

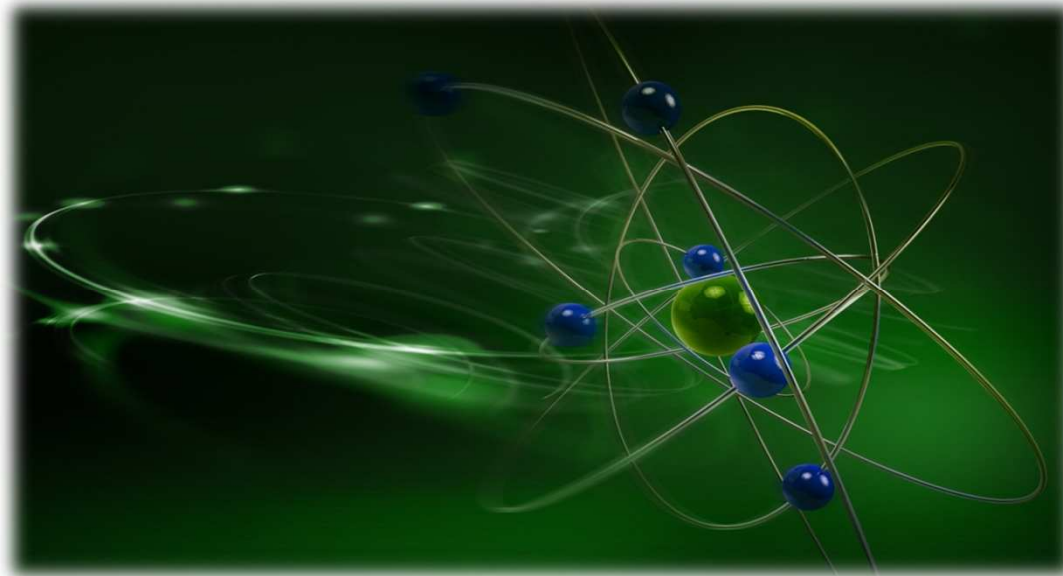


République Algérienne Démocratique et Populaire
Université Ahmed ZABANA, Relizane
Institut des Sciences exactes & des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Physique



Mécanique quantique

note de cours pour Master



Préparé et Présenté par
Dr. Mostefa DJERMOUNI

- 2021/2022 -

Programme d'enseignement

- Chapitre I : Introduction & Historique
- Chapitre II : L'équation de Schrödinger
- Chapitre III : Le moment cinétique quantique
- Chapitre IV : L'atome d'Hydrogène
- Chapitre V : Les particules identiques
- Chapitre VI : Les approximations

Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction : où peut-on trouver la physique quantique ?

- ☐ Le Laser (CD, Blu-ray, imprimante, souris, ...)
- ☐ L'horloge de votre téléphone
- ☐ Le GPS
- ☐ La couleur de la flamme d'une gazinière
- ☐ Les feux-d'artifice
- ☐ Les lumières LED
- ☐ La phosphorescence
- ☐ La cellule photovoltaïque
- ☐ Le verre, et la transparence
- ☐ Le téléporteur de Star Trek

Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction : Prix Nobel !

Plus de 80% des prix Nobel de physique sur la physique quantique, depuis les fondateurs : Planck, Einstein, Bohr, Dirac, Pauli, Schrödinger, Born, Heisenberg, Feynman... etc. jusqu'à le dernier prix sur le laser.

Introduction II : quelques repères historiques

1687 : Newton $\Rightarrow$ nature corpusculaire de la lumière.

1800 : Thomas Young démontre la nature ondulatoire de la lumière.

1860 : Kirchhoff montre que la matière est capable d'émettre et d'absorber la lumière.

1860 : Maxwell postule l'existence des ondes électromagnétiques.

1885 : Travaux de Balmer sur les raies spectrales.

Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction II : quelques repères historiques (suite)

1899-1902 : Lenard formule les lois empiriques de l'effet photoélectrique (aussi Rutherford et J.J. Thomson).

1903 : J.J. Thomson élabore son modèle de la structure de l'atome.

1905 : Einstein introduit le concept de photon qui permet d'expliquer les règles auxquelles obéit l'effet photoélectrique.

1885-1908 : Mise en place d'un ensemble de résultats empiriques concernant la distribution des raies spectrales.

1911 : Rutherford introduit le modèle planétaire de l'atome

1912 : Max von Laue : diffraction des rayons X.

1913 : Bohr séjourne chez Rutherford à Manchester. Il postule alors l'existence d'états d'énergie stationnaires dans lesquels l'électron ne rayonne pas et postule que le rayonnement a lieu lors des changements de niveaux.

Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Origine de la mécanique quantique

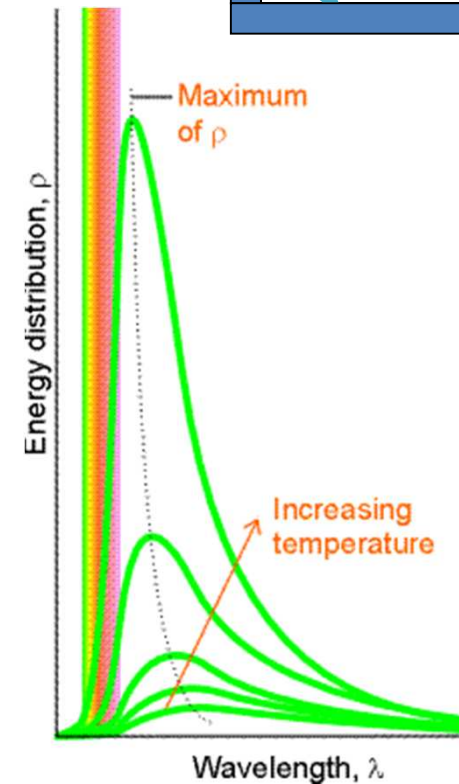
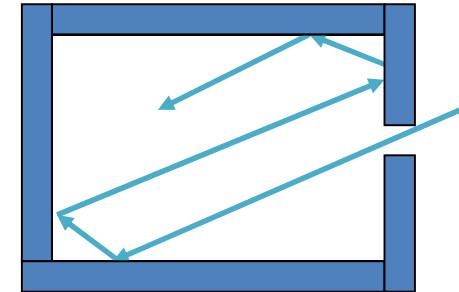
1. Rayonnement du corps noir

Tout corps chauffé émet des ondes électromagnétiques

Corps noir : substance qui absorbe tout le rayonnement qu'elle reçoit sans en réémettre à son tour

Observations expérimentales :

- Énergie émise = $\sigma \cdot T^4$ (Stefan-Boltzmann law)
- Existence d'un max. ($\lambda_{max} \propto 1/T$) filament rouge au blanc
- Chute de l'énergie émise pour faible λ



L'existence du maxima λ_{max} est inexplicable par la physique classique

Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Origine de la mécanique quantique

- Pourquoi lorsqu'on chauffe un objet, celui-ci émet-il de la lumière ?
- Pourquoi la couleur de la lumière émise change-t-elle avec la température ?
- Pourquoi y a-t-il toujours un maximum de la longueur d'onde ?

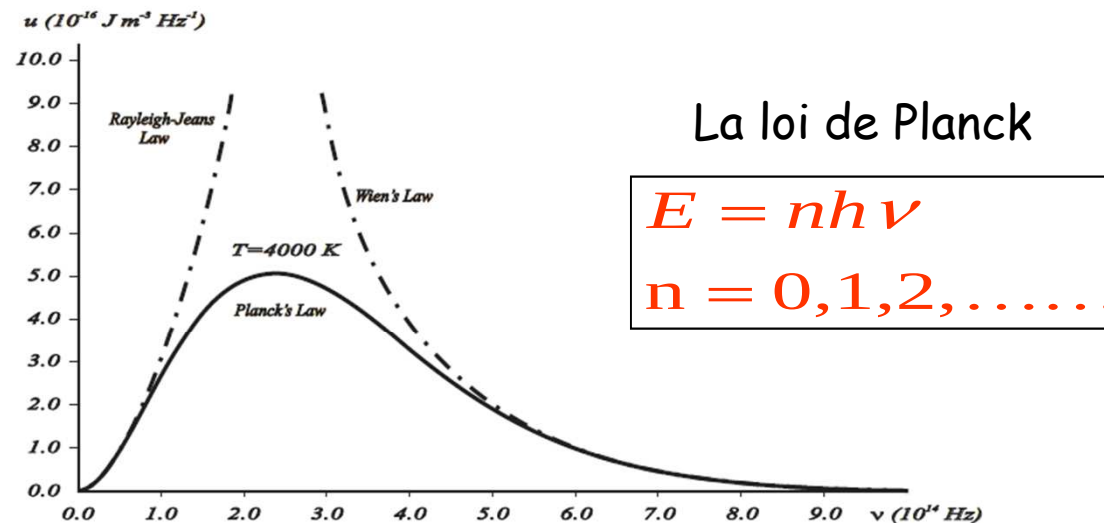
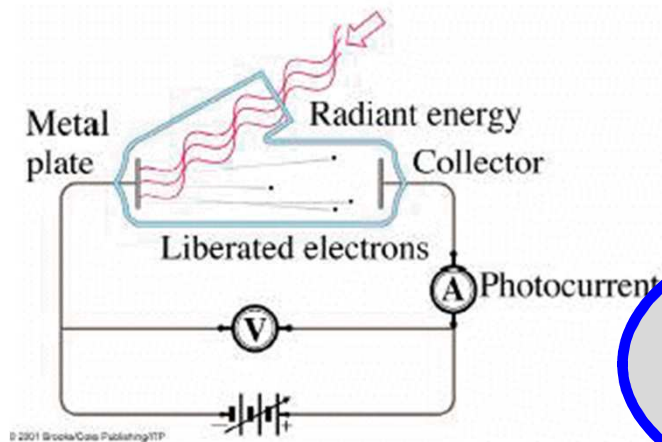


Figure 1.2 Comparison of various spectral densities: while the Planck and experimental distributions match perfectly (solid curve), the Rayleigh-Jeans and the Wien distributions (dotted curves) agree only partially with the experimental distribution.

