'observable de spin correspondante.

Au spin \vec{I} du proton est associé un moment magnétique \vec{M}_I . Cependant, le *rapport gyromagnétique* est différent de celui de l'électron :

$$\vec{M}_I = g_p \mu_n \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (4.4)$$

où μ_n est le *magnéton de Bohr nucléaire* :

$$\mu_n = \frac{q_p \hbar}{2M_p} \quad (4.5)$$

Bien que les moments cinétiques du proton et de l'électron soient les mêmes, le magnétisme nucléaire est, par suite de la différence de masse, beaucoup moins important que le magnétisme électronique. Les interactions magnétiques auxquelles donne naissance le spin du proton \vec{I} sont donc très faibles.

L'électron se déplace donc, non seulement dans le champ électrostatique du proton, mais également dans le champ magnétique créé par \vec{M}_I . Lorsqu'on introduit le potentiel vecteur correspondant dans

l'équation de Schrödinger³, on trouve qu'il faut ajouter à l'hamiltonien (4.1) une série de termes supplémentaires dont l'expression est :

$$W_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{q}{m_e R^3} \vec{L} \cdot \vec{M}_I + \frac{1}{R^3} \left[3(\vec{M}_S \cdot \vec{n})(\vec{M}_I \cdot \vec{n}) - \vec{M}_S \cdot \vec{M}_I \right] + \frac{8\pi}{3} \vec{M}_S \cdot \vec{M}_I \delta(\vec{R}) \right\} \quad (4.6)$$

Le premier terme de W_{hf} représente l'interaction du moment magnétique nucléaire \vec{M}_I avec le champ magnétique $(\mu_0/4\pi)q\vec{L}/m_e r^3$ créé au niveau du proton par la rotation de la charge électronique.

Le deuxième terme représente l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques électronique et nucléaire : interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique créé par \vec{M}_I ou vice versa.

Enfin, le dernier terme, encore appelé « terme de contact » de Fermi, provient de la singularité en $r = 0$ du champ créé par le moment magnétique du proton. En réalité, le proton n'est pas ponctuel. Le terme de contact décrit l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le moment magnétique existant à l'intérieur du proton (la fonction « delta » exprime bien que ce terme de contact n'existe que lorsque les fonctions d'onde de l'électron et du proton se recouvrent).

4.3 Effet Stark De l'atome d'hydrogène

Considérons un atome d'hydrogène plongé dans un champ électrique statique uniforme E parallèle à \hat{e}_z . À l'hamiltonien l'hamiltonien Stark W_s qui décrit l'interaction du moment dipolaire électrique $q\vec{R}$ de l'atome avec le champ \vec{E} . W_s s'écrit :

$$\begin{aligned} W_s &= -q\vec{E} \cdot \vec{R} \\ &= -qEZ \end{aligned} \quad (4.7)$$

Remarque : À noter que W_s n'agit pas sur les variables de spin.

D'après la théorie des perturbations, l'effet du champ électrique s'obtient au premier ordre en calculant l'élément de matrice :

$$-qE \langle 1 \ 0 \ 0 | Z | 1 \ 0 \ 0 \rangle \quad (4.8)$$

Comme l'opérateur Z est impair et que le niveau fondamental a une parité bien définie (il est pair), l'élément de matrice est nul. Il n'y a donc pas d'effet linéaire en E , et il faut passer au terme suivant de la série de perturbation.

4.3.1 Effet Stark du niveau $n=2$

L'effet de W_s sur le niveau $n = 2$ s'obtient au premier ordre en diagonalisant la restriction de W_s à l'intérieur du sous-espace sous-tendu par les quatre états de base $|2 \ 0 \ 0\rangle$, $|2 \ 1 \ m\rangle$ (où $m \in \llbracket -1; 1 \rrbracket$).

La parité d'un état est donnée par $(-1)^l$. Le ket $|2 \ 0 \ 0\rangle$ est donc pair, et les kets $|2 \ 1 \ m\rangle$ sont impairs. Comme W_s est impair, l'élément de matrice $\langle 2 \ 0 \ 0 | W_s | 2 \ 0 \ 0 \rangle$ et les neuf éléments de matrice $\langle 2 \ 1 \ m | W_s | 2 \ 1 \ m' \rangle$ sont nuls⁴. Par contre, comme les états $|2 \ 0 \ 0\rangle$ et $|2 \ 1 \ m\rangle$ sont de parité opposée, $\langle 2 \ 0 \ 0 | W_s | 2 \ 1 \ m \rangle$ peut être différent de zéro.

