

POLYCOPIE DE COURS



Mécanique Quantique par Marlène-Emmanuelle/Artmajeur

MECANIQUE QUANTIQUE APPROFONDIE

Destiné aux étudiants de la première année Master
Physique des Matériaux/Nanophysique

Elaboré par :
Dr K. LARBAOUI | 2022-2023

INTRODUCTION

“Nos sens ne nous permettent pas de percevoir
la matière au-delà d’un certain degré de petitesse.
[...]Nous n’en concluons pas, cependant que ces détails
n’existent pas.”

(Jean PERRIN, 1870-1942)

Cet enseignement se situe à la fin du premier cycle universitaire et clôture un enseignement de mécanique quantique commencé par le cours (princes, formalisme et quelques applications).

La Mécanique Quantique fait partie intégrante de tout enseignement de base de en Physique. Mais comment doit-elle s’intégrer dans cet enseignement ?

De par son adaptation au monde du quotidien et du fait de l’outillage mathématique quelle utilise, elle s’impose dans sa formation, celui-ci doit pourtant acquérir une connaissance qui lui permette d’appréhender les problèmes modernes qui ne peuvent pas s’interpréter dans le cadre étroit d’une Mécanique Classique habituelle.

Le cours de mécanique quantique approfondie est très rassurant pour l’étudiant ;le formalisme présenté, bien que faisant appel à d’autres concepts, d’autres façons de raisonner, s’adapte parfaitement bien aux applications choisies, essayant de constituer un lien entre un formalisme élégant, et une réalité qui n’entre pas toujours dans les limites que l’on s’est fixée. Nous essayerons de montrer comment faire pour que les solutions soient aussi voisines que possible des vraies solutions, qu’elles n’apparaissent pas de façon presque magique, mais qu’elles découlent des principes de la Mécanique Quantique, précédemment établis. Et c’est en décortiquant ces mécanismes que, par un juste retour des choses, on espère arriver à une meilleure compréhension des principes de bases.

Il nous semble, compte tenu de la place occupée par ce cours dans le cursus universitaire, qu’il doit être détaillé assez puisqu’il s’adresse à des étudiants peu familiarisés avec le dogme de la mécanique Quantique. Néanmoins il doit

être assez vaste compte tenu de la composante culturelle scientifique qu'il doit apporter.

Trois parties d'égales importances vont constituer ce cours

- Les moments cinétiques et leur addition
- Les collisions élastiques et inélastiques
- Les techniques d'approximation

Du point de vue présentations certaines parties vont apparaître écrites différemment ; elles correspondant à des points particuliers un peu plus développés, ou constituent des compléments de cours qui peuvent être sautés en première lecture.

Ce cours ne prétend pas constituer un élément essentiel pour le travail personnel de l'étudiant. Néanmoins il correspond à un groupement d'idées et de modes d'exposition que l'on peut trouver dans la littérature habituelle ou spécialisées. Ce morcellement initial que l'on s'est efforcé de lier de manière harmonieuse et cohérente représente d'une certaine manière l'originalité de ce cours, et une contribution à l'enseignement de la Physique à l'Université.

Les notations pourront paraître pour certaines diverses, voire incohérentes ; ceci n'est pas fait pour dérouter, mais simplement pour lui permettre d'assimiler et mémoriser ces notations qui varient avec les auteurs.

Table des Matières

Chapitre I *Moments cinétiques/Addition des moments cinétiques*

I.1	Introduction.....	5
I.1.1.	Position du problème.....	5
I.1.2.	Relation de commutation.....	6
I.2	Les Moments Cinétiques.....	8
I.2.1.	Les opérateurs J_+ et J_-	8
I.2.2.	Valeurs propres et vecteurs propres de J^2 et J_z	8
I.2.3.	Les espaces $\varepsilon(k,j)$	11
I.3	Le Moment Cinétique Orbital.....	13
I.4	Le Spin.....	16
I.4.1.	L'expérience de Stern et Gerlach.....	16
I.4.2.	L'effet Zeeman anormal.....	18
I.4.3.	I.4.3. La théorie de Pauli.....	19
I.5	L'Invariance par Rotation.....	21
I.5.1.	Définition des rotations.....	21
I.5.1.	Rotation d'un système physique.....	22
I.5.1.	Rotation des observables.....	26
I.6	Addition de Deux Moments Cinétiques.....	27
I.6.1.	Position du problème.....	27
I.6.2.	Valeurs propres de J^2 et J_z	29
I.6.3.	Vecteurs propres communs à J^2 et J_z	30
I.6.4.	Etude du couplage spin-orbite.....	31

Chapitre II *Théorie des Collisions Elastiques et Inélastiques*

Introduction à la théorie de la diffusion Potentiel central-Méthode des déphasages

II.1	Section Efficace-Amplitude de Diffusion.....	35
II.1.1.	Introduction.....	35
II.1.2.	Section efficace de diffusion.....	35
II.1.3.	Ondes stationnaires de diffusion.....	37

II.1.4.	Equation intégrale de la diffusion.....	40
II.1.5.	Approximation de Born.....	42
	Diffusion par un Potentiel Central.....	43
II.2.1.	Les ondes sphériques libres.....	44
II.2.2.	Les ondes partielles.....	47
II.2.3.	Détermination de la section efficace de diffusion.....	47
	<i>Théorie formelle des collisions</i>	
	Fonctions et Opérateurs de Green.....	50
II.3.1.	Systèmes indépendants du temps.....	50
II.3.2.	Représentation matricielle de la fonction de Green.....	52
	Application à la Diffusion Stationnaire.....	53
II.4.1.	Introduction.....	53
II.4.2.	Les opérateurs d'onde-La matrice de transition.....	55
II.4.3.	Validité de l'approximation de Born.....	57

Chapitre III *Les Méthodes d'Approximations/ La Théorie des Perturbations Stationnaires*

III.1.	Perturbation d'un Niveau Dégénéré.....	61
	III.1.1. Calcul de la correction au premier ordre.....	62
	III.1.2. Calcul de la correction au deuxième ordre.....	63
III.2.	La Théorie des Variations.....	64
	III.2.1. Calcul de l'énergie de l'état fondamental.....	64
	III.2.2. Choix d'un état comme combinaison linéaire de plusieurs autres états.....	65
III.3.	Perturbation Dependant du Temps.....	66
	III.3.1. Formulation générale.....	66
	III.3.2. Solutions approchées.....	67
	III.3.3. Cas d'une perturbation sinusoïdale.....	68
	Bibliographie.....	70

“Not only is the universe stranger
than we think, it is stranger than we can think”

(Werner HEISENBERG, 1901-1976)

CHAPITRE I

Moments cinétiques

Addition des moments cinétiques

I.1 Introduction

I.1.1 Position du problème

L'importance du moment cinétique découle de l'utilisation de cette grandeur dans de nombreux phénomènes physique et dans l'explication de phénomènes liés au concept de spin (spectres, magnétisme...)

En mécanique classique, le moment cinétique d'une particule se définit comme le moment de la quantité de mouvement (notée $\vec{p}$)

$$\vec{M} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad \text{I.1}$$

$\vec{r}$ représentant la position de la particule à l'instant t dans un repère de centre définit.

Le moment cinétique d'un système physique discontinu (par exemple formé par une assemblée de particules) se définit comme la somme des moments cinétiques individuels

$$\vec{M}_{tot} = \sum_i \vec{M}_i = \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i \quad \text{I.2}$$

En passant à la limite, pour un système physique macroscopique, le moment cinétique prend alors la forme

$$\vec{M} = \int_{\Omega} \vec{r} \wedge \vec{v} \, dm \quad \text{I.3}$$

Intégrale à prendre sur tout le système physique, $\vec{v}$ représentant la vitesse de l'élément de masse dm .

En mécanique Classique, dans un cas de système isolé, ou dans le cas de forces centrales, le moment cinétique est une constante de mouvement.

C'est-à-dire que la dérivée par rapport au temps du moment cinétique est nulle.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = 0 \quad \text{I.4}$$

Deux conséquences découlent de cette propriété ; le mouvement du système s'effectue dans un plan fixe.

En mécanique Quantique, par application du principe de correspondance on peut définir un opérateur moment cinétique orbital, noté $\vec{L}$, mais aussi amené à définir un moment de nature typiquement quantique, le moment cinétique de spin noté $\vec{S}$.

Lorsqu'on passe à des systèmes comportant plusieurs particules comme dans les atomes ou les molécules, on est amené à composer les différents moments cinétiques, ce qui conduit au moment cinétique total $\vec{J}$ du système. On effectue alors un couplage des différents moments cinétiques.

Dans la première partie de cet exposé, nous reprendrons les relations caractéristiques des moments cinétiques orbitaux et les extrapolerons immédiatement à tous les moments cinétiques de façon à établir les propriétés générales sans référence à leur origine.

En effet les règles de commutation établies pour les moments cinétiques orbitaux sont aussi vraies pour les moments cinétiques de spin, l'origine de ces relations étant géométriques. L'espace par hypothèse isotrope et homogène ; toutes les directions ont donc équivalentes et par suite, l'hamiltonien d'un système physique isolé est invariant pour toute rotation d'un angle arbitraire autour d'un axe quelconque. L'opérateur de rotation commute donc avec l'opérateur hamiltonien ce qui traduit le fait que le moment cinétique total d'un système isolé est une constante du mouvement.

I.1.2 Relation de commutation

En appliquant les règles de quantification, on fait correspondre au moment cinétique classique

$$l_x = yp_z - zp_y$$

L'opérateur

$$L_x = Yp_z - Zp_y \quad \text{I.5}$$

Les composantes des opérateurs impulsion-position telles qu'elles apparaissent dans l'expression ci-dessus, commutent entre elles et ainsi on aboutit à l'opérateur moment cinétique orbital

$$\vec{L} = \vec{R} \wedge \vec{P} \quad \text{I.6}$$

On peut alors facilement monter les relations suivantes

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \end{aligned} \quad \text{I.7}$$

Qui sont les relations de commutation habituelles d'une particule sans spin. On peut étendre pour ces systèmes de particules sans spin ces différents résultats

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad \vec{L}_i \vec{L}_i = \vec{R}_i \wedge \vec{P}_i \quad \text{I.8}$$

$\vec{L}_i$ étant le moment cinétique orbital pour une particule. Les différents $\vec{L}_i$ vérifient les relations de commutation précédentes et comme les espaces des états sont différents, les $\vec{L}_i$ commutent entre eux pour deux particules différentes.

✓ Généralisation

Nous généraliserons ces résultats et appellerons moment cinétique $\vec{J}$ tout opérateur vectoriel satisfaisant aux relations suivantes

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad \text{I.9}$$

Et celles obtenues par permutation circulaire des indices, et

$$[J^2, J_y] = 0 \quad \text{I.10}$$

Cette dernière relation montre qu'on peut avoir que deux observables compatibles pour le moment cinétique ; le carré de sa longueur, et une de ces composantes sur un axe, en général l'axe Oz.

I.2 Les moments cinétiques

I.2.1 Les opérateurs J_+ et J_-

Ayant postulé l'existence d'un moment cinétique $\vec{J}$ défini par les relations précédentes, on introduit les deux opérateurs

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad \text{I.11}$$

$$J_- = J_x - iJ_y \quad \text{I.12}$$

Ces deux opérateurs non hermétiques, sont adjoints l'un de l'autre. Des calculs simples permettent de montrer ces différentes relations

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \quad \text{I.13}$$

$$[J_z, J_-] = -\hbar J_- \quad \text{I.14}$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad \text{I.15}$$

$$[J^2, J_+] = [J^2, J_-] = [J^2, J_z] = 0 \quad \text{I.16}$$

$$J_+ J_- = J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z \quad \text{I.17}$$

$$J_- J_+ = J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad \text{I.18}$$

Et par addition
$$J^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2 \quad \text{I.19}$$

I.2.2 Valeurs propres et vecteurs propres de J^2 et J_z

Montrons tout d'abord que les valeurs propres de J^2 sont positives ou nulles. Pour cela écrivons l'élément matriciel $\langle \Psi | J^2 | \Psi \rangle$ qui est un scalaire positif ou nul, quel que soit le vecteur $|\Psi\rangle$; cela peut encore s'écrire

$$\|J_x |\Psi\rangle\|^2 + \|J_y |\Psi\rangle\|^2 + \|J_z |\Psi\rangle\|^2 \geq 0$$

En prenant la norme composante de $\vec{J}$.

Si $|\Psi\rangle$ est maintenant vecteur propres de J^2 correspondant à la valeur propre a

$$\langle \Psi | J^2 | \Psi \rangle = a \langle \Psi | \Psi \rangle$$

comme le scalaire $\langle \Psi | \Psi \rangle$ est nécessairement une quantité positive, les valeurs propres sont-elles mêmes positives ou nulles.

La valeur propre a possède la dimension du carré d'un moment cinétique, si bien que si on pose

$$a = \lambda \hbar^2$$

λ est un scalaire positif ou nul. Comme l'équation du second degré

$$j(j+1) = \lambda$$

possède toujours une seule racine positive ou nulle, en imposant $j \geq 0$, la donnée de λ détermine j de façon unique. Donc finalement on peut prendre sans ambiguïté

$$a = j(j+1)\hbar^2 \quad j \geq 0 \quad \text{I.20}$$

D'autre part J^2 et J_z commutent, c'est-à-dire qu'on peut construire un ensemble de fonctions propres communes à ces deux observables J^2 et J_z . Mais la donnée des deux valeurs propres correspondants aux deux opérateurs J^2 et J_z ne conduit pas nécessairement à un vecteur propre unique ; on introduit donc un autre indice k , cet indice pouvant éventuellement représenter plusieurs nombres. On écrira alors

$$J^2|k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|k, j, m\rangle \quad \text{I.21}$$

$$J_z|k, j, m\rangle = m\hbar|k, j, m\rangle \quad \text{I.22}$$

(Pour mémoire, on rappelle que pour l'atome d'hydrogène, c'est la donnée des 3 nombres n , l et m correspondant aux observables H , L^2 et L_z qui constituent un ensemble complet d'observables qui commutent)

Les valeurs propres de J_z sont telles que

$$-j \leq m \leq j \quad \text{I.23}$$

Etudions pour cela les scalaires positifs ou nuls suivants

$$\|J_+|k, j, m\rangle\|^2 = \langle k, j, m | J_- J_+ | k, j, m \rangle \quad \text{I.24}$$

$$\|J_-|k, j, m\rangle\|^2 = \langle k, j, m | J_- J_+ | k, j, m \rangle \quad \text{I.25}$$

En prenant le vecteur k, j, m normé

$$\langle k, j, m | J_- J_+ | k, j, m \rangle = \langle k, j, m | J^2 - J_z^2 - \hbar J_z | k, j, m \rangle$$

$$= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2$$

$$\langle k, j, m | J_+ J_- | k, j, m \rangle = \langle k, j, m | J^2 - J_z^2 + \hbar J_z | k, j, m \rangle$$

$$= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2$$

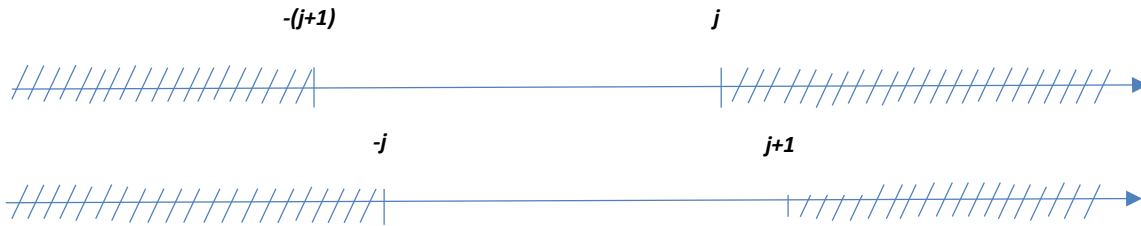
En utilisant les relations I.19 et I.20

Ces deux relations conduisent aux inégalités suivantes

$$(j-m)(j+m+1) \geq 0$$

$$(j-m)(j+m+1) \geq 0$$

Qui doivent être vérifiées simultanément, soit



Et ainsi

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

Montrons maintenant que les valeurs de m varient par sauts discrets d'une unité. Si $|k, j, m\rangle$ est vecteur propre de J^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$

-Si $m = -j$ $J_-|k, j, -j\rangle = 0$

-Si $m > -j$ $J_-|k, j, m\rangle$ est vecteur propre non nul de J^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m-1)\hbar$

On a vu précédemment que

$$\langle k, j, m | J_+ J_- | k, j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2$$

Cette relation s'annule pour $m = -j$ ce qui implique, pour cette valeur de m , la nullité du vecteur $J_-|k, j, -j\rangle = 0$.

Pour m strictement supérieur à $-j$, comme J_- et J^2 commutent

$$[J^2, J_-]|k, j, m\rangle = 0$$

$$J^2 J_-|k, j, m\rangle = J_- J^2|k, j, m\rangle$$

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

Cette équation aux valeurs propres signifie que $J_-|k, j, m\rangle$ est vecteur propre de J^2 et avec la valeur propre $j(j+1)\hbar^2$.

Nous avons d'autre part la relation de commutation

$$[J_z, J_-]|k, j, m\rangle = -\hbar J_-|k, j, m\rangle$$

$$J_z J_-|k, j, m\rangle = (m-1)\hbar|k, j, m\rangle$$

$J_-|k, j, m\rangle$ est donc vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m-1)\hbar$

Parallèlement si $|k, j, m\rangle$ est vecteur propre de J^2 et de J_z avec pour valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, alors

-Si $m=j$ $J_+|k, j, j\rangle = 0$

-Si $m < j$ $J_+|k, j, m\rangle$ est vecteur propre non nul de J^2 et J_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m+1)\hbar$

(Les démonstrations se conduisent de la même façon que précédemment, à condition de considérer les opérateurs adjoints).

I.2.3 Les espaces $\varepsilon(k, j)$

Il s'agit maintenant de présenter d'une façon commode tous les vecteurs $|k, j, m\rangle$ de façon à obtenir des sous-espaces ayant des propriétés intéressantes pour nos calculs.