Chapitre I : Introduction & Historique

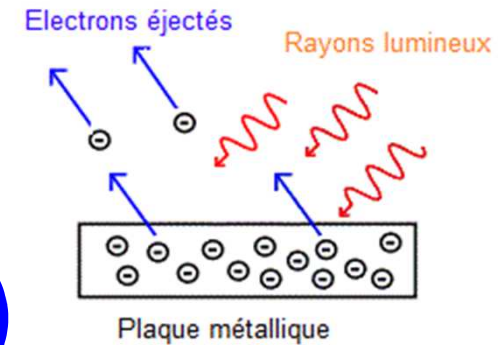
Introduction III : Dualité onde - corpuscule

2. Effet photo-électrique (1905)

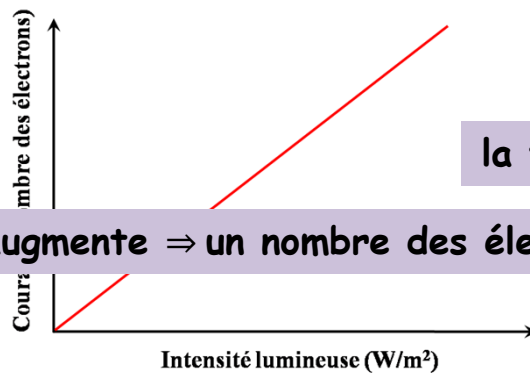


Postulat d'Einstein

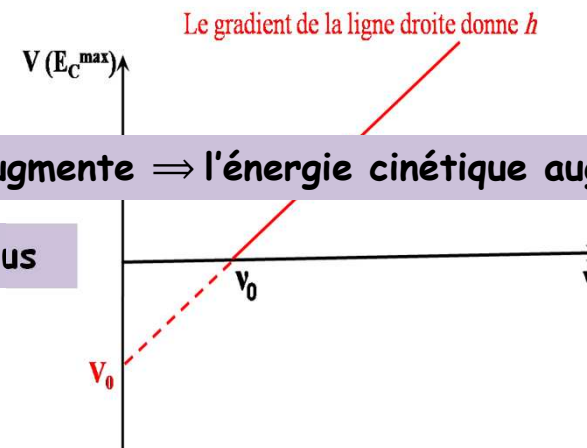
$$E = \underbrace{nh\nu}_{\text{photon}} = nhc/\lambda$$



L'intensité augmente $\Rightarrow$ un nombre des électrons émis plus



la fréquence ν augmente $\Rightarrow$ l'énergie cinétique augmente.



Chapitre I : Introduction & Historique

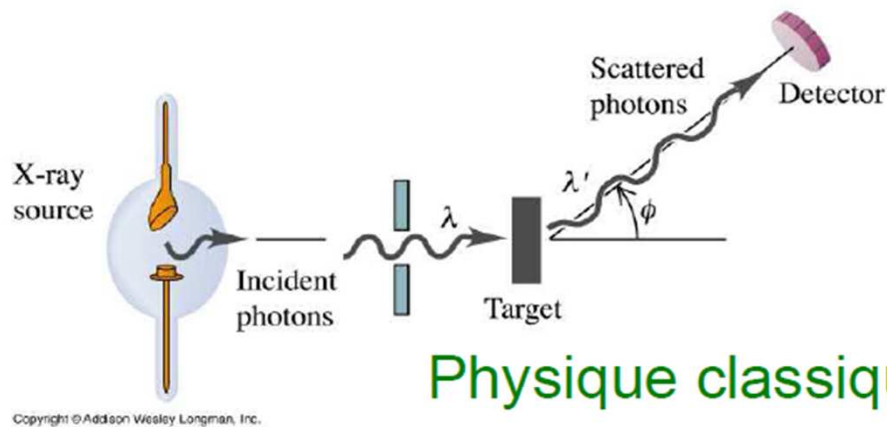
Introduction III : Dualité onde - corpuscule

3. Effet Compton (1922)

En 1922, Compton étudie la diffusion des EM (rayons X) par la matière

Observation expérimentale :

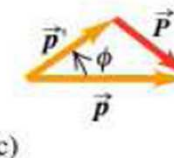
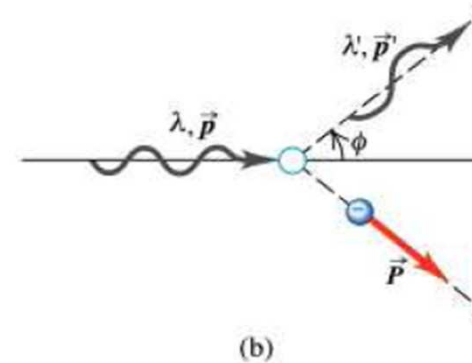
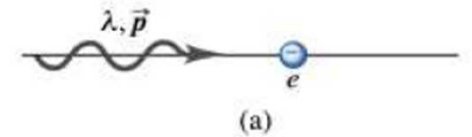
L'onde réfléchi est de fréquence différente, de longueur différente (λ') que l'onde incidente (λ), $\lambda' > \lambda$



Physique classique : $\lambda' = \lambda$!

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \phi)$$

Contrairement à l'effet photo-électrique, seulement une partie de l'onde EM est communiquée à l'e⁻



Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Dualité onde - corpuscule

4. Onde de matière de L. De Broglie (1924)

Longueur d'onde d'une particule libre

- Soit une particule de masse m , d'énergie totale relativiste E et de quantité de mvt relativiste p
- Particule décrit une trajectoire rectiligne à la vitesse v
- Naturel de l'associer à une **onde plane** :

$$\psi(\vec{r}, t) = A.e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)}$$

Par analogie avec les photons :

Fréquence – Energie $E = h.f = \hbar.\omega$

Quantité de mvt – longueur d'onde $\vec{p} = \hbar.\vec{k} ; \left| \vec{p} \right| = \frac{h}{\lambda}$

Relier E et p , ainsi que f et λ ?

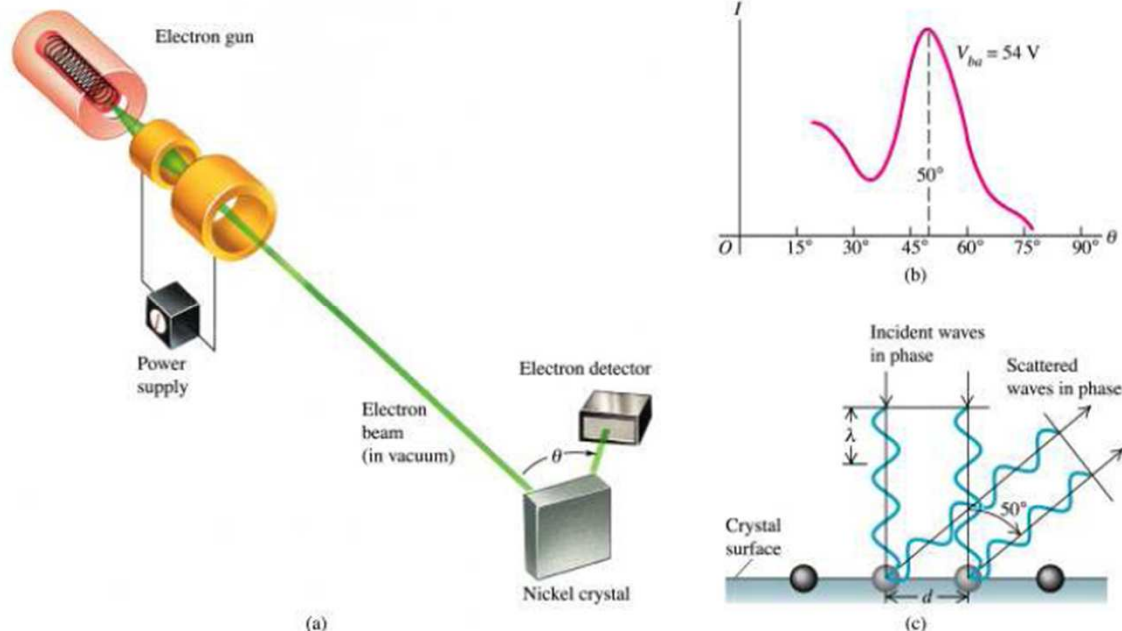
$$k = 2\pi/\lambda$$

Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Dualité onde - corpuscule

4. Onde de matière de L. De Broglie (1924)

Experiences de Davisson-Germer (1927)



$$d \cdot \sin \theta = \lambda$$

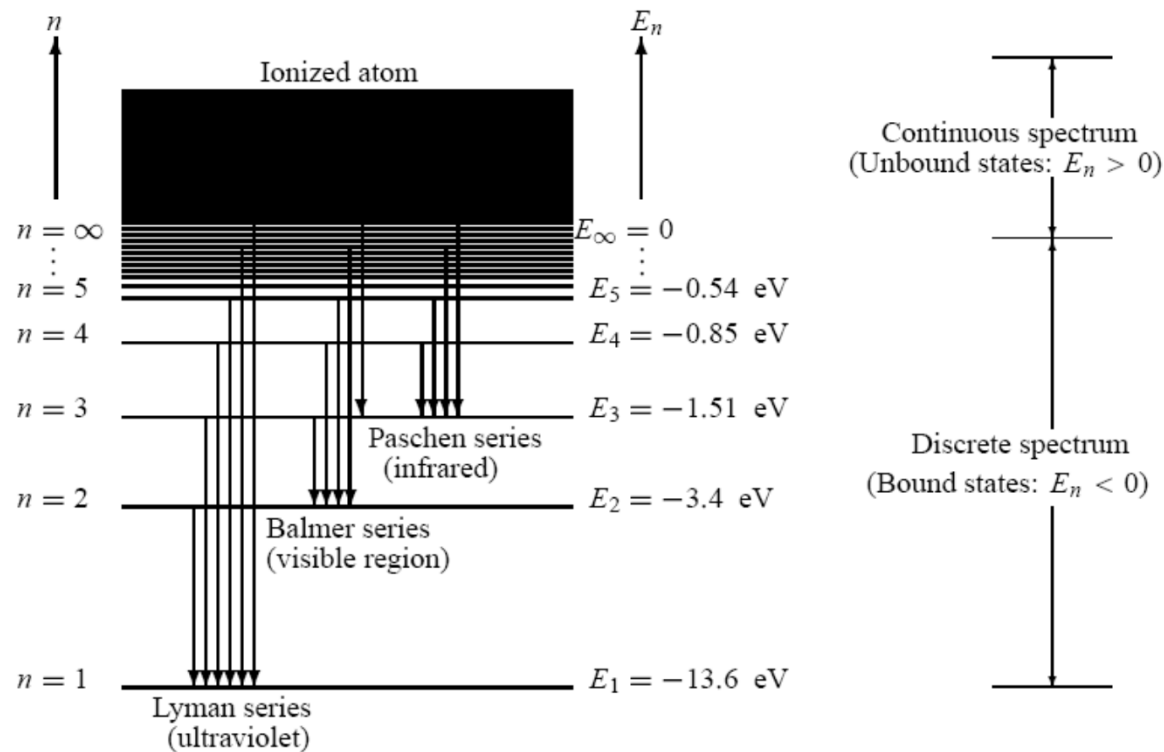
Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Dualité onde - corpuscule