On sait par ailleurs que les harmoniques sphériques sont orthogonales. On a ainsi la relation :

$$\int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.9)$$

Donc, le terme $\langle 2 \ 0 \ 0 | W_s | 2 \ 1 \ m \rangle$ est non nul uniquement si $m = 0$. Ainsi, seuls deux termes sont non nuls, $\langle 2 \ 0 \ 0 | W_s | 2 \ 1 \ 0 \rangle$ et $\langle 2 \ 1 \ 0 | W_s | 2 \ 0 \ 0 \rangle$.

3. Comme les interactions hyperfines sont des termes correctifs très faibles, on peut se contenter de les déduire de l'équation non-relativiste de Schrödinger

4. l'intégrale d'une fonction impaire entre deux bornes symétriques est nulle.

5 Particules Identiques

On dit que deux particules sont identiques si toutes leurs propriétés intrinsèques (masse, spin, charge, etc. . .) sont exactement les mêmes : aucune expérience ne permet de privilégier l'une par rapport à l'autre. Ainsi, tous les électrons de l'univers sont identiques, de même que tous les protons et que tous les atomes d'hydrogène ; par contre, un électron et un positron ne sont pas identiques car, bien qu'ils aient la même masse et même spin, ils diffèrent par la charge électrique.

On déduit de cette définition une conséquence importante : lorsqu'un système physique contient deux particules identiques, rien n'est changé dans ses propriétés et son évolution si l'on échange les rôles de ces deux particules.

DÉFINITION 3 (DÉGÉNÉRESCENCE D'ÉCHANGE)

On dit qu'il y a *dégénérescence d'échange* lorsque plusieurs configurations de kets mathématiques différents définissent le même état physique. On donne l'exemple suivant relatif à la composition de spin :

$$\alpha |+ -\rangle + \beta |- +\rangle \equiv \beta |+ -\rangle + \alpha |- +\rangle \quad (5.1)$$

5.1 Opérateur de permutation

Avant d'énoncer le postulat supplémentaire qui permet de lever l'indétermination liée à la dégénérescence d'échange, nous allons étudier des opérateurs, définis dans l'espace des états global du système considéré, et dont l'action consiste précisément à permuter les diverses particules de ce système.

5.1.1 Système de deux particules

Considérons un système constitué de deux particules de même spin s . Il n'est pas nécessaire ici que ces deux particules soient identiques ; il suffit que leurs espaces des états individuels soient *isomorphes*⁵. Dans la suite, on prendra une particule **(1)** qui désignera un proton, et une particule **(2)** qui désignera un électron. On choisit une base $\{|u_i\rangle\}$ dans l'espace des états d'une particule. Par produit tensoriel, on construit dans l'espace des états \mathcal{E} du système, la base :

$$\{|1 : u_i ; 2 : u_j\rangle\} \quad (5.2)$$

L'ordre des vecteurs est sans importance (à savoir, ce qui se rapporte à la particule **(1)** ou à la particule **(2)**). Par contre, notons bien que :

$$|1 : u_i ; 2 : u_j\rangle \neq |1 : u_j ; 2 : u_i\rangle \quad \text{si } i \neq j \quad (5.3)$$

L'*opérateur permutation* P_{21} est alors défini comme l'opérateur linéaire dont l'action sur les vecteurs de base est donné par :

$$P_{21} |1 : u_i ; 2 : u_j\rangle = |1 : u_j ; 2 : u_i\rangle \quad (5.4)$$

On déduit immédiatement de la définition (5.4) que :

$$(P_{21})^2 = \mathbb{1} \quad (5.5)$$

L'opérateur P_{21} est son propre inverse. On montre facilement que P_{21} est *hermitique* :

$$P_{21}^\dagger = P_{21} \quad (5.6)$$

D'après (5.6), les valeurs propres de P_{21} sont forcément réelles. Comme d'après (5.5), leur carré est égal à 1, ces valeurs propres sont simplement +1 et -1. Les vecteurs propres de P_{21} associés à la valeur propre +1 sont dits **symétriques**, ceux qui correspondent à la valeur propre -1 sont dits **antisymétriques** :

$$P_{21} |\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle \quad \Rightarrow |\psi_S\rangle \text{ symétrique} \quad (5.7)$$

$$P_{21} |\psi_A\rangle = -|\psi_A\rangle \quad \Rightarrow |\psi_A\rangle \text{ antisymétrique} \quad (5.8)$$

5. je sais pas ce que ça veut dire à part qu'ils peuvent être exprimés dans la même base.