Pour cela on regroupe les vecteurs $|k, j, m\rangle$ possédant des indices k et j donnés. On a donc ainsi construit un sous-espace comprenant $(2j+1)$ éléments correspondants aux $(2j+1)$ valeurs possibles de l'indice m .

$$\varepsilon(k, j) \equiv \{|k, j, -j\rangle; |k, j, -j+1\rangle; \dots \dots |k, j, m\rangle \dots \dots |k, j, j\rangle\}$$

Que peut-on tirer du groupement particulier ?

Tout d'abord $\varepsilon(k, j)$ est globalement invariant sous l'action de l'opérateur $\vec{J}$.

J_+ et J_- étant des combinaisons linéaires de J_x et J_y , toute fonction $F(\vec{J})$ peut être exprimée en fonction de J_z , J_+ et J_- . Nous allons donc étudier l'action de ces trois opérateurs sur les vecteurs de l'espace (k, j) .

D'abord appliquons J_z au ket $|k, j, m\rangle$

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

Calculons ensuite le produit scalaire $(J_\pm|k, j, m\rangle, J_\mp|k, j, m\rangle)$

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

Et si les vecteurs $|k, j, m\rangle$ sont normés

$$\|J_{\pm} |k, j, m\rangle\|^2 = \{j(j+1) - m(m \pm 1)\} \hbar^2 \quad \text{I.26}$$

Les vecteurs $J_+ |k, j, m\rangle$ et $J_- |k, j, m\rangle$ ne sont donc plus normés, et par application de ces deux opérateurs au ket $|k, j, m\rangle$, on obtient les kets $|k, j, m+1\rangle$ et $|k, j, m-1\rangle$.

Donc finalement on obtiendra les vecteurs normés.

$$|k, j, m+1\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}} J_+ |k, j, m\rangle \quad \text{I.27}$$

$$|k, j, m-1\rangle = \frac{1}{\hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}} J_- |k, j, m\rangle \quad \text{I.28}$$

Ce qui est équivalent à

$$J_+ |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |k, j, m+1\rangle \quad \text{I.29}$$

$$J_- |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |k, j, m-1\rangle \quad \text{I.30}$$

On remarqua donc que, par application des trois opérateurs J_+, J_- et J_z sur un ket de l'espace $\varepsilon(k, j)$, on obtient un nouveau ket, proportionnel au premier ou pas, mais qui demeure à l'intérieur de cet espace. L'espace $\varepsilon(k, j)$ est donc globalement invariant sous l'action de toute fonction de $\vec{J}$.

Des relations précédentes on déduit les éléments de matrice

$$\langle j, k, m | J_z | j', k', m' \rangle = m \hbar \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad \text{I.31}$$

$$\langle j, k, m | J_{\pm} | j', k', m' \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m'(m' \pm 1)} \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm' \pm 1} \quad \text{I.32}$$

Les composantes de $\vec{J}$ sont représentées sous forme matricielle par des éléments qui ne dépendent que de j et de m ; les matrices prennent la forme suivante :

	$\varepsilon(k, j)$	$\varepsilon(k', j)$	$\varepsilon(k', j')$	
$\varepsilon(k, j)$	$(2j+1)(2j+1)$ éléments	0	0	0
$\varepsilon(k', j)$	0	$(2j+1)(2j+1)$ éléments	0	0
$\varepsilon(k', j')$	0	0	$(2j+1)(2j'+1)$ éléments	0
.	0	0	0	.

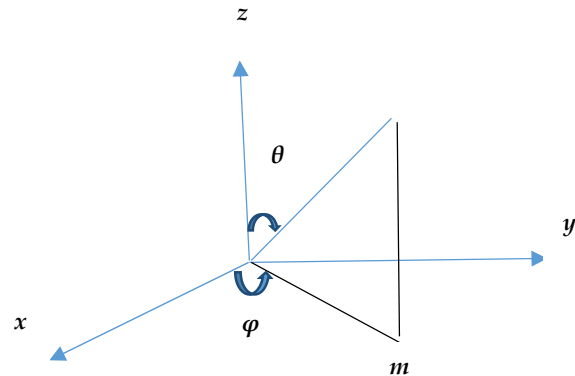
I.3 Le moment cinétique orbital

1. Valeurs propres et vecteurs propres L^2 et L_z

Il s'agit de construire les fonctions propres correspondantes aux équations aux valeurs propres pour ces deux opérateurs c'est-à-dire déterminer les vecteurs propres $|k, j, m\rangle$ en représentation $|r\rangle$.

Dans cette représentation les composantes de $\vec{L}$ sont données par

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad \text{I.33}$$



Et la symétrie du problème impose le choix d'un système de coordonnées sphériques comme système de référence

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cdot \cos\varphi & r &\geq 0 \\ y &= r \sin\theta \cdot \sin\varphi & 0 &\leq \theta \leq \pi \\ x &= r \cos\theta & 0 &\leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned} \quad \text{I.34}$$

En effectuant ce changement de variable, on obtient

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar^2 \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_x &= i\hbar^2 \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{aligned} \quad \text{I.35}$$

$$L_x = \frac{\hbar^2}{i} \frac{\delta}{\delta \varphi}$$

Et par combinaison de ces relations, on arrive à

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad \text{I.36}$$

$$L_+ = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad \text{I.37}$$

$$L_- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad \text{I.38}$$

En représentation $|r\rangle$ on aboutit donc aux équations suivantes

$$-\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Psi(r, \theta, \varphi) = m \Psi(r, \theta, \varphi) \quad \text{I.39}$$

$\Psi(r, \theta, \varphi)$ étant la fonction d'onde associée aux opérateurs L^2 et L_z ne suffisent pas à préciser un vecteur propre unique. Ils agissent uniquement sur les variables angulaires. La fonction $Y_l^m(\theta, \varphi)$ porte le nom d'harmonique sphérique.

Reprenons l'équation aux valeurs propres de L_z

$$\frac{\hbar}{i} Y_l^m(\theta, \varphi) = m \hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{I.40}$$

La solution peut s'écrire

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = H_l^m(\theta) \cdot e^{i\varphi m}$$

Ecrivons la continuité de la fonction d'onde pour une rotation 2π autour de l'axe z

$$Y_l^m(\theta, \varphi = 0) = Y_l^m(\theta, \varphi = 2\pi)$$

Ceci entraîne

$$e^{2im\pi} = 1 \quad \text{I.41}$$

m doit donc être un nombre entier ou nul et par conséquent l l'est aussi. Ainsi le nombre quantique l ne peut prendre que des valeurs positives entières ou nulles.

Nous avons vu précédemment que l'opérateur L_+ appliqué au ket $|k, j, m\rangle$ conduisait à la relation

$$L_+ |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |k, j, m+1\rangle$$

En représentation $|r\rangle$ et compte tenu du fait que L_+ n'agit que sur la partie angulaire de la fonction d'onde

$$L_+ \cdot Y_l^l(\theta, \varphi) = 0$$

Soit en remplaçant

$$\hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_l^l(\theta, \varphi) = 0 \quad \text{I.42}$$

et après séparation des variables angulaires θ et φ , on aboutit à la relation

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) H_l^l(\theta) = 0 \quad \text{I.43}$$

La solution se déduit alors de la relation

$$\cot \theta d\theta = \frac{d(\sin \theta)}{\sin \theta}$$

Et ainsi

$$H_l^l(\theta) = a_l (\sin \theta)^l \quad \text{I.44}$$

L'harmonique sphérique s'écrit

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = a_l (\sin \theta)^l e^{il\varphi} \quad \text{I.45}$$

Et il est défini à un facteur de phase près.

Par action répétée de l'opérateur L_- on arrive à construire la succession des harmoniques sphériques par des valeurs de l décroissantes.

$$Y_l^{l-1}, Y_l^{l-2}, \dots, Y_l^{-l}$$

Ainsi au couple de valeurs l et m , correspondant aux valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, on associe un harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \varphi)$, unique à un facteur de phase près.

La fonction d'onde n'est pas connue pour autant, car il manque la partie radiale.

Pour déterminer la constante a , nous normalisons la fonction $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sur la sphère unité

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = 1 \quad \text{I.46}$$

Ce qui conduit à la valeur

$$a = \frac{1}{2^l l!} \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \quad \text{I.47}$$

Nous définissons les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ comme étant des fonctions propres orthonormalisées et écrivons

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m'*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad \text{I.48}$$

Différentes relations peuvent être établies à partir de ces résultats ; nous les donnons sans démonstration

$$[Y_l^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad \text{I.49}$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4}} \cdot \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \cdot e^{im\varphi} \cdot (\sin\theta)^{-m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l} \quad \text{I.50}$$

Les harmoniques sphériques peuvent être exprimés en termes de fonctions associées, Ainsi :

$$Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot P_l(\cos\theta) \quad \text{I.51}$$

Avec

$$P_l(\cos\theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (1 - \cos\theta)^l \quad \text{I.52}$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4}} \cdot \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad \text{I.53}$$

Avec

$$P_l^m(\cos\theta) = \sqrt{(1 - \cos^2\theta)} \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta) \quad \text{I.54}$$

Reste enfin le théorème d'addition des harmoniques sphériques

$$\frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\alpha) = \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_l^m(\theta, \varphi) \cdot Y_l^m(\theta', \varphi') \quad \text{I.55}$$

α étant l'angle définit par les directions (θ, φ) et (θ', φ')

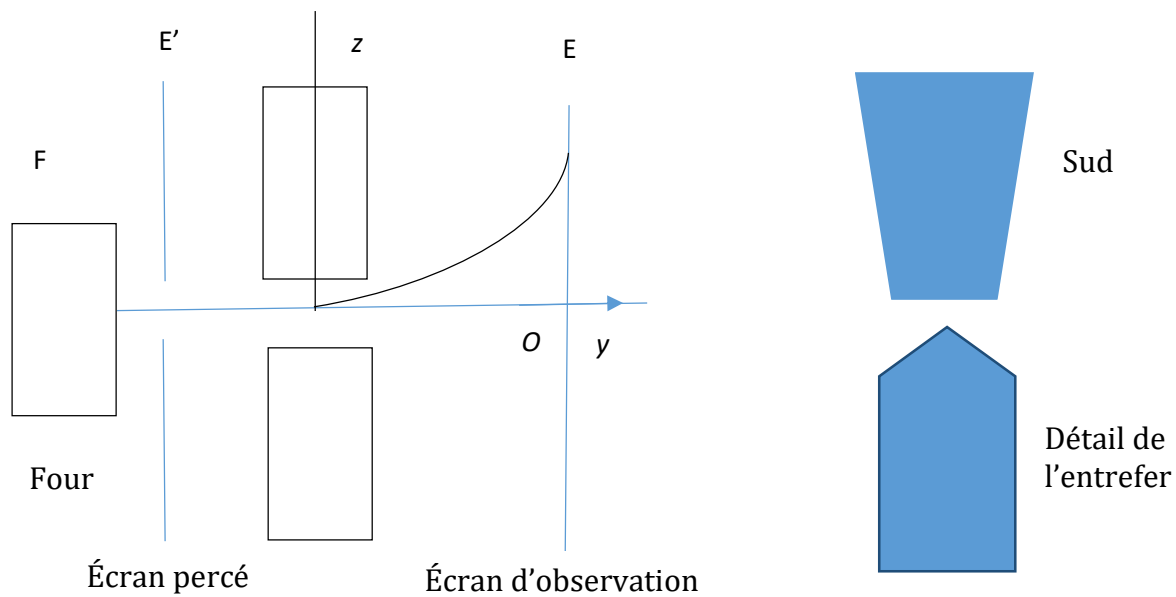
I.4 Le Spin :

Le point matériel habituellement décrit en **Mécanique Classique** par sa masse et sa position (ou son impulsion) comporte en **Mécanique Quantique** un degré de liberté supplémentaire lié à sa structure interne.

Ce quatrième degré de liberté s'appelle le spin il ne peut pas prendre n'importe quelle valeur, et il a un rôle essentiel en spectroscopie par exemple

I.4.1. L'expérience de Stern et Gerlach

Elle concerne la déviation d'un jet d'atomes neutres paramagnétiques dans un magnétique fortement inhomogène. Le dispositif expérimental est représenté schématiquement de la façon suivante :



Nous pouvons calculer la déviation produite par le champ.

Les atomes paramagnétique (en l'occurrence des atomes d'argent) possèdent un moment magnétique permanent $\vec{M}$ et acquièrent dans le champ $\vec{B}$ une énergie potentielle

$$w = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad \text{I.56}$$

Dans son état fondamental, l'atome d'argent possède un électron externe célibataire auquel on associe un moment cinétique intrinsèque ou de spin $\vec{S}$.

D'autre part le déplacement de l'électron sur sa trajectoire induit un moment magnétique électronique $\vec{M}$. On peut montrer que $\vec{M}$ et $\vec{S}$ sont proportionnels.

$$\vec{M} = \gamma \cdot \vec{S} \quad \text{I.57}$$

γ est le rapport gyromagnétique.

Avant l'entrée dans l'électroaimant les moments magnétiques sont orientés au hasard. Au passage dans l'entrefer, sur un atome s'exerce la force

$$\vec{F} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{M} \cdot \vec{B}) \quad \text{I.58}$$

Et le moment

$$\vec{r} = \vec{M} \wedge \vec{B}$$

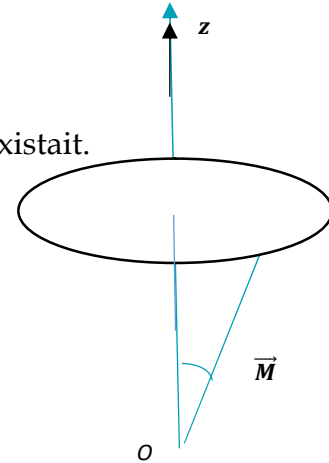
Le théorème du moment cinétique nous permet d'écrire

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{r} \text{ soit } \frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma \cdot \vec{S} \wedge \vec{B} \quad \text{I.59}$$

Les deux vecteurs $\frac{d\vec{S}}{dt}$ et $\vec{S}$ sont donc perpendiculaires et tourne autour de $\vec{B}$ avec une vitesse angulaire constante. L'atome se comporte comme un petit gyroscope.

La projection de $\vec{M}$ sur l'axe z reste constante, alors que les composantes M_x et M_y oscillent autour de la valeur 0. Tout se passe comme si, seule la valeur M_z , en moyenne existait. La force moyenne subie par l'atome est donc

$$F = M_z \cdot \text{grad } B_z \quad \text{I.60}$$



Elle est donc parallèle à Oz et proportionnelle à M_z . Les moments à l'entrée de l'électro aimant étant statiquement répartis d'une façon aléatoire, on devrait obtenir une seule tache symétrique par rapport à O sur l'écran E.

L'expérience montre qu'en fait, on obtient deux taches symétriques par rapport à O.

I.4.2. L'effet Zeeman anormal

Lorsqu'un atome qui rayonne est placé dans un champ magnétique, les raies spectrales se divisent en un certain nombre de raies équidistantes, séparées par un intervalle proportionnel au champ magnétique. C'est l'effet Zeeman.

On associe au moment cinétique orbital $\vec{L}$ d'un électron, un moment magnétique

$$\vec{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \text{ avec } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad \text{I.61}$$

m étant la masse de l'électron.

Magnéton
de Bohr

Cet effet Zeeman normal apparait lorsqu'il y a des transitions entre états singulets d'un atome. Cet effet peut être décrit en considérant les valeurs de l'énergie

$$E = E_0 - (\vec{M} \cdot \vec{B}) \quad \Longrightarrow \quad E_0 - \frac{e\hbar}{2m} m_1 \cdot \vec{B} \quad \text{I.62}$$

E_0 étant le niveau d'énergie de l'atome en l'absence de champs magnétique. Ce niveau E_0 se divise lorsqu'on applique le champ, en $2l+1$ niveaux correspondants aux $2l+1$ valeurs possibles de m_l .

La séparation entre ces différentes raies étant constante, et à cause des règles de sélection, les transitions observées ne donnent lieu qu'à trois raies si on observe le phénomène dans une direction perpendiculaire au champ magnétique : C'est l'effet Zeeman normal.

L'effet Zeeman anormal s'observe pour des atomes possédant un moment cinétique intrinsèque non nul. Les niveaux d'énergie pour l'atome peuvent s'écrire

$$E = E_0 - g \frac{e\hbar}{2m} m_1 \cdot B \quad \text{I.63}$$

g étant le facteur de Landé.

La séparation entre les niveaux divisés n'est plus constante à cause du facteur de Landé, si bien que les séparations entre les différentes raies ne conduisent plus à trois raies distinctes.

I.4.3. La théorie de Pauli

Ces différents résultats peuvent être expliqués si on admet l'existence d'un moment cinétique de spin, comme le suggèrent **Uhlenbeck** et **Goudsmith** en 1925. Ce moment cinétique de spin pour l'électron a pour valeur $\frac{1}{2}$ et en projection sur un axe, il ne peut prendre que les deux valeurs $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Cela explique le nombre pair de raies obtenues, mais pour obtenir une valeur correcte de l'énergie, il faut que le moment magnétique de spin soit égal à

$$\vec{M}_s = \frac{e\hbar}{m} \vec{S} \quad \text{I.64}$$

C'est-à-dire que le rapport entre moment magnétique orbital et moment et moment cinétique orbital, doit être la moitié du rapport du moment intrinsèque de l'électron et de son spin.

La valeur du facteur de Landé est alors égale à

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad \text{I.65}$$

$\vec{L}$ étant le moment cinétique orbital de tous les électrons, et $\vec{S}$ le moment cinétique intrinsèque de tous les électrons de l'atome. Ces deux moments sont ensuite composés pour donner le moment cinétique total $\vec{J}$.

En conclusion, le moment cinétique orbital d'une particule ne peut être qu'un entier positif ou nul, alors que le moment cinétique intrinsèque ou spin d'une

particule et un demi entier. Ces deux résultats sont en concordance avec la théorie qui prévoyait la possibilité de ces deux solutions.