5. Transition atomique et spectroscopie

Model de Bohr de l'atome d'Hydrogène (1913):

$$L = n\hbar$$



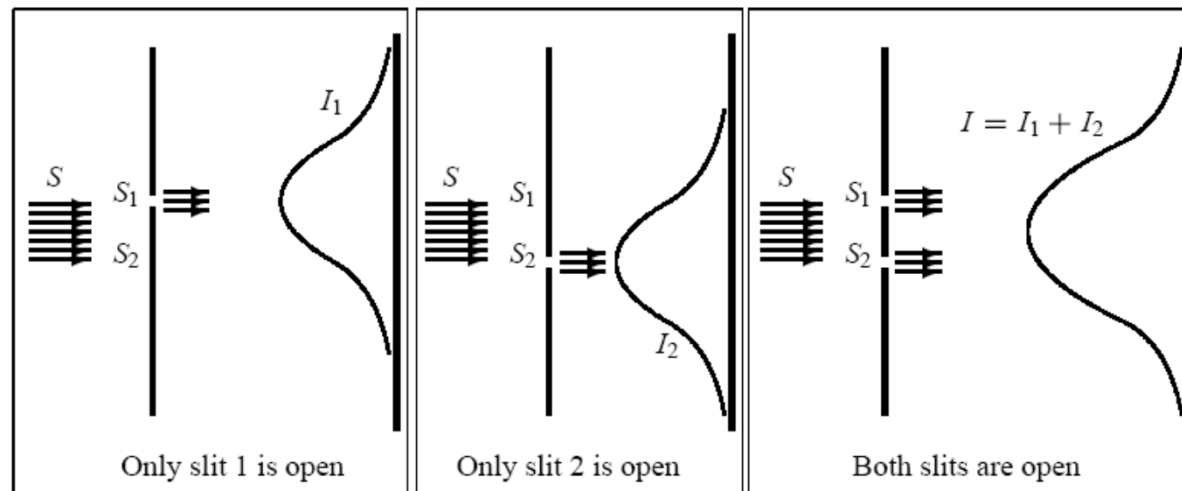
Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Dualité onde - corpuscule

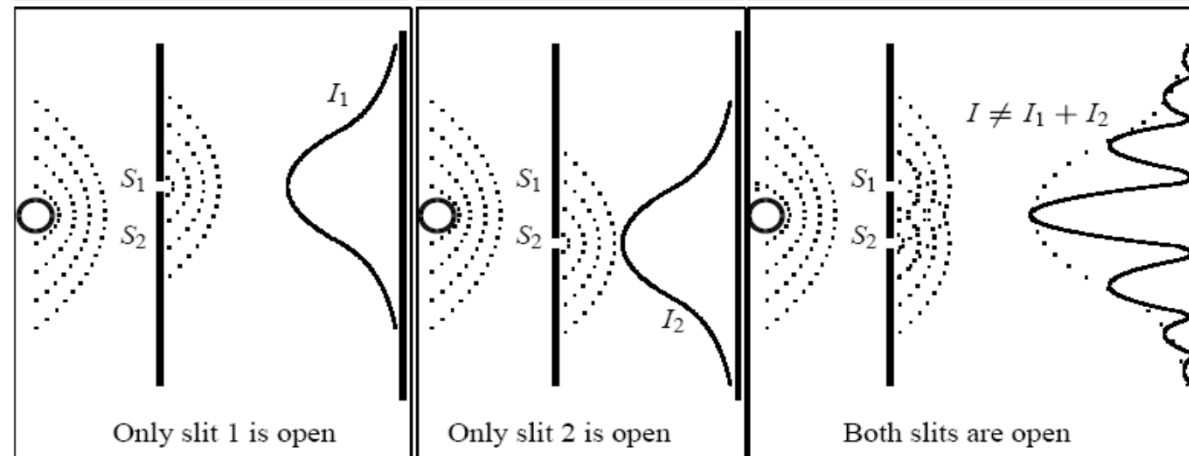
6. Expérience de deux fentes de Young (1924)

Considération classique:

Source de Billes



Source d'ondes



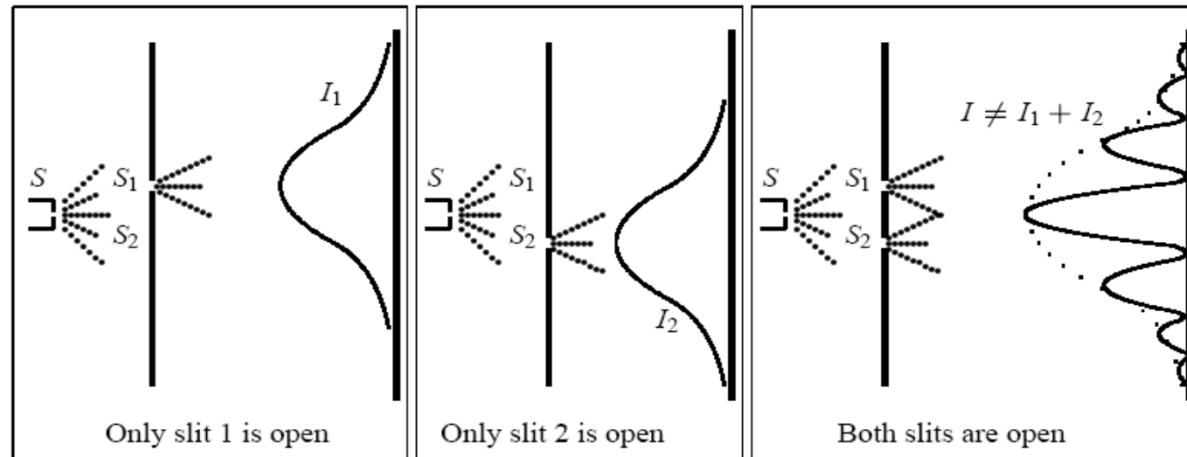
Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Dualité onde - corpuscule

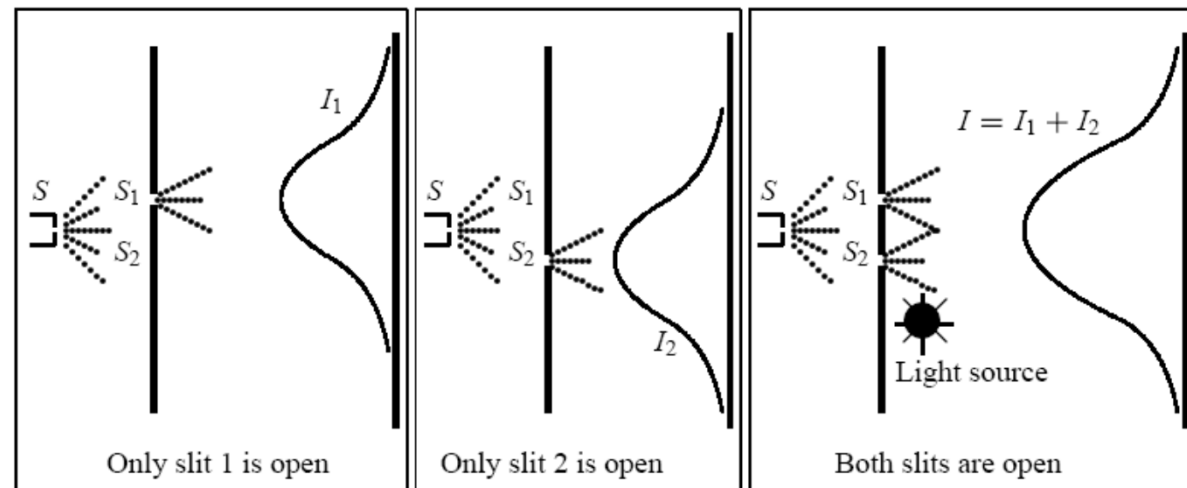
6. Expérience de deux fentes de Young (1924)

Considération quantique:

Source de d'électrons



Source de d'électrons
avec un détecteur



Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction III : Dualité onde - corpuscule

Questions :

- Comment ça se fait, un objet microscopique présent à la fois un comportement corpusculaire et ondulatoire ?
- Est-ce que les deux contextes (onde-corpuscule) sont séparables ?

Réponses :

- La mécanique quantique donne un cadre propre des deux aspects pour le traitement de la matière : la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$.
- Les aspects ondulatoires et corpusculaires de la matière et la lumière sont séparables dans la physique classique, par contre, sont mutuelle dans la physique quantique.
- La dualité onde-corpuscule de l'électron sera détruite dès qu'on observe la particule, il se présente comme une graine de matière.
- Si on mesure les propriétés corpusculaires d'un système quantique, ça va détruire les propriétés ondulatoire et vice-versa. Jamais les deux à la fois.

Chapitre I : Introduction & Historique

Introduction IV : Postulats de la MQ

Postulat 1: L'état de système

- $|\psi(\vec{r}, t)\rangle$ donne tous les informations nécessaires sur le système.
- La **superposition** des vecteurs d'état sont aussi un vecteur d'état.

Postulat 2: Opérateurs & Observables

- A chaque grandeur physiquement mesurable **A**, appelée **observable** ou variable dynamique, correspond un **opérateur** hermitien linéaire $\hat{A}$ dont les vecteurs propres forment une base **complète**.

Postulat 3: Mesures et valeurs propres des opérateurs

- La mesure d'un observable **A** peut être représentée par l'action de **A** sur un vecteur d'état $|\psi(\vec{r}, t)\rangle$. Le seul résultat possible d'une telle mesure est l'une des valeurs propres a_n . $\hat{A}|\psi(t)\rangle = a_n|\psi_n\rangle$,

Postulat 4: Résultat probabiliste des mesures

- Les mesures affect le résultat (la solution : ECOG).