6 Le postulat de Symétrisation

6.1 Énoncé du postulat

Lorsqu'un système comprend plusieurs particules identiques, seuls certains kets de son espace des états peuvent décrire ses états physiques : les kets physiques sont, suivant la nature des particules identiques, soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques par rapport aux permutations de ces particules. On appelle *bosons* les particules pour lesquelles les kets physiques sont **symétriques**, *fermions* celles pour lesquelles ils sont antisymétriques.

6.2 Construction des kets physiques

On se restreint ici à un système de deux particules identiques. La fonction d'onde totale doit être symétrique ou antisymétrique selon que les particules sont des bosons ou des fermions.

Considérons par exemples deux électrons (deux fermions de spin $1/2$). Vu que ce sont des fermions, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique. La fonction d'onde totale est le produit tensoriel d'une fonction d'onde spatiale et d'une fonction d'onde de spin.

Intéressons nous à la fonction d'onde de spin. Le spin total $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ vaut 1 ou 0 ($|\vec{S}_1 - \vec{S}_2| \leq \vec{S} \leq \vec{S}_1 + \vec{S}_2$). On obtient ainsi 4 états $|s m_s\rangle$ différents :

$$\begin{aligned} |s m_s\rangle &= \sum |m_{s_1} m_{s_2}\rangle \\ |0 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2 -1/2\rangle - |-1/2 1/2\rangle) \\ |1 -1\rangle &= |-1/2 -1/2\rangle \\ |1 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2 -1/2\rangle + |-1/2 1/2\rangle) \\ |1 1\rangle &= |1/2 1/2\rangle \end{aligned}$$

Remarque : Me demandez pas comment on les construit, comment on sait que l'on doit mettre un signe moins pour antisymétriser le singulet, j'en sais rien, et j'ai pas réussi à trouver. Pourtant, ça doit bien être quelque part...

Un élément de réponse est que deux des états du triplets sont symétriques, donc le 3e doit l'être aussi, mais en quoi ça devrait être une raison, je ne sais toujours pas, mais ça permet de savoir lequel est dans le triplet, même si on n'en comprends pas la raison profonde

7 Ion Hydrogénéoïdes

L'énergie d'un niveau n pour un ion hydrogénéoïde de numéro atomique Z vaut :

$$E_n = -\frac{1}{2}(m_0 c^2 \alpha^2) \frac{Z^2}{n^2} \quad (7.1)$$

où α est la *constante de structure fine*, m_0 la masse de l'électron, et c la vitesse de la lumière dans le vide.

On appelle *unité d'énergie atomique* (u.a) la valeur suivante :

$$1 \text{ u.a} = m_0 c^2 \alpha^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (7.2)$$

Index

- action, 5
- bosons, 12
- constante de structure fine, 4, 12
- coordonnées généralisées, 5
- crochet de poisson, 7
- effet
 - Stark, 10
- équation
 - canonique de Jacobi, 7
 - de Dirac, 8
 - de Poisson, 3
 - de Schrödinger, 10
- espace
 - isomorphe, 11
- fermions, 12
- fonction de Lagrange, 5
- force de Lorentz, 8
- formalisme
 - Hamiltonien, 6
 - Lagrangien, 4
- formules de changement de jauge, 8
- ion hydrogénoïde, 12
- jauge, 8
- magnéton de Bohr nucléaire, 9
- notation spectroscopique, 3
- opérateur
 - hermitique, 11
 - permutation, 11
- particules identiques, 11
 - dégénérescence d'échange, 11
- rapport gyromagnétique, 9
- spin
 - proton, 9
- spinéur, 8
- structure fine, 8
 - terme de Darwin, 9
 - terme spin-orbite, 9
- structure hyperfine, 9
- transformation de Legendre, 6
- unité d'énergie atomique, 12
- variables d'état, 5