Finalement on postulera que l'opérateur $\vec{S}$ est un opérateur de moment cinétique

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z [S^2, S_z] = 0 \quad \text{I.66}$$

Ces opérateurs agissent dans l'espace des états de spin, ou S^2 et S_z sont des observables qui forment un ensemble complet compatible.

$$S^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle \quad \text{I.67}$$

$$S_z |s, m\rangle = m_s \hbar^2 |s, m\rangle \quad \text{I.68}$$

Une particule est maintenant définie par des composantes de position (ou d'impulsion) dans l'espace de configuration et par une valeur de spin. L'espace des états de la particule est donc le produit tensoriel de l'espace des états de mouvements $\mathcal{E}_r$ par l'espace des états de spin $\mathcal{E}_s$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r \cdot \mathcal{E}_s \quad \text{I.69}$$

Les opérateurs agissent exclusivement dans l'un ou l'autre des espaces, et par conséquent les opérateurs qui agissent dans l'un des espaces commutent avec les opérateurs qui agissent dans l'autre. Toute observable de spin commute donc avec toute observable orbitale.

L'électron qui a une place essentielle dans toute cette étude est une particule de spin $s=1/2$ et de moment magnétique

$$M_s = \frac{\mu_B}{\hbar} \quad \text{I.70}$$

L'espace des états de spin associé est donc à deux dimensions, correspondant aux deux valeurs possibles de $m_s = \pm 1/2$. Les matrices représentant les composantes de $\vec{S}$ sur la base des vecteurs propres communs à S^2 et S_z , ont déjà été étudiées (relation II.3.7) et si on pose

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$$

On obtient les composantes de $\vec{\sigma}$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{I.71}$$

Ces matrices constituent ce que l'on appelle les matrices de Pauli. Les principales propriétés de ces matrices sont résumées ci-dessous

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$$

$$\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0 = [\sigma_x, \sigma_y]^+$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$$

$$\sigma_x \cdot \sigma_y = i\sigma_z$$

$$\text{Tr}\sigma_x = \text{Tr}\sigma_y = \text{Tr}\sigma_z = 0$$

$$\text{Det}\sigma_x = \text{Det}\sigma_y = \text{Det}\sigma_z = -1$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A}) \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \wedge \vec{B})$$

Pour tous vecteurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$.

I.5 Invariance par rotation

L'homogénéité et l'isotropie de l'espace constituent une donnée essentielle dans tout problème physique, et ceci doit apparaître dans le formalisme.

En particulier, toute translation ou toute rotation dans un tel espace introduit des invariances ; sur un système physique isolé, ces deux opérations ne peuvent modifier les résultats des mesures. Ce sont les problèmes liés à la rotation que nous allons étudier, ce qui nous permettra de mettre en évidence aux types d'observables (scalaires et vectorielles) et d'autre part de montrer que les opérations de rotation forment un groupe de transformation de première espèce, qui laisse inchangé le sens du trièdre de référence.

I.5.1. Définition des rotations

Toute rotation peut être définie comme un déplacement d'ensemble des points de l'espace autour d'un point fixe, qui est le centre de rotation. Cette transformation conserve les longueurs et les angles, ainsi que le sens du trièdre.

Une rotation géométrique autour d'un axe est définie par un vecteur unitaire $\vec{u}$ porté par l'axe de rotation, et un angle de rotation φ ; nous écrivons cette opération

$$R_u(\varphi)$$

Dans le cas où l'angle de rotation est infiniment petit, la rotation est dite infinitésimale.

Au premier ordre, on écrira la relation suivante pour passer du vecteur $\overrightarrow{OM}$ à son transformé $\overrightarrow{OM'}$, par rotation d'un angle $d\alpha$ autour de l'axe $\vec{u}$

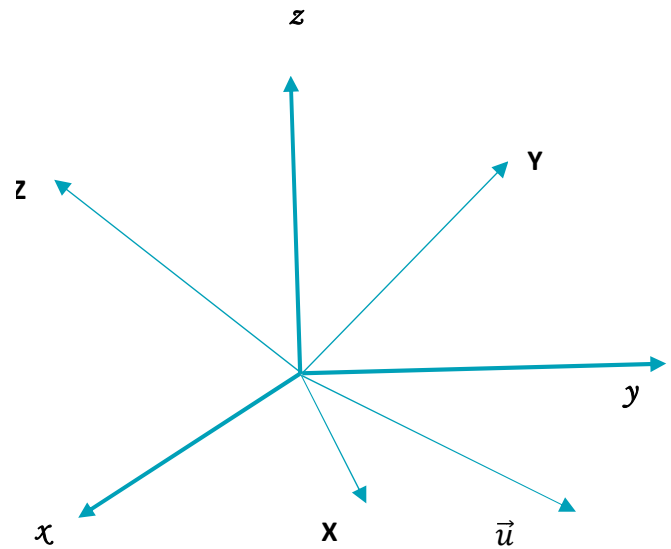
$$\begin{aligned} \overrightarrow{OM'} &= \overrightarrow{OM} + d\alpha (\vec{u} \wedge \overrightarrow{OM}) \\ R_u(\varphi)(d\alpha) \cdot \overrightarrow{OM} &= \overrightarrow{OM} + d\alpha (\vec{u} \wedge \overrightarrow{OM}) \end{aligned} \quad \text{I.72}$$

Le deuxième terme à droite précise la longueur et le sens du vecteur $\overrightarrow{MM'}$.

Une rotation par rapport à un point est généralement définie par ses angles d'Euler (α, β, γ)

On passe du référentiel Oxyz au référentiel OXYZ par les transformations suivantes :

- ✓ Rotation d'un angle α autour de l'axe Oz.
L'axe Ox se transforme alors en $\vec{u}$.
- ✓ Rotation d'un angle β autour de l'axe $O\vec{u}$.
L'axe Oz se transforme en OZ.
- ✓ Enfin rotation d'un angle γ autour de l'axe OZ.



Cette transformation apparait comme le produit des trois rotations géométriques

$$\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbf{R}_{OZ}(\gamma) \cdot \mathbf{R}_{\vec{u}}(\beta) \cdot \mathbf{R}_{Oz}(\alpha) \quad \text{I.73}$$

Dans notre espace et pour un trièdre donné trirectangle, on associe à chaque rotation géométrique $\mathbf{R}$ une matrice 3×3 qui transforme les vecteurs unitaires de l'ancien repère, en vecteurs unitaires du repère OXYZ. Cette matrice est réelle, orthogonale et unimodulaire

$$[\mathbf{R}] = [\mathbf{R}]^*; [\tilde{\mathbf{R}}] = [\mathbf{R}^{-1}]; \det[\mathbf{R}] = 1 \quad \text{I.74}$$

L'ensemble des transformations de rotation de l'espace constitue le groupe de rotations, muni des propriétés habituelles du groupe

- Existence de la rotation identité
- Existence de la rotation inverse notée $\mathbf{R}^{-1}$
- Le produit de 2 rotations est une rotation appartenant au groupe

Dans le cas rotations autour du même axe, il y a commutations entre ces rotations, le groupe est alors abélien.

I.5.2. Rotation d'un système physique

Nous nous proposons de déterminer un opérateur de rotation $\mathcal{R}$, lié à la rotation géométrique $\mathbf{R}$, et en déduire les propriétés de cet opérateur.

Selon que l'on gardera le système d'axes fixes, le système physique subissant alors la rotation, ou inversement, les opérateurs seront définis de façon différente.

Nous adopterons le modèle dans lequel le système physique tourne, les axes restants fixes.

➤ Opérateur de rotation

Définissons un opérateur de rotation R , agissant dans l'espace des états, et qui décrit la transformation d'un vecteur d'état au cours d'une rotation.

A l'instant initial le système est représenté par le ket $|\Psi\rangle$ qui devient après rotation $|\Psi'\rangle$ tel que

$$|\Psi'\rangle = R|\Psi\rangle \quad \text{I.75}$$

Le point $\vec{r}_0$ après rotation se trouve placé en $\vec{r}'_0$, l'opération étant alors décrite par la rotation géométrique

$$\vec{r}'_0 = R \cdot \vec{r} \quad \text{I.76}$$

Exprimons que pour ce même point, la fonction d'onde est restée la même

$$\Psi'(\vec{r}'_0) = \Psi(\vec{r}_0) = \Psi(R^{-1} \cdot \vec{r}'_0) \quad \text{I.77}$$

En combinant avec la relation (I.75) et en se plaçant dans l'espace des états

$$\langle r|R|\Psi\rangle = \langle R^{-1}r|\Psi\rangle \quad \text{I.78}$$

L'opérateur R est un opérateur linéaire et unitaire

La linéarité découle du principe de superposition linéaire qui est posé à priori.

De la relation (I.75) on déduit

$$R^+|r\rangle = |R^{-1}r\rangle \quad \text{I.79}$$

Et par suite

$$RR^+|r\rangle = |RR^{-1}r\rangle = |r\rangle$$

En faisant le même calcul pour R^+R , on aboutit aux relations

$$RR^+ = R^+R = 1$$

Qui traduisent **l'unitarité** de l'opérateur R .

Cette unitarité est nécessaire pour traduire l'équivalence entre la rotation du système d'axes, et celle du système physique. En effet pour tout opérateur de rotation il existe un opérateur inverse qui est aussi unitaire.

Une transformation unitaire transforme une base orthonormée de vecteurs propres en un autre, donc la rotation transforme un système complet d'observables qui commutent en un autre. L'opérateur R ou l'opérateur inverse

R^{-1} qui traduisent les deux rotations géométriques possibles et équivalentes, conduisent donc à des résultats identiques.

Une propriété importante des rotations est liée à l'invariance du produit scalaire. Elle découle de la définition même de la rotation qui conserve les angles et les longueurs. Pour tous vecteurs $|\Psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ par la même rotation $\mathbf{R}$, on montre facilement que

$$\langle \varphi' | \Psi' \rangle = \langle \varphi | \Psi \rangle \quad \text{I.80}$$

L'opération de rotation conserve donc le produit scalaire et par conséquent la norme des vecteurs, ce qui est important du point de vue des densités de probabilités.

➤ Rotation infinitésimale

L'opération de rotation infinitésimale autour de l'axe $\vec{z}$ (de vecteur unitaire $\vec{e}_z$) d'une particule sans spin s'écrira $\mathbf{R}_z(d\alpha)$.

En projection dans l'espace des états $|r\rangle$, la transformation d'un vecteur $|\Psi\rangle$ en $|\Psi'\rangle$ conduira à la relation

$$\Psi'(\vec{r}) = \Psi[\mathbf{R}_z^{-1}(d\alpha).\vec{r}] \quad \text{I.81}$$

Comme une rotation inverse autour de l'axe $\vec{z}$ est identique à la rotation elle-même autour de l'axe $-\vec{z}$, et compte tenu de la transformation des vecteurs $\vec{OM}$ en $\vec{OM}'$, on aura

$$\mathbf{R}_z^{-1}(d\alpha).\vec{r} = \mathbf{R}_{-z}(d\alpha).\vec{r} = \vec{r} - d\alpha (\vec{e}_z \wedge \vec{r}) \quad \text{I.82}$$

Et par conséquent en écrivant la transformation des composantes de $\vec{r}$

$$\Psi'(x, y, z) = \Psi(x, y, z) - d\alpha \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \Psi(x, y, z) \quad \text{I.83}$$

Comme également en représentation $|r\rangle$, L_z s'exprime par

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

On en déduit que

$$\begin{aligned} \Psi'(x, y, z) &= \Psi(x, y, z) - \frac{i}{\hbar} d\alpha \langle r | L_z | \Psi \rangle \\ \langle r | \Psi' \rangle &= \left\langle r \left| 1 - \frac{i}{\hbar} d\alpha . L_z \right| \Psi \right\rangle \end{aligned} \quad \text{I.84}$$

Et par conséquent

$$R_z(d\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\alpha \cdot L_z \quad \text{I.85}$$

Ceci peut être généralisé pour 3 dimensions et en considérant une rotation autour d'un axe $\vec{u}$ quelconque

$$R_{\vec{u}}(d\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\alpha \cdot \vec{L} \cdot \vec{u} \quad \text{I.86}$$

➤ Rotation finie

Le résultat précédant va nous permettre de calculer l'opérateur de rotation pour une rotation finie autour de l'axe oz , $R_z(\alpha)$.

La loi de composition des rotations du même axe conduit à

$$R_z(\alpha + d\alpha) = R_z(d\alpha) \cdot R_z(\alpha)$$

$$R_z(\alpha + d\alpha) - R_z(\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\alpha \cdot L_z \cdot R_z(\alpha) = \left[1 - \frac{i}{\hbar} d\alpha \cdot L_z \right] R_z(\alpha)$$

et en faisant tendre $d\alpha$ vers 0, on obtient une équation différentielle dont la solution, compte tenu du fait que $R_z(0) = 1$, est

$$R_z(\alpha) = \exp \left(1 - \frac{i}{\hbar} \alpha L_z \right) \quad \text{I.87}$$

On peut encore généraliser ce résultat pour une rotation autour d'un axe quelconque

$$R_{\vec{u}}(\alpha) = \exp \left(1 - \frac{i}{\hbar} \alpha \vec{L} \cdot \vec{u} \right) \quad \text{I.88}$$

Les opérateurs composantes du moment cinétique orbital ne commutent pas ; il convient d'être prudent dans l'écriture de l'exponentielle.

✓ Généralisation

Ces différents résultats peuvent être étendus à des systèmes de particules sans spin à condition que $\vec{L}$ corresponde au moment cinétique orbital total du système

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$$

Lorsqu'on a des particules avec spin, l'espace du système est le produit tensoriel des espaces des états de position ε_r et de spin ε_s .

On admettra qu'à toute rotation géométrique $\mathbf{R}$, on peut associer un opérateur de rotation R qui agit dans ε et qui possède les mêmes propriétés que celles que nous avons montrées. En particulier, nous écrirons ces opérateurs

$$R_{\vec{u}}(d\alpha) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\alpha \vec{J} \cdot \vec{u} \quad \text{I.89}$$

$$R_{\vec{u}}(\alpha) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \alpha \vec{J} \cdot \vec{u}\right) \quad \text{I.90}$$

➤ Rotation des observables

On considère une observable A quelconque et on pose que le système est dans l'état $\langle \varphi_n |$ correspondant à la valeur propre a_n . Pour simplifier on admettra que le spectre de A est direct et non dégénéré

$$A \langle \varphi_n | = a_n \langle \varphi_n | \quad \text{I.91}$$

Si on fait subir au système une rotation $\mathbf{R}$, on retrouve celui-ci dans l'état tel que

$$\langle \varphi'_n | = R \langle \varphi_n | \quad \text{I.92}$$

Au cours de cette rotation, l'observable a changé, mais la valeur propre, associée à l'état qui a subi lui aussi la rotation, est restée la même

$$A' \langle \varphi'_n | = a_n \langle \varphi'_n | \quad \text{I.93}$$

L'opérateur R étant unitaire, on obtient finalement

$$R^+ A R \langle \varphi_n | = a_n \langle \varphi_n |$$

C'est-à-dire

$$A' = R^+ A R$$

Cette transformation laisse bien entendu invariant le spectre de A .

Une observable est dite scalaire, si sa valeur moyenne reste inchangée pour toute rotation du système, ce qui implique que les deux relations

$$\langle \varphi_n | A | \varphi_n \rangle \text{ et } \langle \varphi'_n | A | \varphi'_n \rangle = \langle \varphi_n | R^+ A R | \varphi_n \rangle$$

Soient égales. Cela revient à dire que $A = A'$ et comme R est unitaire, A et R doivent commuter. Ceci implique la commutation entre les opérateurs A et J

$$[A, \vec{J}] = 0 \quad \text{I.94}$$

Tout opérateur scalaire commute donc avec les composantes du moment cinétique. Ce résultat peut se retrouver rapidement dans le cas d'une rotation infinitésimale. En utilisant la relation V.2.15, on obtient dans ce cas là

$$A' = (A - \frac{i}{\hbar} d\alpha \vec{J} \cdot \vec{u}) A (1 + \frac{i}{\hbar} d\alpha \vec{J} \cdot \vec{u}) \quad \text{I.95}$$

Et en développant au premier en $d\alpha$

$$A' = A - \frac{i}{\hbar} d\alpha [\vec{J} \cdot \vec{u}, A]$$

L'observable scalaire A commute donc avec les composantes u moment cinétique. On peut en déduire des propriétés intéressantes pour certains types d'interaction.

Par exemple pour une particule se déplaçant dans un champ de force central passant par l'origine des coordonnées, le potentiel, qui ne dépend que du module de la distance de la particule à l'origine, est une observable scalaire.

L'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont donc des observables scalaires et par conséquent H l'est aussi. L'Hamiltonien commute donc avec les composantes du moment cinétique orbital, et ainsi H , L_z et L^2 peuvent faire partie d'un même système complet d'observables qui commutent.

I.6 Addition de deux moments cinétiques

I.6.1. Position du problème

Définissons un moment cinétique total $\vec{J}$ de la façon suivante

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

Soit

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \\ J^2 = J_1^2 + J_2^2 - 2 \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 \quad \text{I.96}$$

Les différentes relations de commutation à l'intérieur d'un sous espace permettent de retrouver facilement

$$[J_{1z}, J_z] = [J_{2z}, J_z] = 0 \\ [\vec{J}, J_1^2] = [\vec{J}, J_2^2] = 0$$

$$\begin{aligned} [J_z, J_2^2] &= [J_z, J_1^2] = 0 \\ [J^2, J_1^2] &= [J^2, J_2^2] = 0 \end{aligned} \quad \text{I.97}$$

J_{1z} et J_{2z} ne commutent pas avec $\vec{J}_1, \vec{J}_2$, donc ne commutent pas avec J^2 , pourtant leur somme $J_{1z} + J_{2z} = J_z$ commute avec J^2 ; les observables J_1^2, J_2^2, J^2 et J_z forment un ensemble d'observables compatibles et nous allons voir qu'elles constituent un ensemble bien adapté à l'étude du moment cinétique total $\vec{J}$.

Nous avons défini l'espace ε comme produit tensoriel des espaces des états ε_1 et ε_2 de vecteurs $|k_1, k_2, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$.

Regroupons de façon différente les vecteurs de base.