Postulat 5: évolution temporelle d'un système

- L'équation de Schrödinger : $i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi(t)\rangle$,

Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 1D:

- Potentiels carrés
- Oscillateur harmonique

Problèmes à 3D:

- Potentiels carrés (coord cartésiennes, coord sphérique)
- Oscillateur harmonique (coord cartésiennes, coord sphérique)

Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 1D:

- Introduction

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

Propriétés du mouvement d'une particule à une dimension :

- ✓ Particule libre
- ✓ Marche de potentiel
- ✓ Barrière de potentiel
- ✓ Puits de potentiel

Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 1D:

- Particule libre

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right) \psi(x) = 0,$$

$$\text{avec } k^2 = 2mE/\hbar^2,$$

La solution :

$$\psi_k(x) = A_+ e^{ikx} + A_- e^{-ikx},$$

La probabilité :

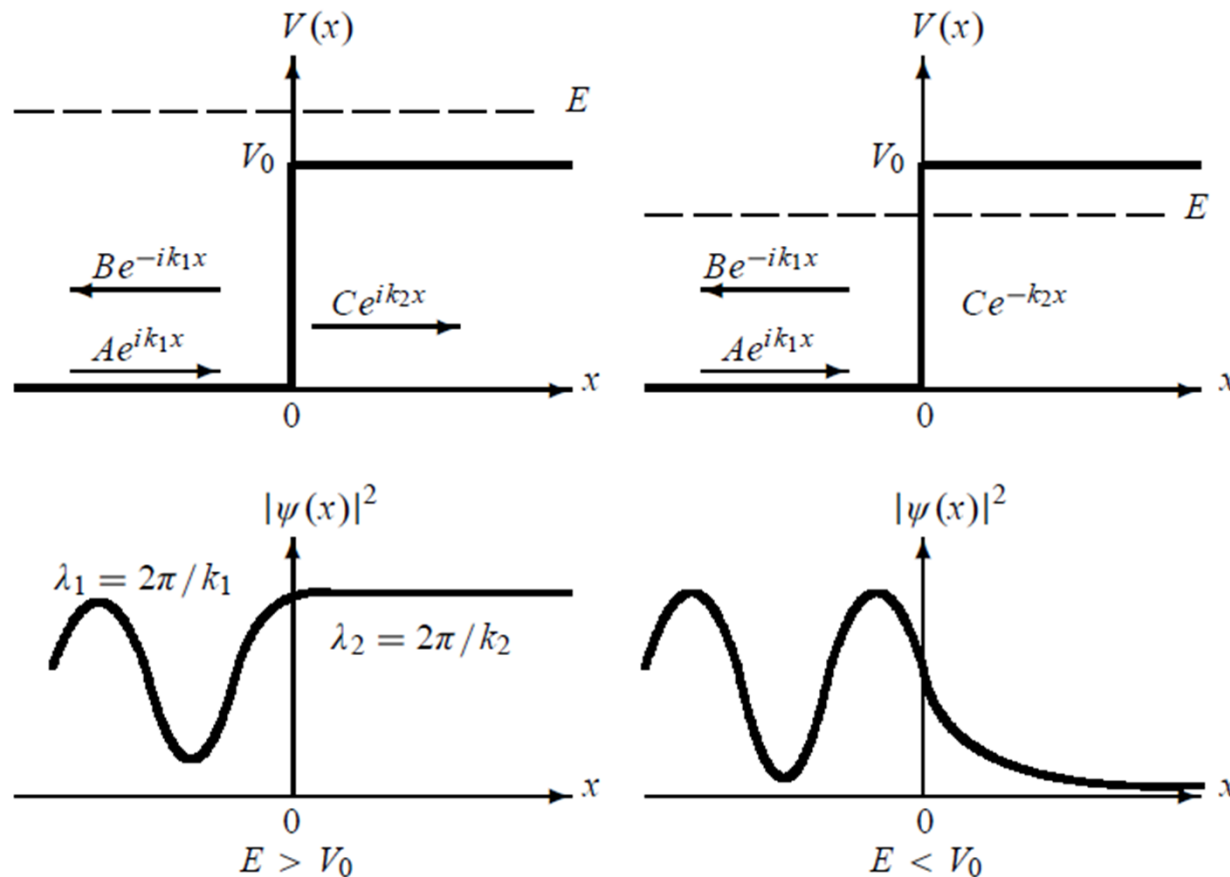
$$P_{\pm}(x, t) = |\Psi_{\pm}(x, t)|^2 = |A_{\pm}|^2$$

Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Marche de potentiel

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ V_0, & x \geq 0. \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} \psi_1(x) &= Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} & (x < 0), \\ \psi_2(x) &= Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x} & (x \geq 0), \end{aligned}$$

$$k_1^2 = 2mE/\hbar^2 \text{ and } k_2^2 = 2m(E - V_0)/\hbar^2.$$



Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Marche de potentiel

Les coefficients de réflexion et de transmission :

$$R = \left| \frac{\text{reflected current density}}{\text{incident current density}} \right| = \left| \frac{J_{\text{reflected}}}{J_{\text{incident}}} \right|, \quad T = \left| \frac{J_{\text{transmitted}}}{J_{\text{incident}}} \right|;$$

$$J_{\text{incident}} = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi_i(x) \frac{d\psi_i^*(x)}{dx} - \psi_i^*(x) \frac{d\psi_i(x)}{dx} \right) = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2.$$

$$J_{\text{reflected}} = -\frac{\hbar k_1}{m} |B|^2, \quad J_{\text{transmitted}} = \frac{\hbar k_2}{m} |C|^2.$$

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad T = \frac{k_2}{k_1} \frac{|C|^2}{|A|^2}.$$

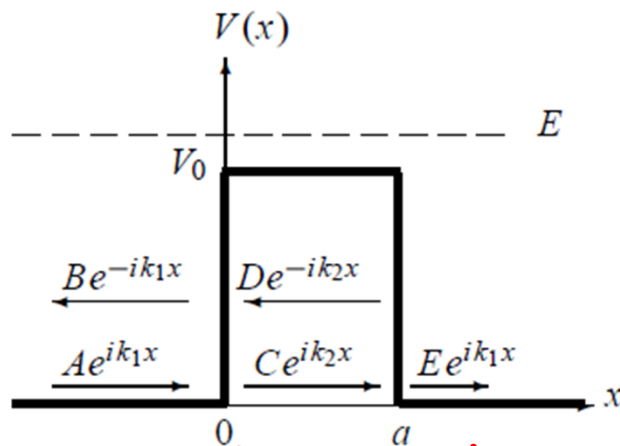
Cas particuliers

- $E \gg V_0, \Rightarrow R \approx 0, \quad T \approx 1.$
- $E \ll V_0, \Rightarrow R \approx 1, \quad T \approx 0.$

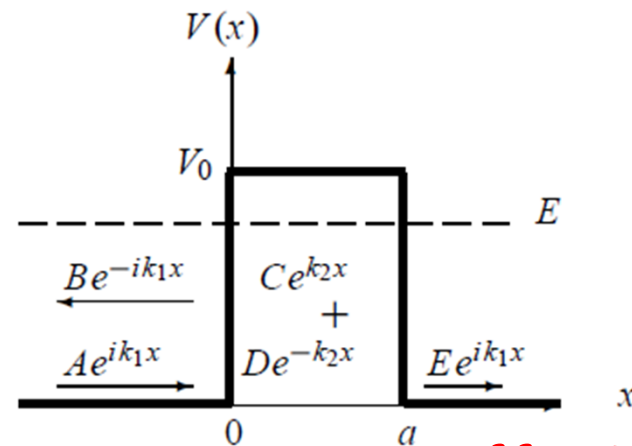
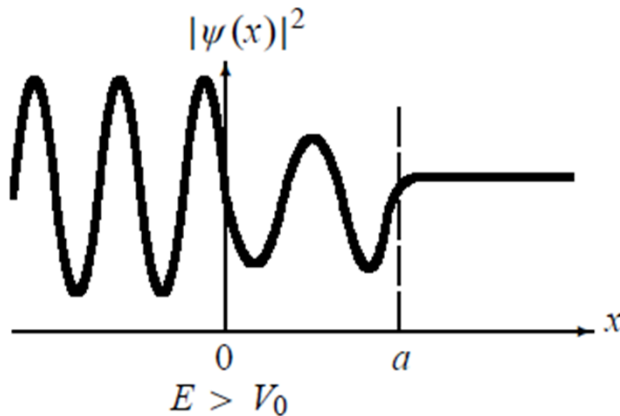
Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Barrière de potentiel

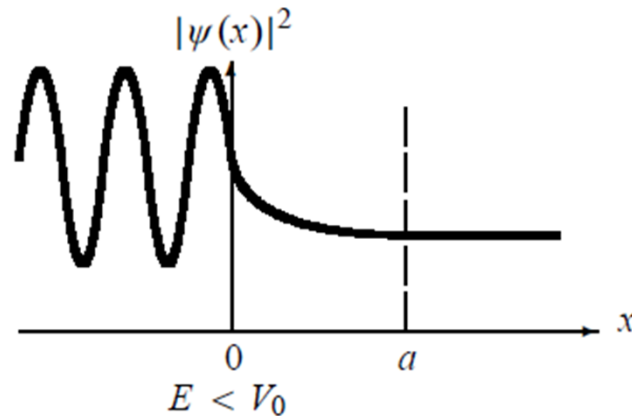
$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ V_0, & 0 \leq x \leq a, \\ 0, & x > a. \end{cases} \quad \text{avec} \quad \psi(x) = \begin{cases} \psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}, & x \leq 0, \\ \psi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x}, & 0 < x < a, \\ \psi_3(x) = Ee^{ik_1x}, & x \geq a, \end{cases}$$



effet Ramsauer-Townsend



effet Tunnel



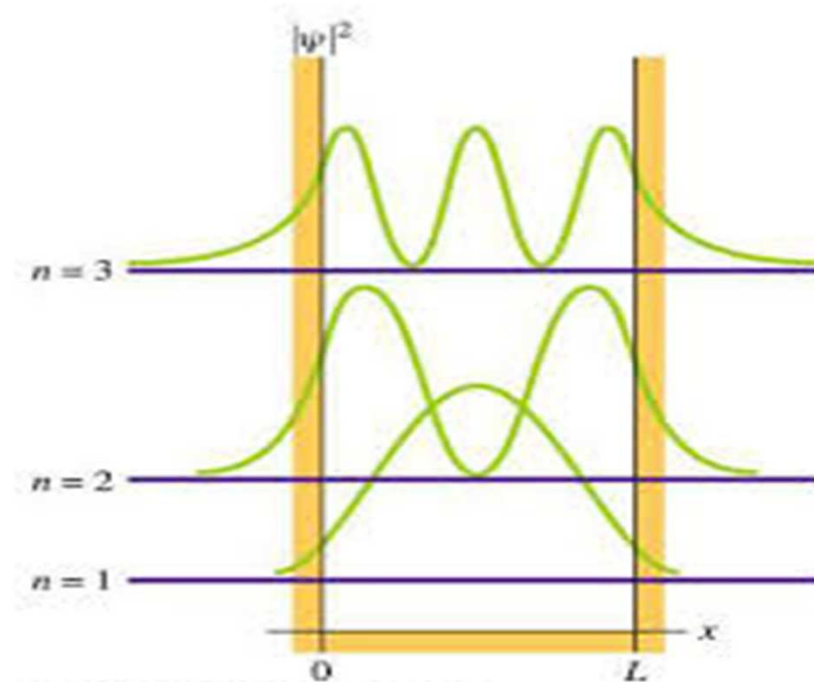
Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Puits de potentiel infini

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & x < 0, \\ 0, & 0 \leq x \leq a, \\ +\infty, & x > a. \end{cases} \quad \text{avec}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

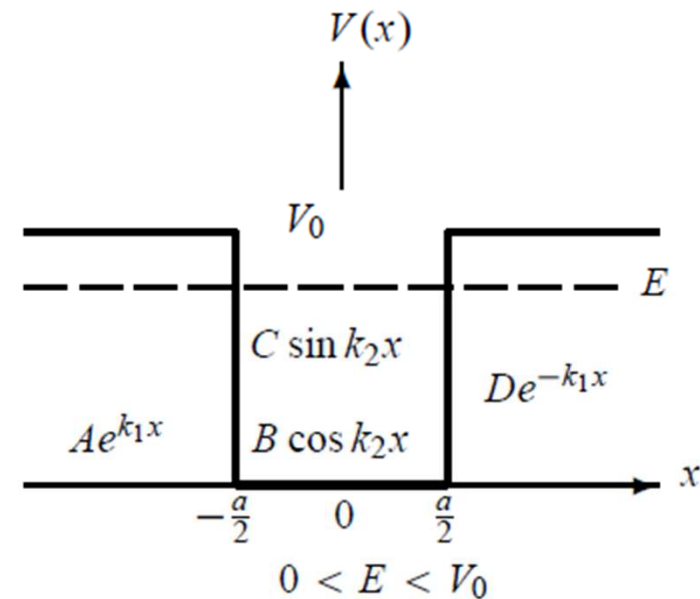
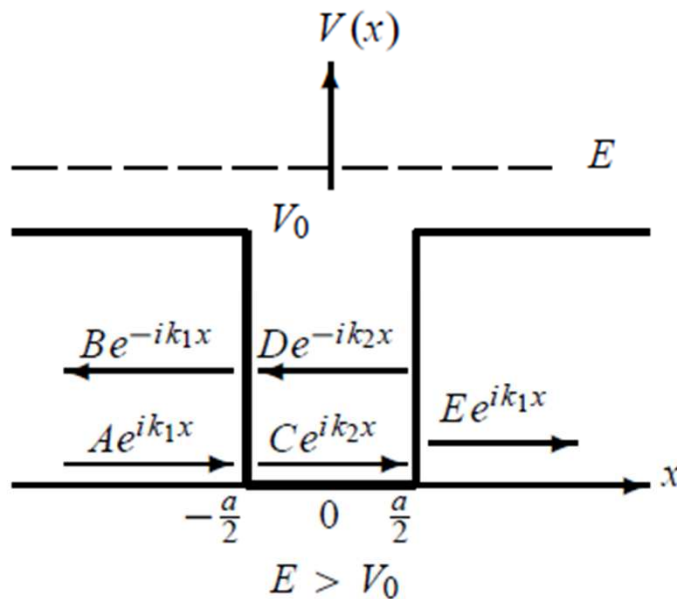
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$



Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Puits de potentiel fini

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & x < -a/2, \\ 0, & -a/2 \leq x \leq a/2, \\ V_0, & x > a/2. \end{cases}$$



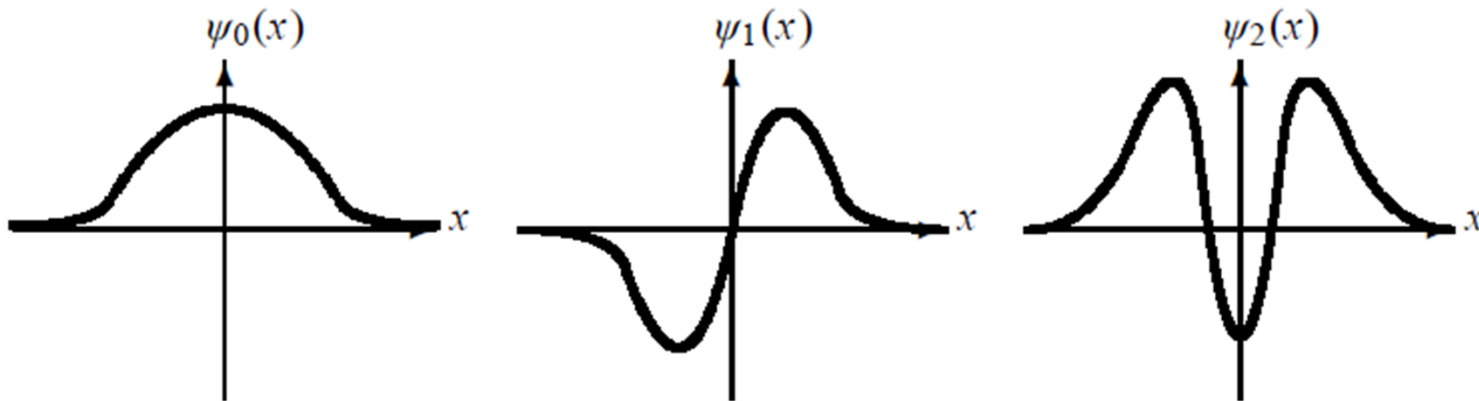
Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Oscillateur harmonique

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{X}^2. \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x),$$

L'énergie propre : $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots).$

L'état propre : $\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n! x_0}} e^{-x^2/2x_0^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right),$



Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 3D:

- Coordonnées cartésiennes: séparation des variables

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \Psi(x, y, z, t) + \hat{V}(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t},$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-iEt/\hbar},$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(x, y, z) + \hat{V}(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z),$$

Eq. de Sch. à 3D $\Rightarrow$ 3 éqs. de Sch. à 1D

- o Séparation du potentiel : $V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$,
- o Séparation de l'Hamiltonien : $[\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$,
- o Séparation de la fonction d'onde : $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$.
- o Séparation de l'énergie : $E_x + E_y + E_z = E$.

Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 3D:

- **Particule libre** $V_x = 0$, $V_y = 0$, and $V_z = 0$.

L'équation (1D) : $\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -k_x^2 X(x),$

La solution (1D) : $X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_x x}.$

La solution (3D) : $\psi_{\vec{k}}(x, y, z) = (2\pi)^{-3/2} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}},$

L'énergies propres : $E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2.$

avec $|\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \text{constant}$

Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Boite de potentiel

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c, \\ \infty, & \text{elsewhere,} \end{cases}$$

avec

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right),$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right).$$

boite cubique:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Dégénérescence :

$E_{n_x n_y n_z} / E_1$	(n_x, n_y, n_z)	g_n
3	(111)	1
6	(211), (121), (112)	3
9	(221), (212), (122)	3
11	(311), (131), (113)	3
12	(222)	1
14	(321), (312), (231), (213), (132), (123)	6

Chapitre II : Equation de Schrödinger

- Oscillateur harmonique (OH)

$$\hat{V}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) = \frac{1}{2}m\omega_x^2\hat{X}^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2\hat{Y}^2 + \frac{1}{2}m\omega_z^2\hat{Z}^2.$$

avec

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z,$$

OH isotopique: $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega,$

$\Rightarrow$

$$E_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega.$$

Dégénérescence :

$$g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2),$$

Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 3D:

- Coordonnées sphériques: potentiel central $V(\vec{r}) = V(r)$,

Coord. cart. $\Rightarrow$ coord. sph. :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta.$$

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \nabla_\Omega^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2,$$

avec $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$

L'équation de Schrödinger : $\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2Mr^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}).$

Énergie cinétique radiale

o L'équation de Schrödinger radiale : Énergie cinétique rotationnelle

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} (r R_{nl}(r)) + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2} \right] (r R_{nl}(r)) = E_n (r R_{nl}(r)).$$