Convenons de définir l'espace ξ comme une somme directe d'espace $\xi(k_1, k_2, j_1, j_2)$

$$\xi = \sum \xi(k_1, k_2, j_1, j_2) \quad \text{I.98}$$

A condition de définir ce nouvel espace par

$$\xi(k_1, k_2, j_1, j_2) = \xi(k_1, j_1) * \xi(k_2, j_2) \quad \text{I.99}$$

Produit tensoriel des sous espaces $\xi(k, j)$ des différents espaces ε_1 et ε_2 .

Ces espaces $\xi(k, j)$ sont définis comme dans les paragraphes précédents par le regroupement des $(2j+1)$ vecteurs, c'est-à-dire que l'espace $\xi(k_1, k_2, j_1, j_2)$ a pour dimension $(2j_1+1).(2j_2+1)$.

Les espaces $\xi(k, j)$ précédemment définis étaient invariants par action de toute fonction $F(\vec{J})$ de l'observable $\vec{J}$. L'espace $\xi(k_1, k_2, j_1, j_2)$ est donc globalement invariant pour toute fonction de $\vec{J}$ ne peut avoir d'éléments de matrice non nuls qu'entre même sous espaces

Par ailleurs, à l'intérieur de ces sous espaces, la dépendance des vecteurs par rapport aux k_i n'apparaît pas. Nous conviendrons de ne plus écrire les nombres k_i et nous aurons l'écriture symbolique suivante

$$\begin{aligned} |k_1, k_2, j_1, j_2\rangle &= |j_1, j_2\rangle \\ |k_1, k_2, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ &\text{etc...} \end{aligned}$$

Finalement le problème revient à développer les vecteurs propres de J^2 et J_z sur la base des vecteurs propres de J_1^2, J_2^2, J_{1z} et J_{2z} et à chercher le nombre de ces sous espaces $\xi(\vec{J})$.

I.6.2. Valeurs propres de J^2 et J_z

Nous nous intéressons à un des sous espaces $\xi(j_1, j_2)$ de dimension $(2j_1+1).(2j_2+1)$ et nous supposons par exemple $j_1 \geq j_2$.

J_z combinaison linéaire de J_{1z} et J_{2z} admet comme vecteurs propres $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ et nous écrivons l'équation aux valeurs propres

$$\begin{aligned} J_z |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= (J_{1z} + J_{2z}) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2) \hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ &= M \hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned} \quad \text{I.100}$$

$M \hbar$ est donc la valeur propre associée à l'opérateur J_z et connaissant les valeurs possibles pour m_1 et m_2 , on en déduit celles de M . M prend les valeurs suivantes

$$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, -(j_1 + j_2) \quad \text{I.101}$$

Pour des valeurs de j_1 et j_2 données, on peut déterminer toutes les valeurs possible de M .

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

Certains états associés à des valeurs de M sont dégénérés, et il est donc normal de penser que l'espace $\xi(j_1, j_2)$ est formé par une somme discrète de plusieurs sous-espaces que nous appellerons $\varepsilon(J)$

$$\xi(j_1, j_2) = \sum \varepsilon(J) \quad \text{I.102}$$

La valeur maximale de M est atteinte pour $j_1 + j_2$, et l'état correspondant n'est pas dégénéré. On peut donc lui associer un sous-espace unique $\xi(j_1 + j_2) = \varepsilon(J)$. Par application successive de l'opérateur J_- on va pouvoir décrire tous les vecteurs de ce sous-espace.

Les vecteurs du sous-espace $\xi(j_1 + j_2 - 1)$ dont un des vecteurs propres sera $M = j_1 + j_2 - 1$ (valeur maximale de M à l'intérieur de ce sous-espace).

Par application de l'opérateur J_- on peut partir de ce vecteur propre unique construire l'ensemble de tous les autres vecteurs de $\xi(j_1 + j_2 - 1)$.

Il nous reste maintenant à déterminer la valeur minimale de J .

J ne peut varier que par saut d'une unité à partir de sa valeur maximale $j_1 + j_2$. Le degré de dégénérescence pour maximal pour M est $2j_2 + 1$ (toujours dans le cas où $j_1 > j_2$) ; on sera donc amené à construire $2j_2 + 1$ sous-espaces $\varepsilon(J)$ ce qui fait que la dernière valeur de J sera nécessairement

$$J = j_1 + j_2 - 2j_2 = j_1 - j_2 \quad \text{I.103}$$

Ainsi l'espace $\xi(j_1, j_2)$ sera la somme directe d'espace $\varepsilon(J)$ pour J variant de

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \quad \text{I.104}$$

Maintenant on peut dire que la donnée d'une valeur J précise le sous-espace $\varepsilon(J)$, et la donnée de M désigne un vecteur de ce sous-espace. Dans $\xi(j_1, j_2)$, J^2 et J_z forment un ensemble d'observables compatibles.

I.6.3. Vecteurs propres commun de J^2 et J_z

Un vecteur de l'espace $\varepsilon(J)$ sera noté $|J, M\rangle$ et il sera vecteurs propre commun aux deux observables J^2 et J_z

$$J^2|J, M\rangle = J(J+1)|J, M\rangle \quad \text{I.105}$$

$$J_z|J, M\rangle = M\hbar|J, M\rangle \quad \text{I.106}$$

Il s'agit de déterminer les combinaisons de vecteurs $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ qui engendrent ces vecteurs $|J, M\rangle$, c'est-à-dire de déterminer la matrice de passage qui permet d'aller d'une base à l'autre.

Nous pouvons dans une première étape construire vecteur par vecteur l'espace $\varepsilon(J)$. Prenons le premier sous-espace $\varepsilon(J = j_1 + j_2)$. Le premier vecteur va correspondre à la valeur maximale de M , soit J , et ce vecteur est unique. Comme J^2 et J_z commutent, le vecteur $|J, M\rangle$ est aussi vecteur propre de J^2 .

Le sous-espace $\varepsilon(J)$ est invariant sous l'action des opérateurs $J_{\pm}$ par action répétée de l'opérateur J_- , nous allons obtenir tous les vecteurs de ce sous-espace

$$J_-|J, M\rangle = J_-|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = \hbar\sqrt{2(j_1 + j_2)}|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \quad \text{I.107}$$

Le second vecteur sera donc en écrivant $J_- = J_{1-} + J_{2-}$

$$\begin{aligned} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2(j_1 + j_2)}}(J_{1-} + J_{2-})|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2(j_1 + j_2)}}\{\hbar\sqrt{j_1(j_1 + j_2) - (j_1 - 1)j_1}|j_1 + j_2, j_1 - 1, j_2\rangle\} \\ &\quad + \hbar\sqrt{2j_2}|j_1 + j_2, j_1, j_2 - 1\rangle \\ |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \frac{j_1}{j_1 + j_2}|j_1, j_2, j_1 - 1, j_2\rangle + \frac{j_2}{j_1 + j_2}|j_1, j_2, j_1, j_2 - 1\rangle \end{aligned} \quad \text{I.108}$$

Le procédé sera répétée jusqu'à ce que l'on obtienne la dernière valeur de M dans cet espace, c'est-à-dire jusqu'au vecteur $|j_1 + j_2, -(j_1 + j_2)\rangle$. Le nombre de ces vecteurs est alors $2(j_1 + 1)$

Dans le sous espace $\varepsilon(J = j_1 + j_2 - 1)$. Nous avons déjà vu qu'un vecteur unique de cet espace était $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$. Ce vecteur ne peut provenir que de la combinaison linéaire de deux vecteurs de la base initiale.

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha |j_1, j_2, j_1, j_2 - 1\rangle + \beta |j_1, j_2, j_1 - 1, j_2\rangle$$

On doit ensuite écrire la normation de ce vecteur. Pour un ensemble normé de vecteurs de la base initiale

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

et l'orthogonalisation de ce vecteur avec celui de l'espace $\varepsilon(j_1 + j_2)$ correspondant à la même valeur de M

$$\alpha \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} + \beta \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} = 0$$

Par un choix convenable de la phase on en déduit alors les coefficients α et β

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1 + j_2, j_1, j_2 - 1\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2, j_1 - 1, j_2\rangle \quad \text{I.109}$$

Par application de l'opérateur J_{-1} , on en déduit alors tous les autres vecteurs de sous-espace.

I.6.4. Etude du couplage spin-orbite

On considère le cas d'un atome alcalins qui possède un seul électron externe. Le moment magnétique intrinsèque de cet électron

$$M_S = 2 \frac{\mu_B}{h} s = \frac{q}{m} s \quad \text{I.110}$$

interagit avec le champ magnétique produit par le mouvement orbital de l'électron. Cette interaction n'est pas du même ordre de grandeur que les interactions électrostatiques entre électron et noyau atomique ou entre eux électrons. Elle se manifeste en l'absence de champ extérieur par l'apparition de termes structures fine qui lèvent la dégénérescence liée à certains niveaux.

L'expérience montre qu'en première approximation, cette interaction spin-orbite est proportionnelle à l'angle formé par les deux moments cinétiques orbital $\vec{L}$ et de spin $\vec{S}$. L'hamiltonien s'écrit alors

$$H = H_0 + K.(\vec{L} \cdot \vec{S}) \quad \text{I.111}$$

Dans le cas où il n'y a qu'un électron, cette interaction est plus correctement décrite par le terme

$$U(R)\vec{L}.\vec{S} \quad \text{I.112}$$

Avec

$$U(R) = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \text{ et } V(R) = -\frac{e^2}{R} \quad \text{I.113}$$

L'hamiltonien total au système s'écrit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(R) + U(R).\vec{L}.\vec{S} \quad \text{I.114}$$

Appelons $\Psi(r, \theta, \varphi)$ la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger initiale. En la remplaçant (équation VI.4.5), on obtient

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \hbar^2 U(R) \right\} R(r) = 0 \quad \text{I.115}$$

Les deuxième et troisième termes de l'accolade traduisent le potentiel effectif dans lequel se déplace l'électron, et les derniers termes correspondent au couplage spin-orbite.

Finalement ce couplage spin-orbite se traduit par l'apparition d'un terme énergétique supplémentaire proportionnel à

$$W_{lj}(r) = \frac{1}{2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\} U(R) \quad \text{I.116}$$

Dans le cas où il est différent de zéro, chaque niveau va engendrer deux sous niveaux correspondant aux deux valeurs possible de j

$$j=l+1/2 \quad W_{lj}(r) = \frac{1}{2} l \cdot U(r)$$

$$j=l-1/2 \quad W_{lj}(r) = -\frac{1}{2} (l+1) \cdot U(r)$$

sauf pour les valeurs nulles correspondant à des états s. Chaque niveau ainsi dédoublé possède encore une dégénérescence essentielle liée au $2j+1$ valeurs possibles de m . le couplage spin-orbite a pour effet d'écarter des niveaux qui possèdent le même moment cinétique orbital, mais qui diffèrent par le moment cinétique total.

Comme la fonction potentielle est généralement une fonction croissante de r , le niveau correspondant à la plus grande valeur de j se trouve placée au-dessus de l'autre.

“An expert is a man who has made all the mistakes,
which can be made, in a very narrow field”

(Niels BOHR, 1885-1962)

Chapitre II

Théorie des Collisions Elastiques et Inélastiques

Introduction à la théorie de la diffusion Potentiel central-Méthode des déphasages

Dans un cristal, le mouvement ordonné des électrons et des trous devrait se maintenir indéfiniment, même lorsque le champ électrique externe est supprimé. Or nous observons, après la suppression de ce champ, un courant électrique qui tend très rapidement vers zéro. Cette décroissance rapide pour des températures ambiantes, est en grande partie due à la diffusion des porteurs de charge, c'est-à-dire à leur collision avec les différents défauts qui encombrent nécessairement un cristal réel.

L'étude des processus de collision est très riche en informations sur le milieu, car elles traduisent les interactions qui se déroulent au sein de ce milieu, car elles traduisent les interactions qui se déroulent au sein de ce milieu, et par conséquent leur analyse permet une approche réelle et fine de la matière.

Notre point de départ sera l'étude de la collision entre deux particules, ce que l'on pourra appeler une collision binaire. Il faudra encore distinguer le cas des collisions élastiques qui ne changent pas l'état interne des particules, du cas des collisions inélastiques pour lesquelles l'état interne d'au moins une des particules est changé, avec matérialisation ou pas d'une partie de l'énergie (réaction).

La probabilité de collision entre deux particules est caractérisée par une grandeur appelée *section efficace*, qui dépend en général de la nature des deux particules, de leur vitesse relative et de l'espèce de collision considérée.

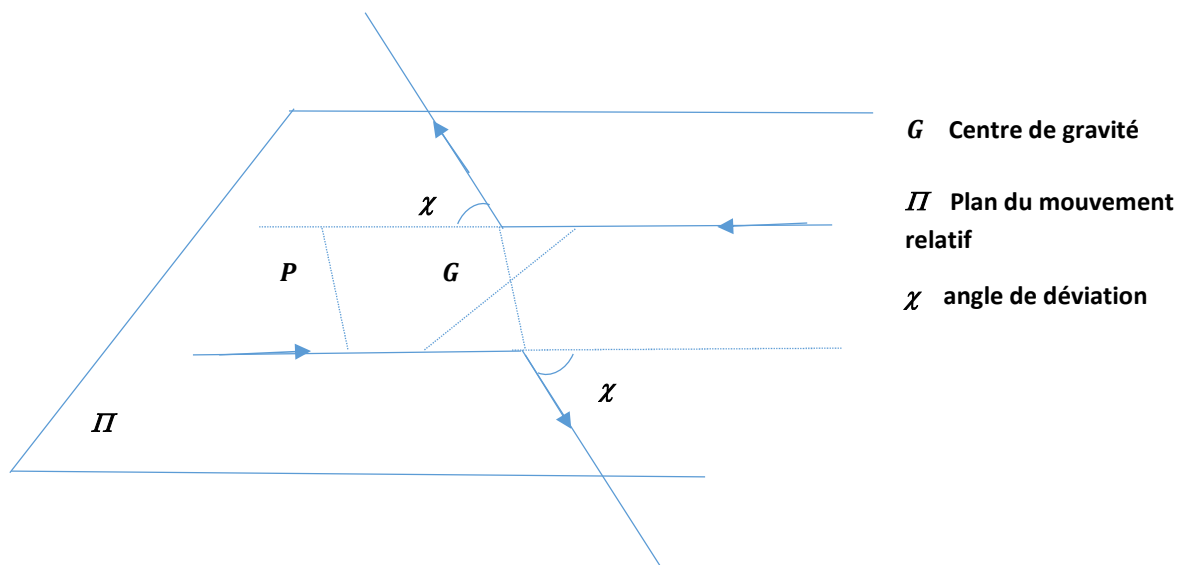
Dans la théorie des collisions élastiques classiques, les deux particules sont assimilées à des masses ponctuelles qui interagissent par l'intermédiaire d'une force centrale dérivant d'un potentiel qui ne dépend que de la distance entre les deux particules.

Dans le modèle classique, la géométrie d'une collision binaire peut être obtenue en décrivant les deux trajectoires des particules en y faisant abstraction du mouvement

du centre de gravité G , c'est-à-dire que pour l'observateur se déplaçant avec le centre de gravité des deux particules, la collision se passe dans un plan fixe.

Longtemps avant la collision les deux trajectoires sont deux droites parallèles séparées par une distance p appelée paramètre d'impact. Cette distance correspond à la distance minimale entre les deux particules, s'il n'y avait pas d'interaction. Après la collision les trajectoires sont encore deux droites parallèles distantes de P , mais déviées d'un angle χ

Le paramètre d'impact n'est accessible que lorsqu'on se place à l'échelle microscopique. On est donc plutôt amené à décrire les collisions par des méthodes statistiques, et à utiliser la notion de section efficace



Du point de vue quantique, on décrira le plus souvent la collision comme l'interaction d'une onde plane avec une particule cible. L'onde diffusée sera une onde sphérique qui se propage dans toutes les directions à partir de la particule cible.

Cette étude comportera deux parties de niveau et de difficulté différents.

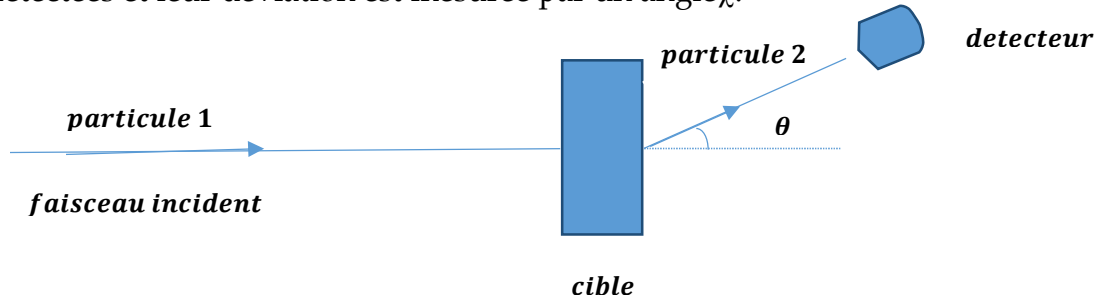
Nous introduirons d'abord quelques notions simples concernant les problèmes de collision. Dans cette partie nous trouverons la définition de quantités telles que celles de section efficace différentielle de diffusion, d'amplitude de diffusion, etc....., et nous insisterons surtout sur l'étude des formes asymptotiques des solutions de l'équation de la diffusion. La méthode des déphasages sera introduite, ainsi que les limites d'application de cette théorie.

Dans la seconde partie, une large part sera faite à la description des processus de diffusion à l'aide de la fonction de Green. C'est l'outil mathématique habituel pour décrire dans le temps et dans l'espace. On aborde là le problème central de la description actuelle des phénomènes physiques dans des domaines très variés comme celui de la physique des hautes énergies, ou celui de l'état solide lorsqu'on décrit la localisation des états dans les systèmes désordonnés.