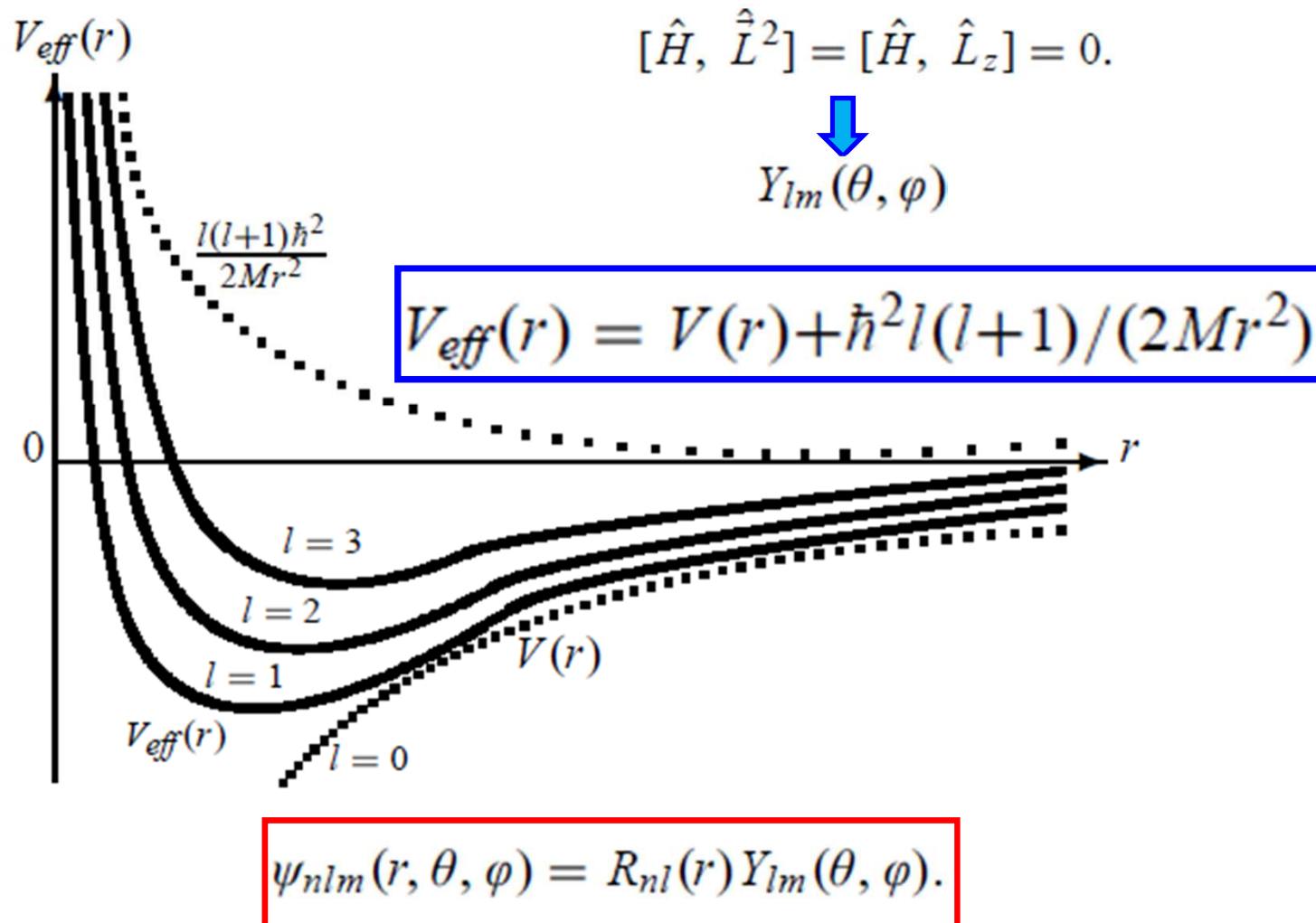
ou

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} U_{nl}(r) + V_{\text{eff}}(r) U_{nl}(r) = E_n U_{nl}(r), \right. \text{ avec } \begin{cases} U_{nl}(r) = r R_{nl}(r) \\ V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2}, \end{cases}$$

Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 3D:

- Coordonnées sphériques: potentiel central



Chapitre II : Equation de Schrödinger

Problèmes à 3D:

- Particule libre

$$\psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

- Puits quantique sphérique

cas de $0 < r < a$ $R_l(r) = A j_l(k_1 r) = A j_l\left(\frac{\sqrt{2M(E + V_0)}}{\hbar} r\right),$

cas de $r > a$ $R_l(ik_2 r) = B [j_l(ik_2 r) \pm n_l(ik_2 r)],$

- Oscillateur harmonique $V(r) = \frac{1}{2}M\omega^2 r^2$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 U_{nl}(r)}{dr^2} + \left[\frac{1}{2}M\omega^2 r^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2} \right] U_{nl}(r) = E U_{nl}(r).$$

avec $U(r) = f(r)r^{l+1}e^{-M\omega r^2/2\hbar},$ et $f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots + a_n r^n + \dots$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{U_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) = r^l f(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-M\omega r^2/2\hbar},$$

Chapitre III : Atome d'Hydrogène

Introduction: Séparation des variables

- Séparation temporelle : $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t) = \chi(\vec{r}_e, \vec{r}_p)e^{-iEt/\hbar},$
- Séparation du centre de mouvement de masse :

$$\Psi_E(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r}),$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\Phi(\vec{R})} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}) \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi(\vec{r})} \nabla_{\vec{r}}^2 \psi(\vec{r}) + V(r) \right] = E.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}) = E_R \Phi(\vec{R}), \quad E_R + E_r = E.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 \psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E_r \psi(\vec{r}),$$

Fonction radiale de l'atome d'hydrogène : $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] U(r) = E U(r),$$

Chapitre III : Atome d'Hydrogène

Fonction radiale de l'atome d'hydrogène : $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

Solution : $U(r) = r^{l+1} f(r) e^{-\lambda r},$

avec $\frac{d^2 f}{dr^2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \lambda \right) \frac{df}{dr} + 2 \left[\frac{-\lambda(l+1) + \mu e^2 / \hbar^2}{r} \right] f(r) = 0.$ / $f(r) = \sum_{k=0}^N b_k r^k.$

Energie propre:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2},$$

Fonction propre:

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} U_{nl}(r) = A_{nl} r^l e^{-\lambda r} \sum_{k=0}^N b_k r^k = A_{nl} r^l e^{-r/na_0} \sum_{k=0}^N b_k r^k,$$

Chapitre III : Atome d'Hydrogène

Fonction radiale de l'atome d'hydrogène : $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

Solution :
$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} U_{nl}(r) = A_{nl} r^l e^{-\lambda r} \sum_{k=0}^N b_k r^k = A_{nl} r^l e^{-r/na_0} \sum_{k=0}^N b_k r^k,$$

Laguerre polynomials $L_k(r)$	Associated Laguerre polynomials $L_k^N(r)$
$L_0 = 1$	
$L_1 = 1 - r$	$L_1^1 = -1$
$L_2 = 2 - 4r + r^2$	$L_2^1 = -4 + 2r, \quad L_2^2 = 2$
$L_3 = 6 - 18r + 9r^2 - r^3$	$L_3^1 = -18 + 18r - 3r^2, \quad L_3^2 = 18 - 6r, \quad L_3^3 = -6$
$L_4 = 24 - 96r + 72r^2 - 16r^3 + r^4$	$L_4^1 = -96 + 144r - 48r^2 + 4r^3$
	$L_4^2 = 144 - 96r + 12r^2, \quad L_4^3 = 24r - 96, \quad L_4^4 = 24$
$L_5 = 120 - 600r + 600r^2 - 200r^3$	$L_5^1 = -600 + 1200r - 600r^2 + 100r^3 - 5r^4$
$+ 25r^4 - r^5$	$L_5^2 = 1200 - 1200r + 300r^2 - 20r^3$
	$L_5^3 = -1200 + 600r - 60r^2, \quad L_5^4 = 600 - 120r$
	$L_5^5 = -120$

Chapitre III : Atome d'Hydrogène

Fonction radiale de l'atome d'hydrogène : $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

Solution :

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right),$$

$$R_{10}(r) = 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{2a_0} e^{-r/2a_0}$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$R_{31}(r) = \frac{8}{9\sqrt{6a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{6a_0} \right) \left(\frac{r}{3a_0} \right) e^{-r/3a_0}$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$$

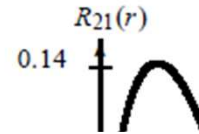
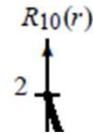
$$R_{32}(r) = \frac{4}{9\sqrt{30a_0^3}} \left(\frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0}$$

$$R_{nl}(r) = - \left(\frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

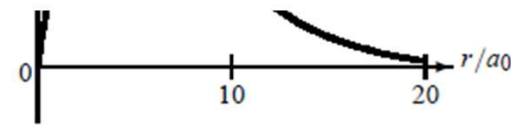
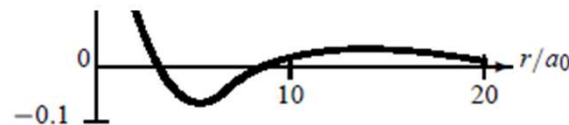
Chapitre III : Atome d'Hydrogène

Fonction radiale de l'atome d'hydrogène : $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

Solution :