II.1 Section Efficace-Amplitude de diffusion

II.1.1 Introduction

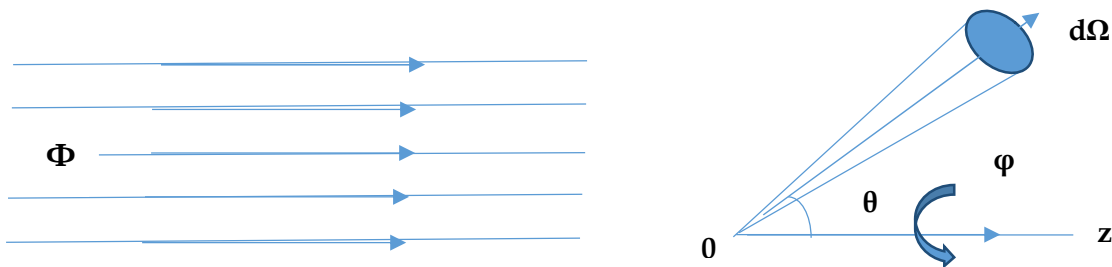
On peut représenter schématiquement une expérience de diffusion de la façon suivante. Un faisceau de particule incidente (particule 1) entre en interaction avec une cible constituée par une assemblée de particule 2. Les particules 1 après diffusion sont détectées et leur déviation est mesurée par un angle θ .



Comme nous nous intéressons essentiellement dans cette partie à des diffusions binaires, il faut que la cible soit suffisamment mince pour que de tels processus aient lieu. Dans tous les cas nous négligerons les effets dus au spin des particules qui composent le faisceau incident, et nous nous limiterons dans cette partie à la caractérisation de particules 1 après diffusion élastique sur les particules 2.

II.1.2 Section efficace de diffusion

Imaginons et isolons un phénomène de diffusion par un seul centre au sein de la cible. Le faisceau de particules incidentes monocinétiques de direction Oz , caractérisé par son flux Φ (c'est le nombre de particules traversant par unité de temps une surface unité perpendiculaire à la direction de propagation Oz), pénètre dans la zone d'action de la particule cible supposée fixe (sinon il faudrait se ramener au référentiel du centre de masses).



Nous pouvons observer et mesurer ce qui se passe dans une direction θ par rapport à l'axe Oz et d'azimut φ , à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$.

Le nombre dn de particules diffusées par unité de temps est posé par définition égal à

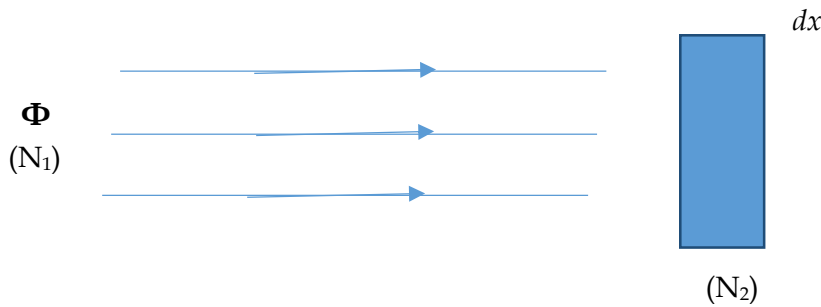
$$dn = \sigma(\theta, \varphi) \cdot \Phi \cdot d\Omega \quad \text{II.1}$$

La quantité $\sigma(\theta, \varphi)$ est homogène à une surface ; on l'appelle la section efficace différentielle de diffusion. Son unité est le barn

On définit aussi une section efficace totale de diffusion

$$\sigma = \int_{\Omega} \sigma(\theta, \varphi). d\Omega \quad \text{II. 2}$$

Nous pouvons généraliser la notion de section efficace à l'ensemble des particules constituant la cible, et donner une description imagée de cette quantité. Si nous supposons la diffusion incohérente (distances entre particules de la cible beaucoup plus petite que la longueur d'onde de l'onde incidente, ou lorsque la cohérence est détruite par les imperfections du système), écrivons le nombre de particules diffusées pendant un intervalle de temps dt , par un film d'épaisseur dx , de surface S , placé transversalement par rapport au faisceau incident.



Le flux diffusé dans une direction donnée varie avec le nombre de particule N_2 de la cible. Dans le cas d'une diffusion incohérente, le nombre de particules diffusées par unité de temps est égal à

$$\frac{dN_1}{dt} = \Phi \cdot N_2 \cdot \sigma(\theta, \varphi). d\Omega \quad \text{II.3}$$

N_1 étant le nombre de particules de type 1 apportées par le faisceau incident, et N_2 le nombre de particules constituant la cible.

En comparant le nombre de particules diffusées au nombre de particules incidentes, ou avons

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{\Phi \cdot n_2 \cdot S \cdot dx \cdot \sigma(\theta, \varphi). d\Omega. dt}{\Phi \cdot S \cdot dt} = n_2 \cdot dx \cdot \sigma(\theta, \varphi). d\Omega \quad \text{II. 4}$$

n_2 étant la densité de particules de type 2

Si nous ramenons le nombre de particules incidente à l'unité ($N_1 = 1$) ce rapport peut se comprendre comme la probabilité pour qu'une particule soit diffusée dans l'angle solide $d\Omega$.

Si nous associons à chaque particule 2 de la cible une surface, le numérateur représente la somme des surfaces apparentes, alors que le dénominateur se repère à la surface totale de la cible. Pour toute valeur de ce rapport inférieure à l'unité il n'y a

pas de chevauchement entre les différentes surfaces imaginées ; on peut donc comprendre le phénomène comme un processus de diffusion simple.

Toute particule n'entre en interaction qu'avec une seule particule de la cible. Lorsque ce rapport est supérieur à l'unité, les différentes surfaces se recoupent et nous avons affaire à un processus de diffusion multiple.

II.1.3 Ondes stationnaires de diffusion

Nous supposons que l'interaction entre les deux particules peut être représentée par un potentiel d'interaction ne dépendant que la distance relative des deux particules

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv V(\vec{r}) \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad \text{II. 5}$$

Cette hypothèse n'est pas restrictive par rapport au cas classique puisque le théorème du mouvement relatif peut être aussi retrouvé en Mécanique Quantique dans des cas similaires à ceux que l'on rencontre pour les forces centrales en Mécanique Classique.

On montre alors que l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires peut être séparée en deux équations, l'une représentant le mouvement d'une particule fictive de masse $M=m_1+m_2$ et qui correspond au mouvement du centre de gravité, l'autre équation qui s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad \text{II.6}$$

Est celle du mouvement relatif des deux particules, c'est-à-dire qu'elle décrit le mouvement d'une particule fictive de masse égale à la masse réduit dans le référentiel du centre des masses

$$\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{II.7}$$

Comme il s'agit d'une collision élastique, l'énergie de la particule diffusée dans le référentiel du centre des masses et elle est égale à l'énergie de la particule incidente

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

Ceci nous permet d'écrire la relation I.3.2 sous la forme

$$[\Delta + k^2 - U(\vec{r})] \varphi(\vec{r}) = 0 \quad U(\vec{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r}) \quad \text{II.8}$$

Pour chaque valeur de la quantité de mouvement hk , ou en d'autres termes pour chaque valeur de l'énergie de la particule incidente, correspondant à des solutions pour l'équation précédente. Selon la nature du problème physique avec ces conditions aux limites, nous pouvons donc déterminer les solutions de cette équation.

Il nous faut maintenant chercher ces solutions dont la forme, dans la zone d'interaction, doit être compliquée. Pourtant si nous cherchons les formes asymptotique de ces solutions nous devons obtenir pour t grand et négatif (en supposant que la collision s'effectue à $t=0$) un paquet d'ondes planes, et pour t grand et positif lorsque nous sommes très loin de la zone d'action du potentiel, un paquet d'ondes directes et un paquet d'ondes diffusées qui s'interpénètrent.

Dans l'hamiltonien de diffusion que nous pouvons écrire

$$H = H_0 + V$$

V représente l'interaction entre les deux particules, cette interaction tendant vers zéro lorsque la distance augmente. H_0 n'est pas autre chose que l'énergie cinétique de la particule fictive. Les ondes planes sont fonctions propres d'extension infinie de H_0 et non de H . On peut néanmoins considérer un état stationnaire dans lequel une onde plane et une onde diffusée sont sur imposées.

C'est habituellement ce que l'on fait lorsqu'on étudie le courant de probabilité associé à un état stationnaire de diffusion au lieu d'examiner l'évolution du paquet d'ondes représentant une particule qui subit une collision.

On appellera état stationnaire de diffusion $\varphi_k(\vec{r})$ une fonction dont le comportement asymptotique sera

$$\varphi_k(\vec{r}) \cong e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\vec{r}} \quad \text{II.9}$$

$$\vec{r} \rightarrow \infty$$

La première fonction représente une onde plane qui se propage dans la direction Oz. Le deuxième terme est une divergente de même quantité de mouvement que l'onde entrante. Son amplitude dépend de la direction considérée, l'isotropie de l'espace pouvant être détruite par l'introduction du potentiel créé par la particule cible.

Le facteur $f_k(\theta, \varphi)$ s'appelle l'amplitude de diffusion et dépend du potentiel $V(\vec{r})$ en particulier.

Pour calculer la section efficace différentielle de diffusion, nous allons utiliser les états stationnaires de la diffusion et évaluer le rapport courant incident sur courant diffusé. La relation entre le vecteur $\vec{j}$ densité de courant et la densité de particules P s'écrit

$$\text{div } \vec{j} = -\frac{\partial P}{\partial t} \quad \text{II.10}$$

Ce qui se traduit par

$$-div \vec{J} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$$

en se rappelant que $P = |\Psi|^2$. Ψ étant la fonction d'onde dépendant du temps de la particule diffusée.

En écrivant l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour la diffusion

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t)$$

Et l'équation conjuguée, on en déduit

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi)$$

Ou encore

$$-\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2\mu} div(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi)$$

Par comparaison avec l'équation (I.3.6) il vient

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad \text{II.11}$$

à une constante près dont la divergence est nulle.

Cette expression s'écrit encore

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\varphi^* \nabla \varphi - \varphi \nabla \varphi^*) \quad \text{II.12}$$

φ représentant la fonction indépendante du temps.

Prenons des particules se propageant parallèlement à l'axe Oz. Pour calculer le courant incident de particules $\vec{J}_i$, l'onde plane e^{ikz} représentera la fonction φ ; nous aurons alors $J_i = \frac{\hbar k}{\mu}$ la direction de $\vec{J}_i$ étant celle de Oz.

Le courant de particules diffusées $\vec{J}_d$ sera calculé en coordonnées sphériques avec

$$\begin{aligned} \nabla_r &= \frac{\partial}{\partial r} \\ \nabla_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \nabla_\varphi &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

La valeur de ce courant diffusé sera obtenue à partir de la fonction diffusée

$f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\vec{r}}$, ou encore après calcul

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

Les deux dernières composantes peuvent être négligées par rapport à la première, car elles sont de puissance différentes en r ; le flux étant proportionnel à la densité de courant, le flux incident est égal à

$$\Phi_i = c \frac{\hbar k}{\mu}$$

Le nombre de particules qui pénètrent dans le détecteur est proportionnel à l'ouverture de celui-ci au flux de particules diffusées

$$\begin{aligned} dn &= c \cdot (J_d)_r \cdot r^2 \cdot d\Omega \\ dn &= c \cdot \frac{\hbar k}{\mu} \cdot |f_k(\theta, \varphi)|^2 \cdot d\Omega = \Phi_i \cdot |f_k(\theta, \varphi)|^2 \cdot d\Omega \end{aligned}$$

Et en comparant avec la relation (I.2.1) définissant la section efficace différentielle

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2 \quad \text{II.13}$$

Elle est donc égale au carré du module de l'amplitude de diffusion ; elle apparaît comme directement liée au comportement asymptotique des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger.

II.1.4 Equation intégrale de la diffusion

Les solutions de l'équation traduisant une collision entre deux particules peuvent être ramenées, compte tenu de ce que nous avons établi précédemment, à la recherche des solutions de l'équation

$$(\Delta + k^2)\varphi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \cdot \varphi(\vec{r}) \quad \text{II.14}$$

Pour déterminer cette solution, introduisons une fonction de $\vec{r}$, la fonction de Green $G(\vec{r})$, définie par la relation

$$(\Delta + k^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad \text{II.15}$$

Admettant les mêmes conditions aux limites que la première équation différentielle.

Soit $\varphi_0(\vec{r})$ la solution de l'équation de Schrödinger pour une particule libre

$$(\Delta + k^2) \varphi_0(\vec{r}) = 0 \quad \text{II.16}$$

Alors la solution de l'équation (1.4.1) s'écrit

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot \varphi(\vec{r}') \cdot d^3\vec{r}' \quad \text{II.17}$$

En effet on obtient, on admettant la possibilité de permutation entre l'opérateur $(\Delta + k^2)$ et l'intégrale

$$\begin{aligned} (\Delta + k^2) \varphi(\vec{r}) &= \int (\Delta + k^2) \cdot G(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot \varphi(\vec{r}') \cdot d^3\vec{r}' \\ &= \int \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot \varphi(\vec{r}') \cdot d^3\vec{r}' \\ &= U(\vec{r}) \cdot \varphi(\vec{r}). \end{aligned}$$

Le problème essentiel revient maintenant à la détermination de la fonction de Green, solution de l'équation (I.4.2). L'examen de cette équation nous montre que la fonction de Green doit être telle que pour toute valeur de $\vec{r}$ différente de zéro, $(\Delta + k^2) \cdot G(\vec{r})$ doit être nul. Une onde divergente $\frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r}$ possède bien cette particularité, ce que nous pouvons vérifier en cherchant une solution sous cette forme. Nous la prendrons sous forme

$$G(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} \quad \text{II.18}$$

Nous utiliserons la relation suivante

$$\Delta \left(\frac{1}{4\pi} \frac{1}{r} \right) = -\delta(\vec{r}) \quad \text{II.19}$$

Si nous avons une symétrie sphérique

$$\Delta G(\vec{r}) = \frac{k^2}{4\pi r^2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{i\vec{k}}{2\pi r^2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \delta(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \left(\frac{2}{4\pi r^2} \right) (i\vec{k} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}})$$

Ce qui conduit à la relation

$$G(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\vec{r}} \quad \text{II.20}$$

Nous définissons ainsi deux types de fonctions ; les fonctions de Green sortantes

$$G^+(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\vec{r}}$$

et les fonctions de Green entrantes

$$G^-(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\vec{r}}$$

II.1.5 Approximation de Born

Nous avons écrit l'équation intégrale de la diffusion (I.4.4) sous la forme

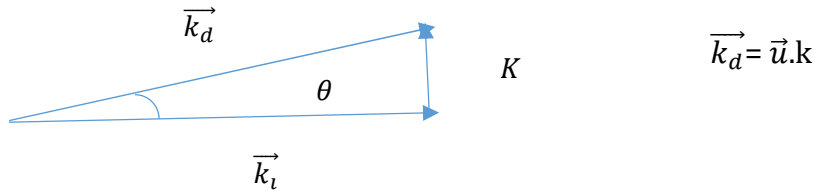
$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{(ikz)} + \int G^+(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot \varphi_k(\vec{r}') \cdot d^3\vec{r}'$$

La résolution de cette équation telle quelle n'est pas possible car nous retrouvons la fonction d'onde cherchée dans le second membre. On peut néanmoins arriver à la résoudre par itération successives.

Commençons par définir le vecteur d'onde incident et diffusé. Nous avons choisi le vecteur d'onde incident $\vec{k}_i$ selon la direction z, si bien que

$$e^{(ikz)} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

Le vecteur diffusé $\vec{k}_d$ a le même module, mais sa direction à tourner d'un angle (θ, φ) . Si $\vec{u}$ est encore le vecteur unitaire porté par le vecteur $\vec{r}$,



Et l'équation s'écrit

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})} + \int G^+(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot \varphi_k(\vec{r}') \cdot d^3\vec{r}' \quad \text{II.21}$$

Nous pouvons de la même manière exprimer

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})} + \int G^+(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot \varphi_k(\vec{r}') \cdot d^3\vec{r}'$$

Ce qui conduit à

$$\begin{aligned} \varphi_k(\vec{r}) = & e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})} + \int G^+(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}')} \cdot d^3\vec{r}' \\ & + \int \int G^+(\vec{r} - \vec{r}') \cdot U(\vec{r}') \cdot G(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') \cdot \varphi_k(\vec{r}'') \cdot d^3\vec{r}' d^3\vec{r}'' \end{aligned}$$

Ce processus peut être répété, si nous symbolisons cette expression de la façon suivante

$$|\varphi_k\rangle = |\varphi_0\rangle + G^+ \cdot U \cdot |\varphi_0\rangle + G^+ \cdot U \cdot G^+ \cdot U \cdot |\varphi_0\rangle + \dots \quad \text{II.22}$$

Cette expression constitue le développement de Born.

Comment pouvons-nous interpréter cette relation ?

La fonction $G^+(\vec{r}, \vec{r}')$ est aussi appelée propagateur pour une particule, et elle peut s'interpréter comme le résultat de la propagation à travers un certain milieu d'une particule, dans l'intervalle $\vec{r}' \rightarrow \vec{r}$.

Dans l'équation (I.5.2) ; le premier terme correspond à la propagation d'une onde plane $e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})}$, le deuxième terme peut s'interpréter comme un processus dans lequel l'onde plane diffusée au point $\vec{r}'$ par le potentiel perturbateur $U(\vec{r}')$, se propage librement de $\vec{r}'$ en $\vec{r}$.

Les autres termes du développement peuvent s'interpréter de manière similaire, en les supposant provenir de sources secondaires induites par l'onde incidente.

Au point $\vec{r}'$, il y a donc superposition de l'onde plane et de toutes ces ondes multiples, qui ne correspondent pas à des diffusions multiples, qui ne correspondent pas à des diffusions multiples de la particule projectile sur les particules de la cible.

II.2 Diffusion par un potentiel central

Dans de nombreux problèmes le potentiel perturbateur présente une symétrie sphérique. Qu'il s'agisse de la diffusion d'une particule par un potentiel à symétrie sphérique, ou de la diffusion mutuelle de deux particules (ce problème se ramène au précédent après séparation du mouvement du centre de masse de celui du mouvement relatif) on a finalement affaire à un potentiel central.

Dans ces cas-là, le mouvement cinétique orbital de la particule en mouvement est une constante du mouvement, ce qui nous permet de choisir comme observables compatibles H_0 , L^2 , L_z dont les fonctions propres communes sont les ondes partielles

$\varphi_{klm}(\vec{r})$, de valeurs propres respectives $\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$, $l(l+1)\hbar^2$, $m\hbar$.

Si la zone d'action du potentiel perturbateur est d'extension finie, pour des distances suffisamment grandes, ces fonctions d'onde qui ont évolué, sont très proches de celles communes à H_0 , L^2 et L_z ; on a alors des ondes sphériques libres.

II.2.1 Les ondes sphériques libres

Nous venons de les définir comme fonctions propres pour les observables compatibles H_0 , L^2 et L_z , ce qui correspond à un potentiel central nul.

La nature de ces observables nous permet de choisir une particule angulaire, les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et comme partie radiale $R_K^0(r)$

$$\varphi_{klm}^0(\vec{r}) = R_K^0(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{II.23}$$

La partie radiale est alors solution de l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \hbar^2 \right] R_K^0(r) = E_{kl} \cdot R_K^0(r) \quad \text{II.24}$$

E_{kl} est la valeur propre de H_0 correspondant au vecteur propres $\varphi_{klm}^0(\vec{r})$.

Nous ne cherchons pas les solutions de cette équation différentielle. Cette équation porte le nom d'« *équation de Bessel sphérique* » et les solutions sont les fonctions de Bessel sphériques.

$$J_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad \text{II.25}$$

avec $\rho = k \cdot r$

Nous aurons donc comme fonctions d'onde, les ondes sphériques libres

$$\varphi_{klm}^0(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(\rho) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{II.26}$$

Elles satisfont les relations d'orthonormalisation suivantes

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{klm}^0 | \varphi_{k'l'm'}^0 \rangle &= \frac{2kk'}{\pi} \int r^2 j_l(k'r) dr \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \\ &= \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned} \quad \text{II.27}$$

Et de fermeture

$$\int_0^\infty dk \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l |\varphi_{klm}^0\rangle \langle \varphi_{klm}^0| = 1 \quad \text{II.28}$$

Nous nous sommes intéressés jusqu'à présent au comportement asymptotique des fonctions d'onde. Etudions donc ce comportement pour les ondes sphériques libres.

Remarquons tout d'abord que

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

Et ainsi

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

Comme $\rho \rightarrow \infty$, nous nous prendrons que le premier terme et écrirons

$$j_l(\rho) \cong (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right)^{l-1} \frac{\cos \rho}{\rho^2}$$

En calculant la dérivée suivante et pour la même raison, on ne considérant que le terme correspondant à la plus petite puissance de ρ au dénominateur

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

ce qui peut encore s'écrire

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

et comme

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

On en déduit la forme asymptotique de la fonction de Bessel sphérique

$$j_l(\rho) \cong_{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) \quad \text{II.29}$$

Ce qui nous conduit à la forme asymptotique de l'onde sphérique libre

$$\varphi_{klm}^0(\vec{r}) \cong_{r \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{i\frac{l\pi}{2}} - e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{-i\frac{l\pi}{2}}}{2i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{II.30}$$

Nous pouvons considérer cette onde comme superposition de deux ondes planes ; une onde entrante $e^{-i\vec{k}\vec{r}}$ et une onde sortante $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, avec des multiples présentant entre elles les différences de phase égales à $l\pi$.

II.2.2 Les ondes partielles

Au lieu de chercher les fonctions propres correspondant à H_0 , L^2 et L_z , nous nous intéressons à celles qui sont associées aux observables H , L^2 et L_z , c'est-à-dire que nous avons introduit un potentiel supplémentaire perturbateur $V(\vec{r})$

Nous écrivons ces ondes partielles sous la forme

$$\begin{aligned} \varphi_{klm}(\vec{r}) &= R_{kl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \\ &= \frac{1}{r} U_{kl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad \text{II.31}$$

avec $U_{kl}(r)$ solution de l'équation différentielle suivante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \hbar^2 + V(r) \right] U_{kl}(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} U_{kl}(r) \quad \text{II.32}$$

Dans le cas d'une diffusion élastique.

Nous rencontrons ici le problème unidimensionnel d'une particule fictive qui entre en interaction avec un potentiel effectif

$$\frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \hbar^2 + V(r)$$

Cherchons la solution asymptotique de cette équation différentielle.
Pour r grand cette équation peut se simplifier et s'écrire

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] U_{kl}(r) = 0$$

dont la solution est

$$U_{kl}(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}$$

La condition $U_{kl}(r) = 0$ fait que les modules des coefficients A et B doivent être égaux $|A| = |B|$

Nous pouvons écrire la solution sous la forme

$$U_{kl}(r) \cong_{r \rightarrow \infty} C \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) \quad \text{II.33}$$

Cette forme nous permettra une comparaison avec la forme obtenue pour l'onde sphérique libre. Le nombre δ_l qui caractérise le décalage par rapport à l'onde libre, s'appelle le déphasage de l'onde partielle.

En regroupant les différents résultats obtenus, l'onde partielle s'écrit

$$\varphi_{klm}(\vec{r}) \cong_{r \rightarrow \infty} C \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)}{r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{II.34}$$

ou encore

$$\varphi_{klm}(\vec{r}) \cong D \frac{e^{-ikr} \cdot e^{i(\frac{l\pi}{2})} - e^{ikr} \cdot e^{-i(\frac{l\pi}{2} - 2\delta_l)}}{2ikr} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{II.35}$$

En choisissant le coefficient D de façon à obtenir une onde entrante identique à celle que nous avons dans le cas de l'onde sphérique. La comparaison de la seconde partie du numérateur, c'est-à-dire l'onde sortante, avec l'onde sphérique libre, nous montre une augmentation du déphasage égale à $2\delta_l$. Ce déphasage nous permettra de caractériser complètement la diffusion.

II.2.3 Détermination de la section efficace de diffusion

Il s'agit par comparaison des formes asymptotiques à l'infini des solutions de l'équation de diffusion.

Nous avons déjà écrit

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r}$$

Nous pouvons développer une onde plane en ondes sphériques libres, solutions toutes deux de l'équation aux valeurs propres pour l'opérateur H_0 , pour des ensembles d'observables compatibles différentes (H_0, P_x, P_y, P_z et H_0, L^2 et L_z).

Cette relation s'écrit

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(\rho) Y_l^0(\theta) \quad \text{II.36}$$

Ou encore en utilisant les polynômes de Legendre $P_l(\cos\theta)$

$$Y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{2l}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \quad \text{II.37}$$

$$e^{ikz} = \sum_l i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\theta) \quad \text{II.38}$$

La relation (II.36) peut donc s'écrire

$$\begin{aligned} \varphi_k(\vec{r}) &= \sum_l i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_l^0(\theta) + r^{-1} f(\theta) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= \sum_l i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\theta) + r^{-1} f(\theta) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

et en utilisant la relation (II.29) nous obtenons la forme asymptotique

$$\varphi_k(\vec{r}) \cong_{r \rightarrow \infty} \sum_l i^l (2l+1) \cdot \frac{1}{\vec{k} \cdot \vec{r}} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{lp}{2}) P_l(\cos\theta) + \vec{r}^{-1} f(\theta) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{II.39}$$

Cette fonction est à comparer avec la relation (II.2.4) qui décrit la même onde

$$\varphi_{klm}(\vec{r}) \cong C Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{\sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{lp}{2} + \delta l)}{\vec{r}}$$

Ce qui conduit, en utilisant la relation

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sum_l i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) \quad \text{II.40}$$

à

$$\varphi_{klm}(\vec{r}) = C \sum_l i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) \cdot \vec{r}^{-1} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{lp}{2} + \delta l) \quad \text{II.41a}$$

Ou encore

$$\varphi_{klm}(\vec{r}) = C \sum_l i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) \vec{r}^{-1} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{lp}{2} + \delta l) \quad \text{II.41b}$$

En transformant les relations (II.39) et (II.41b) et en égalant les coefficients des ondes entrantes et sortantes, nous aboutissons à la relation suivante

$$\begin{aligned} & \sum_l i^l (2l+1) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{-\frac{i l \pi}{2}} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{\frac{i l \pi}{2}}}{2ikr} P_l(\cos \theta) + \vec{r}^{-1} f(\theta) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ & = C' \sum_l i^l (2l+1) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{-\frac{i l \pi}{2}} \cdot e^{i\delta_l} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{\frac{i l \pi}{2}} \cdot e^{-i\delta_l}}{2ikr} P_l(\cos \theta) \end{aligned}$$

L'égalité entre les coefficients des termes en $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ et celle pour les termes en $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ conduit aux relations

$$2ikf(\theta) + \sum_l i^l (2l+1) e^{\frac{i l \pi}{2}} P_l(\cos \theta) = \sum_l C' i^l (2l+1) e^{-\frac{i l \pi}{2}} e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) \quad \text{II.42}$$

$$\text{et } \sum_l (2l+1) e^{\frac{i l \pi}{2}} P_l(\cos \theta) = \sum_l C' (2l+1) e^{-\frac{i l \pi}{2}} e^{-i\delta_l} P_l(\cos \theta) \quad \text{II.43}$$

Ceci est vrai pour toute valeur de θ et comme les polynômes de Legendre sont orthonormés, on déduit la relation (II.3.8)

$$C' = e^{i\delta_l}$$

et en remplaçant dans (II.3.7)

$$f(\theta) = (2ik)^{-1} \sum_l i^l (2l+1) e^{-\frac{i l \pi}{2}} P_l(\cos \theta) (e^{2i\delta_l} - 1)$$

Ou encore

$$(\theta) = (2ik)^{-1} \sum_l (2l+1) \cdot (e^{2i\delta_l} - 1) \cdot P_l(\cos \theta)$$

Relation équivalente aux relations suivantes II.44a

$$f(\theta) = (k)^{-1} \sum_l (2l+1) \cdot e^{i\delta_l} \sin \delta_l \cdot P_l(\cos \theta) \quad \text{II.44b}$$

$$f(\theta) = (k)^{-1} \sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)} \cdot e^{i\delta_l} \sin \delta_l \cdot Y_l^0(\theta) \quad \text{II.44c}$$

La section efficace différentielle de diffusion s'exprime alors à partir de l'une de ces relations, par exemple

$$\sigma(\theta) = (k)^{-1} \left| \sum_l (2l+1) \cdot e^{i\delta_l} \sin \delta_l \cdot P_l(\cos \theta) \right|^2$$

Et la section efficace totale devient

$$\sigma_{tot} = 2\pi(k)^{-2} \sum_{ll'} (2l+1) \cdot (2l'+1) e^{(i\delta_l - \delta_{l'})} \sin \delta_l \cdot \sin \delta_{l'} \int_0^\pi P_l(\cos \theta) \cdot \sin \theta \cdot d\theta$$

comme

$$\int_0^\pi P_l^m(\cos \theta) \cdot P_{l'}^m(\cos \theta) \cdot \sin \theta \cdot d\theta = \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \cdot \delta_{ll'}$$

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{(k)^{-2}} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad \text{II.45}$$

Cette relation nous permet donc de calculer la section efficace totale lorsqu'on connaît l'ensemble des déphasages δ_l , et nous comprenons pourquoi la méthode n'est intéressante que dans le cas où ces déphasages sont en petit nombre, c'est-à-dire lorsque la portée du potentiel a_0 est inférieure à $1/k$.

II.3 Fonctions et opérateurs de Green

II.3.1 Systèmes indépendants du temps

Considérons une équation différentielle

$$(T - \varepsilon)u(\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad \text{II.46}$$

Dans laquelle T représente un opérateur différentiel linéaire, ε est une constante, $f(\vec{r})$ et $u(\vec{r})$ des fonctions de $\vec{r}$. Cette équation différentielle est homogène car la fonction $u(\vec{r})$ n'apparaît pas dans le second membre.

Parallèlement l'équation

$$(T - \varepsilon)w(\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad \text{II.47}$$

est une équation différentielle homogène qui admet $w_n(\vec{r})$ pour solutions correspondant aux valeurs propres ε_n (l'indice définit tous les indices nécessaires pour repérer la fonction propre particulière).

$$(T - \varepsilon_n)w(\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad \text{II.48}$$

On admettra que ces deux équations possèdent les mêmes conditions aux limites. L'ensemble des $\{w_n(\vec{r})\}$ constitue une base, ce qui nous permet de développer les deux fonctions $u(\vec{r})$ et $f(\vec{r})$ sur celle-ci.

$$\begin{aligned} u(\vec{r}) &= \sum_n a_n \cdot w_n(\vec{r}) \\ f(\vec{r}) &= \sum_m b_m \cdot w_m(\vec{r}) \end{aligned} \quad \text{II.49}$$

Nous prenons une sommation discrète, mais dans de nombreux cas et en particulier pour les phénomènes de diffusion, il faudrait considérer une sommation continue.

Exprimons sous une autre forme l'équation (II.3.1)

$$\sum_n a_n \cdot (T - \varepsilon) w_n(\vec{r}) = \sum_m b_m \cdot w_m(\vec{r})$$

Ou encore

$$\sum_n a_n \cdot (\varepsilon_n - \varepsilon) w_n(\vec{r}) = \sum_m b_m \cdot w_m(\vec{r})$$

Après multiplication $w_n^*(\vec{r})$ et intégration sur tout le volume du système, nous sommes conduits à cause de l'orthogonalité des fonctions $w_n(\vec{r})$ à poser

$$a_n = \frac{b_n}{\varepsilon_n - \varepsilon} \quad \text{II.50}$$

b_n qui est la composante de $f(\vec{r})$ sur la base des $w_n(\vec{r})$ s'écrit

$$b_n = \int w_n(\vec{r}) \cdot w_n(\vec{r}') \cdot f(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad \text{II.51}$$

si on introduit la fonction $\vec{r}, \vec{r}'$ et ε

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \sum_n \frac{w_n(\vec{r}) \cdot w_n(\vec{r}')}{\varepsilon_n - \varepsilon} \quad \text{II.52}$$

On peut écrire la solution de l'équation différentielle inhomogène

$$u(\vec{r}) = - \int G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \cdot f(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad \text{II.53}$$

La fonction $G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon)$ est la fonction de Green du système.

Si nous choisissons $f(\vec{r}) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$, alors la solution s'écrit

$$\begin{aligned} u(\vec{r}) &= \int G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}_0) \cdot d\vec{r}' \\ &= G(\vec{r}, \vec{r}_0, \varepsilon) \end{aligned}$$

Ce qui signifie que cette fonction de Green est solution de l'équation

$$(T - \varepsilon)G(\vec{r}, \vec{r}_0, \varepsilon) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad \text{II.54}$$

Habituellement l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme

$$(T + V(\vec{r}) - \varepsilon)\varphi(\vec{r}) = 0$$

On peut la transformer en

$$(T - \varepsilon)\varphi(\vec{r}) = -V(\vec{r}) \cdot \varphi(\vec{r})$$

Qui est une équation différentielle inhomogène du même type que celle que nous avons considéré au début du paragraphe. Dans ces conditions la solution $\varphi(\vec{r})$ s'écrit aisément

$$\varphi(\vec{r}) = \int G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \cdot V(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad \text{II.55}$$

Et la fonction de Green devient alors

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \sum_n \frac{\varphi_n(\vec{r}) \cdot \varphi_n(\vec{r}')}{\varepsilon_n - \varepsilon} \quad \text{II.56}$$

On peut s'interroger sur la forme asymétrique de cette fonction. La réponse nous est donnée en se rappelant que $\varphi_n(\vec{r})$ et $\varphi_n^*(\vec{r})$ sont deux fonctions propres correspondant à la même valeur propre ε_n , et ainsi la somme dans la fonction de Green est parfaitement symétrique. Il convient donc d'inclure dans cette sommation les deux fonctions d'onde qui ne font que traduire la dégénérescence d'ordre deux, de la valeur propre

Le deuxième point concerne le comportement de la fonction de Green lorsque $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_n$; la fonction de Green possède des singularités pour ces valeurs (elles traduisent par exemple le phénomène obtenu lorsqu'un système vibrant non dissipatif est amené à une de ses fréquences de résonnance).

Plaçons nous dans le cas où l'ensemble complet orthonormé $\{\varphi_n(\vec{r})\}$ est constitué par des ondes planes $\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{ikx} \right\}$; dans ces conditions $T \equiv H_0$ décrit par des particules libres, et par un changement de variables, on peut ramener la fonction de Green unidimensionnelle à la forme suivante

$$G_0(x - x') = \frac{1}{2\pi} \int \frac{e^{ik(x-x')}}{k^2 - K^2} \cdot dk \quad \text{II.57}$$

La fonction présente donc des singularités pour les valeurs de la variable $k = \pm K$.

II.3.2 Représentation matricielle de la fonction de Green

Nous avons décrit la fonction de Green comme

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \sum_n \frac{\varphi_n(\vec{r}) \cdot \varphi_n(\vec{r}')}{\varepsilon_n - \varepsilon}$$

Elle peut s'écrire

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \sum_n \frac{\langle r | \varphi_n \rangle \cdot \langle \varphi_n | r' \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_n}$$

Considérons l'opérateur $R = \frac{1}{E - H_0 - V}$ appelé aussi résolvant, et calculons

$$\langle k | R | k \rangle = \int u_k^*(\vec{r}) \cdot \frac{1}{E - H_0 - V} \cdot u_k(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

$|k\rangle$ représentant une onde plane, vecteur propre de H_0 .

En développant les $u_k(\vec{r})$ sur la base des $\{\varphi_n(\vec{r})\}$

$$u_k(\vec{r}) = \int a_n(\vec{k}) \cdot \varphi_n(\vec{r}) dn \text{ ou } \sum_n \int a_n(\vec{k}) \cdot \varphi_n(\vec{r})$$

$$\text{avec } a_n(\vec{k}) = \int \varphi_n^*(\vec{r}) \cdot u_k(\vec{r}) d\vec{r}$$

On obtient en remplaçant

$$\begin{aligned} \langle k | R | k \rangle &= \sum_{n,m} a_m^*(\vec{k}) \cdot \varphi_m^*(\vec{r}) \cdot R = \frac{1}{E - H_0 - V} \cdot a_n(\vec{k}) \cdot \varphi_n(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \\ &= \sum_{n,m} a_m^*(\vec{k}) a_n(\vec{k}) \int \frac{\varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r})}{E - H_0 - V} d\vec{r} \end{aligned}$$

Ce qui conduit à la relation ($\varphi_m(\vec{r})$ est vecteur propre de H)

$$\int \frac{\varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r})}{E - \varepsilon_m} d\vec{r}$$

qui n'est autre, dans une représentation continue, de la fonction de Green $G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon)$.