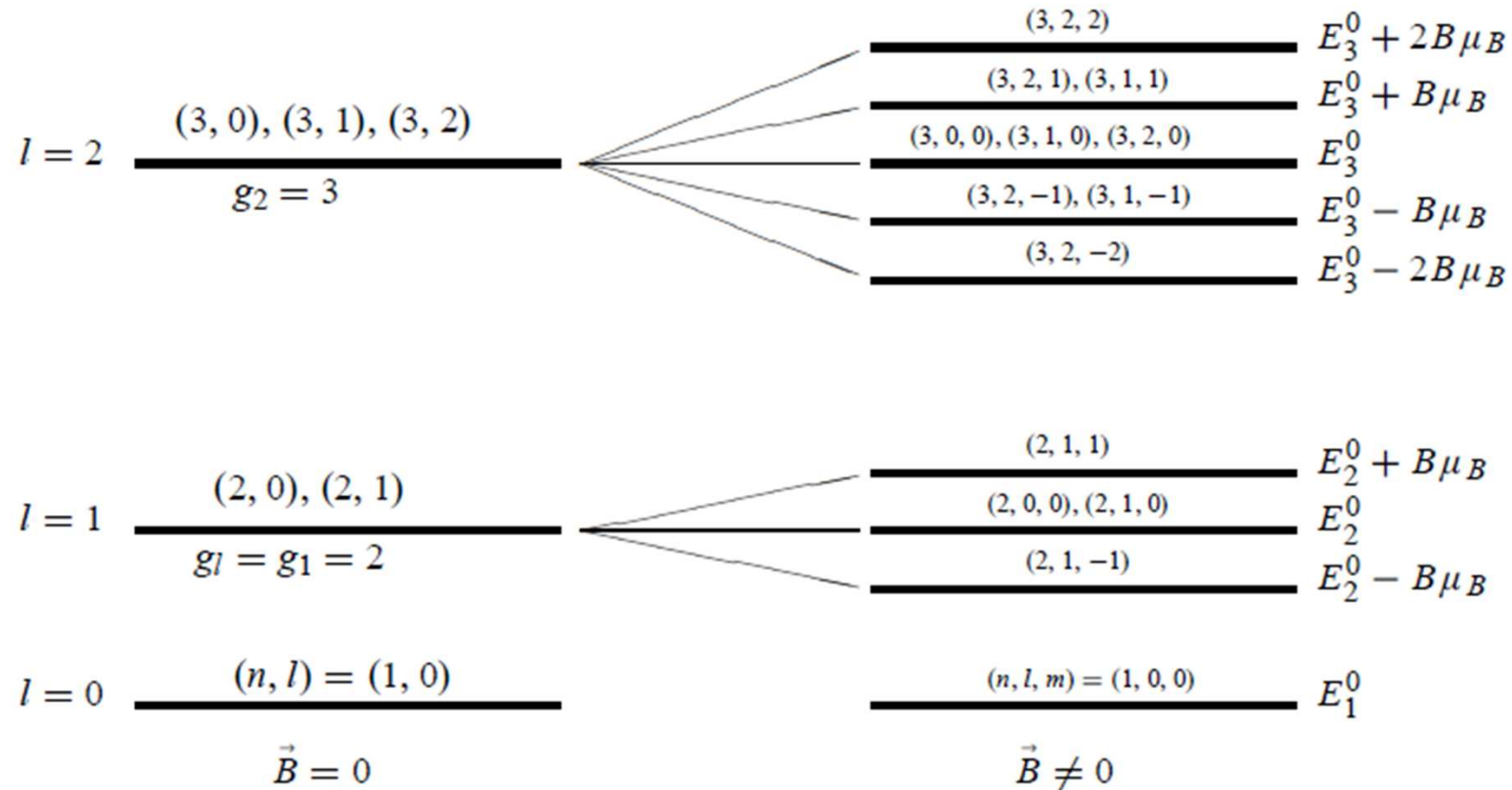


n	l	Orbitals	m	g_n	E_n
1	0	s	0	1	$-e^2/(2a_0)$
2	0	s	0	4	$-e^2/(8a_0)$
	1	p	-1, 0, 1		
3	0	s	0	9	$-e^2/(18a_0)$
	1	p	-1, 0, 1		
	2	d	-2, -1, 0, 1, 2		
4	0	s	0	16	$-e^2/(32a_0)$
	1	p	-1, 0, 1		
	2	d	-2, -1, 0, 1, 2		
	3	f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3		
5	0	s	0	25	$-e^2/(50a_0)$
	1	p	-1, 0, 1		
	2	d	-2, -1, 0, 1, 2		
	3	f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3		
	4	g	-4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4		



Chapitre III : Atome d'Hydrogène

Fonction radiale de l'atome d'hydrogène : $V(r) = -\frac{e^2}{r}$



Chapitre IV : Particules identiques

Système à plusieurs particule

Systèmes à multicorps (Many-body systems)

Solides, liquides et gaz : $\sim 10^{23}$ atomes,

chaque atome contient 2-300 particules

L'équation de Schrödinger

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t),$$

Etats stationnaires : $\hat{V}$ est indépendant du temps

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar},$$

Donc l'équation de Schrödinger devient

$$\left[- \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Chapitre IV : Particules identiques

Atomes avec plusieurs électrons

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R}) \\ = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z, \vec{R}),$$

Symétrie d'échange

Opérateur d'échange (permutation)

$$\hat{P}_{ij} \psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = \psi(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N);$$

Puisque $\hat{P}_{ij}^2 = 1$:

$$\hat{P}_{ij} \psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = \pm \psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N).$$

Fonction propre **symétrique** ou **antisymétrique**

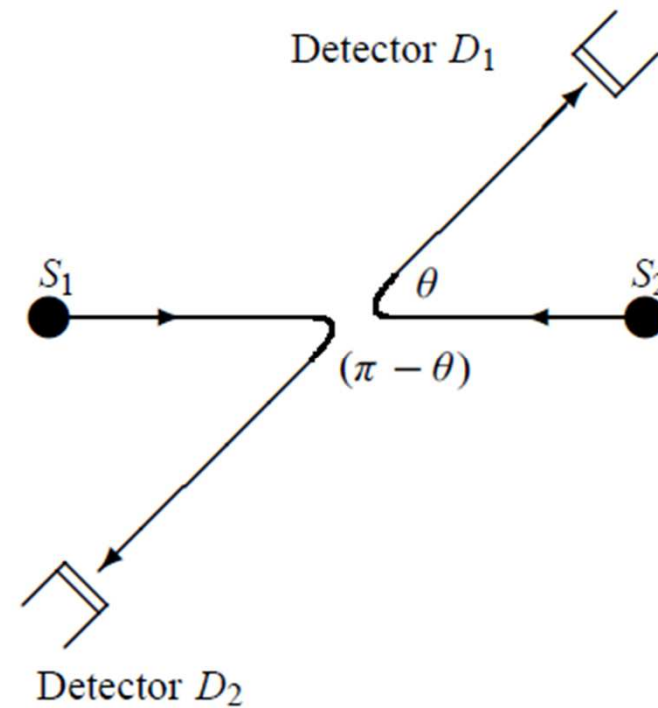
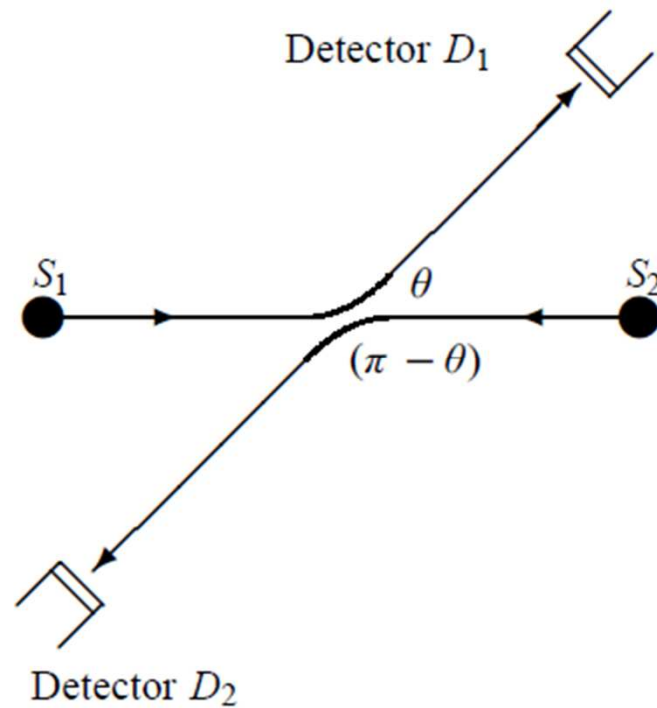
$$\begin{aligned} \psi_s(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) &= \psi_s(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N), \\ \psi_a(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) &= -\psi_a(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N). \end{aligned}$$

Chapitre IV : Particules identiques

Particules identiques

Fonction d'onde

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N).$$



$$|\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N)|^2 = |\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)|^2;$$

Chapitre IV : Particules identiques

Particules identiques

- Fonction d'onde symétrique si

Le spin $S_i = 0, \hbar, 2\hbar, \dots$: les bosons (photon, pion, particule α , ...)

- Fonction d'onde antisymétrique si

Le spin $S_i = \frac{\hbar}{2}, \frac{3\hbar}{2}, \frac{5\hbar}{2}, \dots$: les fermions (électron, proton, neutron, ...)

Conclusion: Particule identique sont soit **symétrique** (boson) ou **antisymétrique** (fermion)

Chapitre IV : Particules identiques

Construction des fonctions symétriques & antisymétriques

- Cas de 2 particules

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi(\xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_1) \right]$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi(\xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_2, \xi_1) \right],$$

- Cas de 3 particules

$$\begin{aligned} \psi_s(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} & \left[\psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) + \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) \right. \\ & \left. + \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) + \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_a(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} & \left[\psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) - \psi(\xi_1, \xi_3, \xi_2) + \psi(\xi_2, \xi_3, \xi_1) \right. \\ & \left. - \psi(\xi_2, \xi_1, \xi_3) + \psi(\xi_3, \xi_1, \xi_2) - \psi(\xi_3, \xi_2, \xi_1) \right]. \end{aligned}$$

Chapitre IV : Particules identiques

Système des particules identiques non-interactives

$m = m_i$, $\hat{V}_i(\xi_i) = \hat{V}(\xi_i) \Rightarrow N$ -équations identiques d'une seule particule

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}(\xi_i) \right] \psi_{n_i}(\xi_i) = \varepsilon_{n_i} \psi_{n_i}(\xi_i).$$

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i},$$



$$\psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{n_i}(\xi_i) :$$



- Fonction d'onde d'un système de 2 particules (symétrique)

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) + \psi_{n_1}(\xi_2) \psi_{n_2}(\xi_1) \right],$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) - \psi_{n_1}(\xi_2) \psi_{n_2}(\xi_1) \right],$$



$$\psi_s(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2),$$

Chapitre IV : Particules identiques

- Fonction d'onde d'un système de 2 particules (antisymétrique)

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2),$$



$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \psi_{n_1}(\xi_2) \\ \psi_{n_2}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_2) \end{vmatrix}.$$

- Fonction d'onde d'un système de 3 particules (symétrique)

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) \psi_{n_3}(\xi_3),$$



$$\begin{aligned} \psi_s(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \bigg[& \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) \psi_{n_3}(\xi_3) + \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_3) \psi_{n_3}(\xi_2) \\ & + \psi_{n_1}(\xi_2) \psi_{n_2}(\xi_1) \psi_{n_3}(\xi_3) + \psi_{n_1}(\xi_2) \psi_{n_2}(\xi_3) \psi_{n_3}(\xi_1) \\ & + \psi_{n_1}(\xi_3) \psi_{n_2}(\xi_1) \psi_{n_3}(\xi_2) + \psi_{n_1}(\xi_3) \psi_{n_2}(\xi_2) \psi_{n_3}(\xi_1) \bigg], \end{aligned}$$

Chapitre IV : Particules identiques

- Fonction d'onde d'un système de 3 particules (antisymétrique)

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) \psi_{n_3}(\xi_3),$$



$$\psi_a(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \psi_{n_1}(\xi_2) & \psi_{n_1}(\xi_3) \\ \psi_{n_2}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_2) & \psi_{n_2}(\xi_3) \\ \psi_{n_3}(\xi_1) & \psi_{n_3}(\xi_2) & \psi_{n_3}(\xi_3) \end{vmatrix}.$$

- Fonction d'onde d'un système de plusieurs particules

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) \cdots \psi_{n_N}(\xi_N),$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) \cdots \psi_{n_N}(\xi_N),$$

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \psi_{n_1}(\xi_2) & \cdots & \psi_{n_1}(\xi_N) \\ \psi_{n_2}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_2) & \cdots & \psi_{n_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\xi_1) & \psi_{n_N}(\xi_2) & \cdots & \psi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix}.$$

Chapitre IV : Particules identiques

- Fonction d'onde d'un système de plusieurs particules avec $n = n_i$

Cas symétrique

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \prod_{i=1}^N \psi_n(\xi_i) = \psi_n(\xi_1) \psi_n(\xi_2) \cdots \psi_n(\xi_N).$$

Si n_i se répète plusieurs fois

$$\psi_s(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \cdots N_N!}{N!}} \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(\xi_1) \psi_{n_2}(\xi_2) \cdots \psi_{n_N}(\xi_N);$$

⇒ **Condensat de Bose-Einstein** : les bosons ont tendance à se condenser tous dans le même état, l'état fondamental s'appelle la condensation du boson.