Ainsi la fonction de Green peut être considérée, dans l'espace de Hilbert, comme la représentation matricielle d'un opérateur $\frac{1}{E - H_0 - V}$ qui est l'opérateur de Green, $G(E)$.

Il possède des pôles pour les états propres de H, et on l'écrira

$$G^\pm(E) = \frac{1}{E - H \pm is} \quad \text{pour } s \rightarrow 0$$

II.4 Application à la diffusion stationnaire

II.4.1 Introduction

Dans un problème de diffusion, le potentiel perturbateur ne s'exerce que pendant un intervalle de temps fini (pour des potentiels de portée finie par exemple), si bien que l'hamiltonien H du système correspondant aux deux particules est équivalent

(sauf pendant l'interaction) à celui de particules libres, si on choisit les bornes de l'intervalle d'observation suffisamment espacées.

Soit $\varphi_\alpha(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde pour une particule libre, solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} \varphi_\alpha(\vec{r}, t) = H_0 \varphi_\alpha(\vec{r}, t) \quad \text{II.58}$$

Lorsque le potentiel diffuseur devient effectif, on suppose que la fonction d'onde varie d'une façon continue et soit $\Psi_\alpha^-(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde correspondant à une onde sortante.

Longtemps après le phénomène de collision, la fonction d'onde est solution d'une équation de Schrödinger pour une particule libre et soit $\Psi_\alpha^+(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde entrante.

Dans le cas d'un processus de diffusion stationnaire, ces fonctions d'onde s'écrivent sous la forme habituelle

$$\varphi_\alpha(\vec{r}, t) = \varphi_\alpha(\vec{r}) e^{-i\omega_\alpha t} \quad \text{II.59}$$

$$\Psi_\alpha^\pm(\vec{r}, t) = \Psi_\alpha^\pm(\vec{r}) e^{-i\omega_\alpha t} \quad \text{II.60}$$

Et sont solutions des équations de Schrödinger stationnaire suivantes

$$(H_0 - E_\alpha) \varphi_\alpha(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{II.61}$$

$$(H - E_\alpha) \Psi_\alpha^\pm(\vec{r}) = 0 \quad \text{II.62}$$

La solution de l'équation (II.4.5) sous la forme suivante

$$\Psi_\alpha^\pm(\vec{r}) = \varphi_\alpha(\vec{r}) + \int G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E_\alpha) \cdot V(\vec{r}') \Psi_\alpha^\pm(\vec{r}') \cdot d^3r'$$

que l'on écrira symboliquement sous la forme

$$|\Psi_\alpha^\pm\rangle = |\varphi_\alpha\rangle + G_0^\pm \cdot V \cdot |\Psi_\alpha^\pm\rangle \quad \text{II.63}$$

Ce qui caractérise, selon le signe, soit entrante (+), soit une onde sortante.

Cette équation définissant les états de particules diffusées $|\Psi_\alpha^\pm\rangle$ correspond à ce que l'on appelle l'équation de Lippmann-Schwinger.

Par développement successif des kets $|\Psi_\alpha^\pm\rangle$ nous aboutissons à la forme

$$|\Psi_\alpha^\pm\rangle = |\varphi_\alpha\rangle + G_0^\pm V |\varphi_\alpha\rangle + G_0^\pm V G_0^\pm V |\varphi_\alpha\rangle + \dots \quad \text{II.64}$$

$$|\Psi_\alpha^\pm\rangle = |\varphi_\alpha\rangle + G_0^\pm V |\varphi_\alpha\rangle \quad \text{II.65}$$

En introduisant la fonction de Green effective qui décrit la propagation à travers tout ce milieu

$$\begin{aligned} G^\pm &= G_0^\pm + G_0^\pm V G_0^\pm + G_0^\pm V G_0^\pm V G_0^\pm + \dots \\ &= G_0^\pm + G_0^\pm V G^\pm \end{aligned} \quad \text{II.66a}$$

$$= G_0^\pm + G^\pm V G_0^\pm \quad \text{II.66b}$$

ou encore

$$G^\pm = \frac{G_0^\pm}{1 - V G_0^\pm} = \frac{1}{E - H_0 - V \pm is} \quad \text{II.67}$$

Cet opérateur correspond à l'opérateur de Green du milieu dans lequel se déplace la particule diffusée.

On peut utiliser ces différentes formes pour expliciter la fonction d'onde de l'état diffusé ; prenons le développement correspondant à la relation

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha^\pm(\vec{r}) &= \varphi_\alpha(\vec{r}) + \int G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E_\alpha) V(\vec{r}') \varphi_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &+ \iint G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E_\alpha) V(\vec{r}') G_0^\pm(\vec{r}', \vec{r}'', E_\alpha) V(\vec{r}'') \varphi_\alpha(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' + \dots \end{aligned}$$

II.4.2 Les opérateurs d'onde, la matrice de transition

Reprenons l'équation de Lippmann-Schwinger

$$|\Psi_\alpha^\pm\rangle = (\mathbf{1} + \mathbf{G}^\pm \cdot \mathbf{V}) \cdot |\varphi_\alpha\rangle \quad \text{II.68}$$

que nous posons égales à $\Omega^\pm |\varphi_\alpha\rangle$, définissant par là un opérateur de Möller ou opérateur d'onde. Ces opérateurs possèdent la propriété de transformer l'ensemble des ondes non perturbées, en ondes diffusées.

On peut admettre que l'ensemble des $\{|\Psi_\alpha^\pm\rangle\}$ forme un système complet, alors que les états de diffusion $|\varphi_\alpha^\pm\rangle$ peuvent ne pas remplir l'espace associé.

Si par exemple H admet des états liés, c'est états ne peuvent pas être représentés par des paquets d'onde se développant dans le temps à partir de paquets d'onde libres pour des instants éloignés.

Si nous supposons pourtant ces états liés normalisables, la relation de fermeture nous permet d'écrire

$$\sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}^{\pm}\rangle \langle \psi_{\alpha}^{\pm}| + \sum_l |\psi_l\rangle \langle \psi_l| = 1 \quad \text{II.69}$$

Si nous revenons à l'équation (IV.2.1) l'opérateur d'onde es défini par

$$|\psi_{\alpha}^{\pm}\rangle = \Omega^{\pm} |\varphi_{\alpha}\rangle \quad \text{II.70}$$

$$\text{Soit} \quad \Omega^{\pm} = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}^{\pm}\rangle \langle \varphi_{\alpha}| \quad \text{II.71}$$

Ces différentes relations nous amènent au résultat suivant

$$(\Omega^{\pm})^* \cdot (\Omega^{\pm}) = \sum_{\alpha, \beta} \langle \varphi_{\alpha} | \langle \psi_{\alpha}^{\pm} | \psi_{\beta}^{\pm} \rangle \langle \varphi_{\beta} | = \sum_{\alpha} |\varphi_{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\alpha}| = 1 \quad \text{II.72}$$

Lorsque le spectre de H admet des états liés, nous voyons donc que les opérateurs $\Omega^{\pm}$ Ne sont pas unitaire. Ils ne sont qu'isométriques, car pour tout état de diffusion

$$\|\Omega^{\pm} |\psi_{\alpha}^{\pm}\rangle\|^2 = \langle \psi_{\alpha}^{\pm} | \psi_{\alpha}^{\pm} \rangle = 1 \quad \text{II.73}$$

Remplaçons dans l'équation de Schrödinger (IV.2.5), $|\psi_{\alpha}^{\pm}\rangle$ par sa valeur et comparons avec l'équation de Schrödinger pour la particule libre ; il vient

$$H\Omega^{\pm} = \Omega^{\pm}H_0 \quad \text{II.74}$$

Cette relation nous permet de retrouver le résultat précédent ; il faudrait en effet pour que les opérateurs $\Omega^{\pm}$ soient unitaires, que les spectres de H et H_0 soient de même nature, si le spectre de H contient des états liés, ceci ne peut plus être vrai. Cette relation implique seulement que chaque valeur propre de H_0 est aussi valeur propre de H , mais pas nécessairement le contraire.

Le sous espace formé à partir des états liés éventuels de H est en dehors du champ d'action des opérateurs d'onde qui ne peuvent donc pas posséder un inverse dans l'espace complet.

Dans la première partie de l'exposé nous avons introduit la notion d'amplitude de diffusion et ceci par une étude de la forme asymptotique de l'équation de la diffusion pour une onde sortante

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{-ik^t r'} \cdot U(\vec{r}') \cdot \varphi_k(\vec{r}')$$

Ce que nous écrivons en utilisant le formalisme introduit dans ce chapitre

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' e^{\pm i \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}'} \cdot U(\vec{r}') \cdot \psi_\alpha^\pm(\vec{r}')$$

Comme

$$e^{\pm i \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}'} \equiv \langle \varphi_\beta^\pm | r' \rangle$$

$$\psi_\alpha^\pm(\vec{r}') \equiv \langle r' | \psi_\alpha^\pm \rangle$$

On en déduit que

$$f_{k\beta}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \langle \varphi_\beta^\pm | r' \rangle U(\vec{r}') \cdot \langle r' | \psi_\alpha^\pm \rangle$$

$$= -\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2} \langle \varphi_\beta^\pm | V | \psi_\alpha^\pm \rangle$$

que l'on pose égale à

$$= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \varphi_\beta^\pm | T | \varphi_\alpha^\pm \rangle \quad \text{II.75}$$

Définissant ainsi un opérateur de transition T par

$$\langle \varphi_\beta^\pm | V | \psi_\alpha^\pm \rangle = \langle \varphi_\beta^\pm | T^\pm | \varphi_\alpha^\pm \rangle \quad \text{II.76}$$

Et en introduisant la définition de l'opérateur d'onde

$$\langle \varphi_\beta^\pm | V \Omega^\pm | \varphi_\alpha^\pm \rangle = \langle \varphi_\beta^\pm | T^\pm | \varphi_\alpha^\pm \rangle \quad \text{II.77}$$

$$T^\pm = V \Omega^\pm$$

L'opérateur de transition apparait comme un opérateur qui donne l'amplitude de diffusion exacte lorsqu'on prend comme éléments de matrice, les éléments formés à partir des états de particules libres $\langle \varphi_\beta |$ et $\langle \varphi_\alpha |$.

II.4.3 Validité de l'approximation de Born

Nous avons écrit l'amplitude de diffusion sous la forme

$$f(k_\omega, k_\beta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \varphi_\beta | T | \varphi_\alpha \rangle$$

Or dans l'approximation de Born, on ne prend que le premier terme du développement de Born de l'onde diffusée, c'est-à-dire que l'expression

$$f(k_\omega, k_\beta) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \varphi_\beta | V | \psi_\alpha^+ \rangle$$

Est considérée comme étant sensiblement égale à

$$-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\langle\varphi_\beta|V|\varphi_\alpha\rangle$$

Il faut donc que l'onde diffusée soit proche de l'onde libre $|\varphi_{i\alpha}\rangle$. Etudions cette éventualité à l'aide de l'équation de Lippmann-Schwinger

$$\Psi_\alpha^\pm(\vec{r}) = \varphi_\alpha(\vec{r}) + \int G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E_\alpha) \cdot V(\vec{r}') \cdot \varphi_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}'$$

Pour que l'approximation soit valable il faut que le module de l'onde libre soit grand en comparaison de celui correspondant à l'intégrale. Comme les ondes libres sont des ondes planes, $|e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}}|=1$, il faut donc que le module de l'intégrale soit inférieur à l'unité.

Nous pouvons en faire une estimation, en nous plaçant en un point où la perturbation est la plus importante ($\vec{r} = 0$)

$$J(0) \approx \int G_0^+(0, \vec{r}', E_\alpha) \cdot V(\vec{r}') \cdot \varphi_\alpha(\vec{r}') d\vec{r}' \int G_0^+(0, \vec{r}, E) \cdot V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$\text{Comme } G_0^+(0, \vec{r}, E) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$$

$$\begin{aligned} J(0) &\approx \frac{\mu}{\hbar} \int r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot \int_0^\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cos\theta \cdot V(r) \cdot d(\cos\theta) \\ &\approx -\frac{i\mu}{\hbar^2 k} \int V(r) \cdot (e^{2i\vec{k}\cdot\vec{r}} - 1) \cdot dr \end{aligned}$$

Choisissons un potentiel avec effet d'écran

$$V(r) = -Ze^2 \frac{e^{-r/a}}{r}$$

Caractérisé par l'interaction d'un ion de charge Ze avec un électron par exemple, interaction de type coulombien pour de faibles distances par rapport à la portée du potentiel. Au-delà de cette distance, le potentiel tend très rapidement vers zéro. Nous obtenons après remplacement

$$J(0) \approx -\frac{i\mu}{\hbar^2 k} Ze^2 \int_0^\infty (e^{2i\vec{k}\cdot\vec{r}} - 1) \cdot e^{-\frac{r}{a}} \cdot \frac{1}{r} \cdot dr$$

et en faisant un changement de variable $\rho = kr$, nous arrivons à

$$\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 k} \int_0^\infty \sin\rho \cdot e^{i\rho} \cdot e^{-\rho/ka} \cdot \frac{1}{\rho} d\rho$$

Quantité qui doit être inférieure à l'unité

➤ **Cas des basses énergies $ka \ll 1$**

L'intégrale peut être majorée en considérant les approximations suivantes

$$\frac{\sin \rho}{\rho} \rightarrow 1 \quad \text{et} \quad \frac{\sin \rho}{\rho} \cdot e^{i\rho} \rightarrow C^{te}$$

$$\int e^{-\rho/ka} d\rho = -ka \cdot [e^{-\rho/ka}]_0^\infty = ka$$

Soit

$$\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 k} \cdot ka \ll 1$$

La statistique de Fermi-Dirac donne dans le cas où on considère des atomes

$$\text{par trop lourds, une valeur de } a \sim \frac{h^2}{\mu e^2 Z^{1/3}}$$

ce qui conduit après remplacement à

$$Z^{2/3} \ll 1$$

Inégalité qui ne peut jamais être satisfaite.

L'approximation de Born ne peut donc pas être appliquée à la diffusion des électrons lents par les atomes.

➤ **Cas des hautes énergies $ka \gg 1$**

La fonction $\sin \rho \cdot e^{i\rho}$ présente alors des fluctuations rapides et pratiquement l'intégrale est équivalente à

$$\int_0^\infty \frac{1}{\rho} \cdot d\rho \rightarrow [\text{Log } \rho]_1^{ka} \sim \text{Log } ka$$

soit

$$\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 k} \cdot \text{Log } ka \ll 1$$

$$\frac{2Ze^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\text{Log } ka}{v} \ll 1$$

Pour des vitesses v suffisamment élevées, il semblerait que l'inégalité soit satisfaite et par conséquent l'approximation de Born devrait convenir pour les hautes énergies.

“ Une seule partie de la physique occupe la vie de plusieurs hommes
et les laisse souvent mourir dans l'incertitude.”

(François-Marie AROUET, dit Voltaire, 1694-1778)

Chapitre III

Les Méthodes d'Approximations

Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger ne peuvent être trouvées que dans le cas très précis ; oscillateur harmonique ou atome d'hydrogène par exemple. Le plus souvent on est obligé d'avoir recours à des techniques permettant une approche plus au moins complète et fidèle de la réalité du système.

On peut distinguer en gros quatre techniques différentes qui s'adressent à des cas de figures assez bien définis :

- ✓ La théorie des perturbations
- ✓ La théorie variationnelle
- ✓ La théorie des graphes
- ✓ Les méthodes numériques

Dans la méthode des perturbations, le terme d'interaction supplémentaire est supposé suffisamment petit pour qu'un développement en puissances d'un paramètre mesurant l'ampleur de la perturbation puisse être fait, le terme prépondérant étant la solution connue, en l'absence de toute perturbation.

Lorsque la perturbation devient importante, ce procédé est inadapté et la méthode variationnelle plus appropriée. En général, comme on cherche à déterminer l'énergie d'un système, c'est essentiellement cette grandeur qui est approchée à l'aide de cette technique.

La Théorie des Perturbations Stationnaires

Il n'existe que peu de problèmes physiques pour lesquels on puisse trouver pour le modèle envisagé, une solution mathématique simple. Dans la plupart des cas une solution approchée doit être cherchée. La théorie des perturbations constitue une de ces approximations, sujette bien entendu à certaines restrictions que nous mentionnerons. L'idée générale de la méthode c'est de dégager les effets principaux qui rendent compte globalement du comportement du système, et ensuite de détailler certaines quantités qui découlent d'effets secondaires moins importants.

III.1 Perturbation d'un niveau dégénéré

Nous voulons déterminer la variation d'énergie pour un niveau non dégénéré, lorsqu'on applique une faible perturbation au système. Supposons que nous puissions écrire l'hamiltonien de ce système sous forme

$$H = H_0 + W \quad \text{III. 1}$$

Les états propres et les valeurs propres de l'hamiltonien H_0 , que nous appellerons hamiltonien non perturbé, sont connus

$$H_0|\varphi_n^0\rangle = E_n^0|\varphi_n^0\rangle \quad \text{III. 2}$$

Si les éléments matriciels de W sont petits par rapport à ceux de H_0 , W est alors ce que l'on appelle une perturbation.

Si on suppose que le passage du problème que l'on sait résoudre au problème considéré se déroule d'une manière graduelle, on traduira analytiquement cette particularité en supposant que la perturbation est une fonction continue d'un paramètre λ

$$\mathbf{W} = \lambda \widetilde{\mathbf{W}} \text{ avec } \lambda \ll 1 \quad \text{III.3}$$

Les éléments de matrice de $\mathbf{W}$ deviennent maintenant comparables à ceux de H_0 . Alors

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda \widetilde{\mathbf{W}} \quad \text{III.4}$$

Et l'état $|\Psi(\lambda)\rangle$ correspondant à la valeur propre $E(\lambda)$ obéit à l'équation

$$H(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle \quad \text{III.5}$$

Nous admettrons que $E(\lambda)$ et $|\Psi(\lambda)\rangle$ peuvent être développés selon la puissance de λ .

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= E_0 + \lambda E_1 + \dots + \lambda^q E_q + \dots \\ |\Psi(\lambda)\rangle &= |0\rangle + \lambda |1\rangle + \dots + \lambda^q |q\rangle + \dots \end{aligned} \quad \text{III.6}$$

Cette méthode d'approximation suppose donc une convergence rapide des séries, de façon à ce que seul un calcul au premier ou au second ordre puisse conduire à des résultats satisfaisants.

En remplaçant dans l'équation (III.1.5) nous obtenons

$$(H_0 + \lambda \widetilde{\mathbf{W}}) \sum_q \lambda^q |q\rangle = \sum_s \lambda^s E_s \sum_q \lambda^q |q\rangle$$

On égale ensuite les termes correspondants aux puissances successives de λ .

✓ terme à l'ordre zéro

$$H_0|0\rangle = E_0|\varphi_n^0\rangle$$

✓ terme à l'ordre un

$$(H_0 - E_0)|1\rangle + (\tilde{W} - E_1)|0\rangle = 0$$

✓ terme à l'ordre deux

$$(H_0 - E_0)|2\rangle + (\tilde{W} - E_1)|1\rangle - E_2|0\rangle = 0$$

✓ terme à l'ordre q

$$(H_0 - E_0)|q\rangle + (\tilde{W} - E_1)|q-1\rangle - E_2|q-2\rangle \dots - E_q|0\rangle = 0$$

L'équation à l'ordre zéro est l'équation aux valeurs propres pour l'hamiltonien non perturbé H_0 ; on peut alors identifier E_0 avec E_n et $|0\rangle$ avec $|\varphi_n^0\rangle$.

III.1.1 Calcul de la correction au premier ordre

Projetons l'équation à l'ordre un sur le vecteur $|\varphi_n^0\rangle$

$$\langle\varphi_n^0|H_0 - E_0|1\rangle + \langle\varphi_n^0|\tilde{W} - E_1|0\rangle = 0$$

ce qui conduit à

$$E_1 = \langle\varphi_n^0|\tilde{W}|\varphi_n^0\rangle \quad \text{III.7}$$

si les vecteurs $|\varphi_n^0\rangle$ est normé.

Au premier ordre la contribution à l'énergie que nous venons de calculer, permet d'écrire pour $E_n(\lambda)$

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle\varphi_n^0|\tilde{W}|\varphi_n^0\rangle + \xi(\lambda^2) \quad \text{III.8}$$

Pour déterminer la contribution au vecteur propre au premier ordre, on projette l'équation au premier ordre sur tous les vecteurs propres $|\varphi_p^i\rangle$ correspondant à H_0 , autres que le vecteur $|\varphi_n^0\rangle$.

L'indice i indique une dégénérescence possible de certains états propres de H_0 , seul l'état E_0 est supposé non dégénéré.

$$\begin{aligned} \langle\varphi_p^i|H_0 - E_n^0|1\rangle + \langle\varphi_p^i|\tilde{W} - E_1|\varphi_n^0\rangle &= 0 \\ (E_p^0 - E_n^0)\langle\varphi_p^i|1\rangle + \langle\varphi_p^i|\tilde{W}|\varphi_n^0\rangle - E_1\langle\varphi_p^i|\varphi_n^0\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Et ainsi

$$\langle\varphi_p^i|1\rangle = \frac{1}{E_n^0 - E_p^0} \langle\varphi_p^i|\tilde{W}|\varphi_n^0\rangle \quad \text{III.9}$$

III.1.2 Calcul de la correction au deuxième ordre

Toujours selon le même processus on projette l'équation au deuxième ordre sur le vecteur $|\varphi_n^0\rangle$

$$\langle \varphi_n^0 | H_0 - E_n^0 | 2 \rangle + \langle \varphi_n^0 | \tilde{W} - E_1 | 1 \rangle + E_n \langle \varphi_n^i | \varphi_n^0 \rangle = 0$$

soit $E_2 = \langle \varphi_n^0 | \tilde{W} | 1 \rangle$

$$E_2 = \sum_{\substack{p \neq n \\ i}} \frac{|\langle \varphi_p^i | \tilde{W} | \varphi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}$$

et

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \varphi_n^0 | \tilde{W} | \varphi_n^0 \rangle + \sum_{\substack{p \neq n \\ i}} \frac{|\langle \varphi_p^i | \tilde{W} | \varphi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + \xi(\lambda^3) \quad \text{III.10}$$

Pour déterminer la correction au vecteur propre, on projette comme précédemment sur tous les vecteurs propres de H_0 autre que $|\varphi_n^0\rangle$, l'équation au 2^{ème} ordre

$$(E_q^0 - E_n^0) \langle \varphi_q^j | 2 \rangle + \langle \varphi_q^j | \tilde{W} | 1 \rangle - E_1 \langle \varphi_q^j | 1 \rangle = 0$$

$$|2\rangle = \sum_j \sum_{\substack{p \neq n \\ i}} \frac{1}{E_n^0 - E_q^0} \left\{ \frac{\langle \varphi_p^i | \tilde{W} | \varphi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \langle \varphi_q^j | \tilde{W} | \varphi_p^i \rangle - \frac{\langle \varphi_q^j | \varphi_p^i \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \langle \varphi_p^i | \tilde{W} | \varphi_n^0 \rangle \langle \varphi_n^0 | \tilde{W} | \varphi_n^0 \rangle \right\}$$

III.1.3 Perturbation d'un niveau dégénéré

Nous supposons que le niveau E_n^0 est maintenant g_n fois dégénéré en l'absence de perturbation. Le vecteur $|\varphi_n^0\rangle$ est un vecteur appartenant au sous-espace ξ_n^0 correspondant à E_n^0 . La méthode précédente ne peut plus être appliquée car elle fait correspondre un seul niveau au niveau initial non perturbé. Dans le cas d'un niveau dégénéré, l'application de la perturbation peut amener la levée partielle ou complète de cette dégénérescence.

➤ Détermination des niveaux E_n^j

Nous nous limiterons à l'étude de la variation d'énergie. Reprenons l'équation au premier ordre que l'on projette sur les vecteurs $|\varphi_n^i\rangle$ de l'espace ξ_n^0 .

$$\langle \varphi_n^i | H_0 - E_0 | 1 \rangle + \langle \varphi_n^i | \tilde{W} - E_1 | 0 \rangle = 0$$

Ce qui conduit à

$$\langle \varphi_n^i | \tilde{W} | 0 \rangle = E_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

Et en introduisant la relation de fermeture

$$\sum_{p,j} \langle \varphi_n^i | W | \varphi_p^j \rangle \langle \varphi_p^j | 0 \rangle = \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

Pour que cette relation soit vérifiée il faut que $|\varphi_p^j\rangle$ appartienne à l'espace ξ_n^0 , ce qui nous permet d'écrire

$$\sum_{j=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle \langle \varphi_n^j | 0 \rangle = E_1 \langle \varphi_n^i | 0 \rangle$$

$$\sum_j (E_1 \delta_{ij} - W_{ij}) \langle \varphi_n^j | 0 \rangle = 0 \quad \text{III.11}$$

Les solutions non nulles de ce système d'équations ont alors obtenues à partir du déterminant

$$\|E_1 \delta_{ij} - W_{ij}\| = 0 \quad \text{III.12}$$

qui possède g_n lignes et g_n colonnes.

Comme W est hermitique, les valeurs obtenues au cours de la diagonalisation sont réelles. Le niveau dégénéré va alors se scinder sous niveaux de la forme

$$E_n^j(\lambda) = E_n^0 + \lambda E_1^j$$

Si on obtient g_n valeurs différentes pour les E_1^j , on dit alors que la perturbation a complètement levé la dégénérescence.

Si toutes les racines sont identiques, le niveau E_n^0 , g_n fois dégénéré est remplacé par un autre niveau encore dégénéré g_n fois.

Si le nombre de racines distinctes est compris entre g_n et 1, on a alors levé partiellement la dégénérescence.

III.2 La Théorie des Variations

III.2.1 Calcul de l'énergie de l'état fondamental

Considérons un système dont l'hamiltonien H est indépendant du temps.

Nous supposons pour simplifier que le spectre de H est discret et non dégénéré, et nous écrirons l'équation aux valeurs propres

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad n=0,1,2,\dots \quad \text{III.13}$$

Il arrive que quelquefois cette équation ne puisse pas être résolue d'une manière satisfaisante, même par la méthode des perturbations qui peut devenir très lourde à manipuler.

La valeur moyenne de l'opérateur H prise pour un état $|\Psi\rangle$ est égale à

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{III.14}$$

Appelons E_0 la plus petite des valeurs propres de l'hamiltonien H , c'est-à-dire celle qui correspond à l'état fondamental

Développons $|\Psi\rangle$ sur la base des états propres de H et remplaçons

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n$$

et comme E_0 correspond à l'état fondamental

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} \geq E_0 \quad \text{III.15}$$

Donc quelle que soit la fonction $|\Psi\rangle$, que nous appellerons fonction d'essai, nous aurons toujours une limite inférieure qui est égale dans le meilleur des cas à la valeur de l'énergie du système dans son état fondamental.

Le principe de la méthode est donc de choisir une fonction d'essai dépendant de un ou plusieurs paramètres que l'on ajuste de façon à ce que l'énergie obtenue soit minimale.

III.2.2 Choix d'un état comme combinaison linéaire de plusieurs autres états

L'état $|\Psi\rangle$ peut être pris sous forme générale

$$|\Psi\rangle = \lambda_1 |\mathbf{x}_1\rangle + \lambda_2 |\mathbf{x}_2\rangle + \lambda_3 |\mathbf{x}_3\rangle + \dots + \lambda_n |\mathbf{x}_n\rangle \quad \text{III.16}$$

En minimisant l'équation (III.2.1) nous obtiendrons un système d'équation qui nous permettra de déterminer les paramètres λ_i .

En remplaçant $|\Psi\rangle$ par sa valeur dans (III.2.1) nous obtenons

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j H_{ij}}{\sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j R_{ij}} \quad \text{III.17}$$

$$\text{avec } H_{ij} = \langle \mathbf{x}_i | H | \mathbf{x}_j \rangle \quad \text{et} \quad R_{ij} = \langle \mathbf{x}_i | \mathbf{x}_j \rangle \quad \text{III.18}$$

$\langle H \rangle$ doit être stationnaire pour toute variation des paramètres λ_i , ce que nous traduirons par

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda_i} = 0 \quad \text{avec} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

ou encore

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda_i} \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j R_{ij} + 2 \langle H \rangle \sum_i \lambda_j R_{ik} &= 2 \sum_i \lambda_i H_{ik} \\ \sum_i \lambda_i \{H_{ik} - \langle H \rangle R_{ik}\} &= 0 \end{aligned} \quad \text{III.19}$$

On obtient ainsi un système de n équations à n inconnues sont les λ_i ; ce système n'admet de racines non nulles que si le déterminant

$$\|H_{ik} - \langle H \rangle R_{ik}\| \text{ est nul}$$

Les plus petites des racines (elles sont toutes réelles) correspondent à l'énergie la plus proche de l'état fondamental pour ce système.

Les fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ sont prises quelquefois comme des orbitales atomiques qui tiennent compte des symétries du problème.

III.3 Perturbation dépendant du temps

III.3.1 Formulation générale

Soit un hamiltonien H_0 de valeurs propres E_n et de vecteurs propres correspondant $|\varphi_n\rangle$. On supposera les valeurs propres de H_0 discrètes et non dégénérées, ces solutions étant connues. A l'instant t on applique au système une perturbation, l'hamiltonien devient alors

$$H(t) = H_0 + W(t) \quad \text{III.20}$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit

$$[H_0 + W(t)] \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{III.21}$$

Si $\varphi_n(\vec{r}, t)$ est la solution stationnaire de l'équation de Schrödinger non perturbée

$$\begin{aligned} H_0 \varphi_n(\vec{r}, t) &= i\hbar \frac{d}{dt} \varphi_n(\vec{r}, t) \\ \varphi_n(\vec{r}, t) &= \varphi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad \text{III.22}$$

Nous pouvons décomposer $\Psi(\vec{r}, t)$ sur cette base

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) \varphi_n(\vec{r}, t) \quad \text{III.23}$$

Et en remplaçant dans l'équation (III.21)

$$\sum_n C_n(t) [H_0 + W(t)] \varphi_n(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n C_n(t) \varphi_n(\vec{r}, t)$$

$$\sum_n C_n(t) \left[H_0 + i\hbar \frac{d}{dt} \right] \varphi_n(\vec{r}, t) + \sum_n C_n(t) W(t) \varphi_n(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n C_n(t)$$

Soit

$$\sum_n C_n(t) W(t) \varphi_n(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n C_n(t) \varphi_n(\vec{r}, t) \quad \text{III.24}$$

En multipliant (III.3.5) par $\varphi_m^*(\vec{r}, t)$ et en intégrant sur tout le système, on obtient

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) = \sum_n C_n(t) \cdot W_{mn}(t) \cdot \exp(i W_{mn} t) \quad \text{III.25}$$

avec

$$W_{mn}(t) = \int_{\Omega} \varphi_m^*(\vec{r}) \cdot W(\vec{r}, t) \cdot \varphi_n(\vec{r}) d\vec{r}$$

Les fonctions $\varphi_n(\vec{r})$ formant un système orthonormé.

Les coefficients $C_m(t)$ sont donc déterminés à partir d'un système d'équations différentielles linéaires. Ces résultats parfaitement rigoureux ne peuvent pas être utilisés tels quels puisqu'ils deviennent très compliqués lorsqu'on cherche une solution mathématique. On est donc amenés à essayer de trouver des approximations.

III.3.2 Solutions approchées

Ecrivons que W est une perturbation en introduisant comme dans le cas des perturbations indépendantes du temps, un paramètre $\lambda \ll 1$ tel que

$$W = \lambda \widetilde{W}$$

Et développons les coefficients $C_m(t)$ selon les puissances de λ

$$C_m(t) = C_m^0(t) + \lambda C_m^1(t) + \dots + \lambda^q C_m^1(t) + \dots \quad \text{III.26}$$

on remplacera les coefficients $C_n(t)$ dans (III.3.6) par cette série et on égalera les coefficients des puissances successives de λ dans deux membres.

Ainsi pour

$$q=0 \quad i\hbar \frac{d}{dt} C_m^0(t) = 0 \quad \text{III.27}$$

$$q \neq 0 \quad i\hbar \frac{d}{dt} C_m^q(t) = \sum_k e^{i W_{mk} t} \cdot W_{mk}(t) \cdot c_k^{(q-1)}(t) \quad \text{III.28}$$

On voit donc qu'on peut ainsi déterminer de proche en proche les différents coefficients de la série pour n'importe quel ordre de perturbation.

L'équation (III.3.2) montre que les coefficients C_m^0 sont indépendants du temps ; ils peuvent être déterminés par les conditions initiales. Nous supposons que ce système se trouvait initialement dans un état propre de H_0 , donc parfaitement défini

$\varphi_i(\vec{r})$, avant que la perturbation ne soit appliquée. Nous écrirons donc

$$C_n^0 = \delta_{ni}$$

Au premier ordre nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_m^1(t) &= \sum_k e^{i\omega_{mk}t} \widetilde{W_{mk}} \delta_{ni} \\ &= e^{i\omega_{mi}t} \widetilde{W_{mi}}(t) \end{aligned}$$

et en intégrant

$$C_m^1(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mi}t'} \widetilde{W_{mi}}(t') \cdot dt' \quad \text{III.29}$$

Supposons que la perturbation s'annule à l'instant t , cet instant pouvant éventuellement tendre vers l'infini.

Lorsque la perturbation cesse, les états possibles du système sont encore ceux correspondant à l'hamiltonien non perturbé H_0 , mais il y a eu des modifications au sein du système dont l'état se trouve confondu avec un des états propres de H_0 .

Nous pouvons encore supposer que l'on veuille étudier les transitions possibles au cours du processus de perturbation. Avant et après la perturbation les coefficients du développement $C_m(t)$ ne sont plus les mêmes, et la probabilité de trouver le système dans l'état $\varphi_f(\vec{r})$, c'est-à-dire d'introduire une transition entre l'état $\varphi_i(\vec{r})$ et l'état $\varphi_f(\vec{r})$ est donné par

$$\varphi_{if}(\vec{r}) = C_f(t) C_f^*(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \widetilde{W_{fi}}(t') \cdot dt' \right| \quad \text{III.30}$$

III.3.3 Cas d'une perturbation sinusoïdale

Si nous supposons que la variation dans le temps de la perturbation ne provient que d'un terme multiplicateur de forme sinusoïdale

$$W(t) = W \cdot \cos wt \quad w \rightarrow \mathcal{C}^{te}$$

$$\tilde{W}_{mi}(t) = \tilde{W}_{mi} \cdot \cos wt = \frac{\tilde{W}_{mi}}{2} (e^{iwt} + e^{-iwt})$$

et en remplaçant dans l'équation (III.3.4)

$$C_m^1(t) = \frac{\tilde{W}_{mi}}{2i\hbar} \int_0^t [e^{i(w_{mi}+w)t'} + e^{i(w_{mi}-w)t'}] dt'$$

et en intégrant

$$C_m^1(t) = \frac{\tilde{W}_{mi}}{2i\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(w_{mi}+w)t}}{w_{mi} + w} + \frac{1 - e^{i(w_{mi}-w)t}}{w_{mi} - w} \right] \quad \text{III.31}$$

La probabilité de transition devient

$$\varphi_{if}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(w_{mi}+w)t}}{w_{mi} + w} + \frac{1 - e^{i(w_{mi}-w)t}}{w_{mi} - w} \right|^2 \quad \text{III.32}$$

Les composantes $C_m(t)$ sont des fonctions fluctuantes du temps. Nous remarquons aussi lorsque $w \rightarrow w_{mi}$, un phénomène de résonance apparaît.

BIBLIOGRAPHIE

C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F.Lalôe - Mécanique Quantique Tomes I et II (Herman).

E U Condom, Shortley- The Theory of Atomic Spectra (Cambridge University Press).

P. M. Morse, H. Feshbach- Method of theorectical Physics Tomes I et II (Mac Graw Hill).

L. I. Schhiff- Quantum Mechanics- 3rd Edition (Mac Graw Hill).