Cas antisymétrique n'existe pas !

⇒ **Principe d'exclusion de Pauli** : 2 particules ne peuvent pas occuper simultanément le même état quantiques (n, l, m_l, m_s) .

Chapitre IV : Particules identiques

- Fonction d'onde d'un système avec spin

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N).$$

Cas symétrique

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \begin{cases} \psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi_a(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N), \\ \psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N). \end{cases}$$

Cas antisymétrique

$$\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \begin{cases} \psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N), \\ \psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi_a(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N). \end{cases}$$

Chapitre IV : Particules identiques

Tableau périodique

Le principe d'exclusion de Pauli

Symétrique x Antisymétrique

Moment cinétique total

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S},$$

Notation spectroscopique

$$2S+1 L_J,$$

$L = 0, S$
 $L = 1, P$
 $L = 2, D$
 $L = 3, F$
 $L = 4, G$

Exemples

B ($Z=5$) $\Rightarrow$ $^2P_{1/2}$ or $^2P_{3/2}$. **C** ($Z=6$) $\Rightarrow$ 1S_0 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , or 1D_2 ;

Element	1s	2s	2p			Configuration
H	$\uparrow$					$(1s)^1$
He	$\uparrow\downarrow$					$(1s)^2$
Li	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$				$(1s)^2(2s)^1$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				$(1s)^2(2s)^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$			$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

Chapitre IV : Particules identiques

Les règles de Hund

La 1^{ère} règle

Le maximum de S (S le plus large)

La 2^{ème} règle

Le maximum de L (L le plus large)

La 3^{ème} règle

$J = |L - S|$ pour un orbital (shell) moins que demi-remplit

$J = L + S$ pour un orbital (shell) plus que demi-remplit

L'état fondamental

- Répulsion électronique
- La plus grande multiplicité de spin ($2S+1$)
- La plus grande dégénérescence orbitale ($H > G > F > D > P > S$)

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

I. Théorie de perturbation indépendant du temps (non-dégénérés)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p$$

Hamiltonien non-perturbé

Hamiltonien de perturbation

$$\hat{H}_p = \lambda \hat{W} \quad (\lambda \ll 1).$$

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

Les perturbation $\Rightarrow$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots,$$

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots.$$

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

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

I. Théorie de perturbation indépendant du temps (non-dégénérés)

- Zero order in λ :

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

- First order in λ :

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

- Second order in λ :

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

Énergies propres $\Rightarrow$ Correction de 1^{er} ordre

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle,$$

Correction de 2nd ordre

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \hat{H}_p | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

I. Théorie de perturbation indépendant du temps (non-dégénérés)

L'état propres $\Rightarrow |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle.$

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle.$$

Pour la convergence

la correction doit-être petite

$$\left| \frac{\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad (n \neq m).$$

Si $E_n^{(0)} = E_m^{(0)} \Rightarrow$ le cas est **dégénéré**

Exemple : L'effet Stark (l'application du champ électrique faible $e\mathcal{E}\hat{Z}$ sur l'atome d'hydrogène)

$$E_{100} = E_{100}^{(0)} + e\mathcal{E}\langle 100 | \hat{Z} | 100 \rangle + e^2\mathcal{E}^2 \sum_{nlm \neq 100} \frac{|\langle nlm | \hat{Z} | 100 \rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_{nlm}^{(0)}}.$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

II. Théorie de perturbation indépendant du temps (dégénérés)

$$\hat{H} | \psi_n \rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}_p) | \psi_n \rangle = E_n | \psi_n \rangle.$$

$$H_p = \begin{pmatrix} \hat{H}_{p11} & \hat{H}_{p12} & \cdots & \hat{H}_{p1f} \\ \hat{H}_{p21} & \hat{H}_{p22} & \cdots & \hat{H}_{p2f} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{H}_{pf1} & \hat{H}_{pf2} & \cdots & \hat{H}_{pff} \end{pmatrix},$$

$$E_{n_\alpha} = E_n^{(0)} + E_{n_\alpha}^{(1)} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, f)$$

$$| \psi_{n_\alpha} \rangle = \sum_{\beta=1}^f a_{\alpha\beta} | \phi_{n_\beta} \rangle.$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

III. La structure fine & l'effet de Zeeman anormal

- L'effet spin-orbite

L'interaction du $\vec{\mu}_S = -e\vec{S}/(m_e c)$ avec $\vec{B}$

$$\vec{B} = -\frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{m_e c} \vec{p} \times \vec{E} = \frac{1}{m_e c} \vec{E} \times \vec{p}, \quad \left| \begin{array}{l} \vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \phi(r) = \frac{1}{e} \vec{\nabla} V(r) = \frac{1}{e} \frac{\vec{r}}{r} \frac{dV}{dr}. \\ \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \end{array} \right.$$

$$\vec{B} = \frac{1}{m_e c} \vec{E} \times \vec{p} = \frac{1}{em_e c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{r} \times \vec{p} = \frac{1}{em_e c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L},$$

$$\hat{H}_{SO} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{e}{m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}.$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

III. La structure fine & l'effet de Zeeman anormal

- L'effet spin-orbite de l'atome d'hydrogène

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\hat{V}}{dr} \hat{S} \cdot \hat{L}.$$

$$V(r) = -e^2/r \Rightarrow dV/dr = e^2/r^2$$

$$\hat{H}_{SO} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{S} \cdot \hat{L}.$$

- La théorie de perturbation pour calculer le spin-orbite

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO},$$

Etat propre : $\Psi_{n,l,j=l\pm\frac{1}{2},m} = R_{nl}(r) \left[\sqrt{\frac{l \mp m + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m+\frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{l \pm m + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,m-\frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right]$

Energie propre : $E_{nlj} = E_n^{(0)} + \langle nljm_j | \hat{H}_{SO} | nljm_j \rangle = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} + E_{SO}^{(1)},$

$$E_n^{(0)} = -e^2/(2a_0 n^2) = -(13.6/n^2) \text{ eV}$$

$$E_{SO}^{(1)} = \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{n^3 l(l+1)(2l+1) a_0^3} \right]$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

III. La structure fine & l'effet de Zeeman anormal

- La théorie de perturbation pour calculer le spin-orbite

$$E_{SO}^{(1)} = \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{n^3 l(l+1)(2l+1) a_0^3} \right] = \left(\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \right) \left(\frac{\hbar}{m_e c a_0} \right)^2 \frac{1}{n} \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} \right]$$

Avec $a_0 = \hbar^2 / (m_e e^2)$ et $\alpha = \frac{\hbar}{m_e c a_0} = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$.

Rayon de Bohr Constante de structure fine

$$E_{SO}^{(1)} = \frac{\alpha^4 m_e c^2}{2n^3} \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} \right].$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

III. La structure fine & l'effet de Zeeman anormal

- La correction relativiste

Energie cinétique relativiste : $\hat{T} = \sqrt{\hat{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2$

$$\Rightarrow \sqrt{\hat{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 \simeq \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \dots$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} = \hat{H}_0 + \hat{H}_R,$$

$$E_R^{(1)} = \langle nljm_j | \hat{H}_R | nljm_j \rangle = -\frac{1}{8m_e^3 c^2} \langle nljm_j | \hat{p}^4 | nljm_j \rangle.$$

$$E_R^{(1)} = -\frac{\alpha^4 m_e c^2}{8n^4} \left(\frac{8n}{2l+1} - 3 \right) = -\frac{\alpha^2 |E_n^{(0)}|}{4n^2} \left(\frac{8n}{2l+1} - 3 \right).$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

III. La structure fine & l'effet de Zeeman anormal

- La structure fine de l'atome d'hydrogène

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{FS} = \hat{H}_0 + (\hat{H}_{SO} + \hat{H}_R) = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} + \left(\frac{e^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L} - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} \right)$$

$$E_{FS}^{(1)} = E_{SO}^{(1)} + E_R^{(1)} = \frac{\alpha^4 m_e c^2}{8n^4} \left(3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right) = \frac{\alpha^2 E_n^{(0)}}{4n^2} \left(\frac{4n}{j + \frac{1}{2}} - 3 \right), \quad \text{pour } j = l \pm \frac{1}{2}.$$

$$\frac{E_{SO}^{(1)}}{|E_n^{(0)}|} \simeq \alpha^2, \quad \left| \frac{E_R^{(1)}}{E_n^{(0)}} \right| \simeq \alpha^2, \quad \frac{E_{FS}^{(1)}}{|E_n^{(0)}|} \simeq \alpha^2.$$

La structure hyperfine

L'interaction du spin d'électron avec le spin du noyau

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

III. La structure fine & l'effet de Zeeman anormal

• L'effet de Zeeman anormal

$$\hat{H}_Z = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e c} \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e}{m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e c} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \frac{eB}{2m_e c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

avec $\vec{\mu}_L = -e\vec{L}/(2m_e c)$ et $\vec{\mu}_S = -e\vec{S}/(m_e c)$

La perturbation

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{FS} + \hat{H}_Z.$$

$$\hat{H}_{SO} = W \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (9.74) \quad \hat{H}_Z = B \mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)/\hbar$$



$$\hat{H}_Z / \hat{H}_{SO} \sim B \mu_B / W$$

Effet de Zeeman avec
'champ faible'

$$B \ll W/\mu_B$$



$$B \gg W/\mu_B$$

Effet de Zeeman avec
'champ fort'

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

L'effet de Zeeman " champ fort "

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_Z = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m_e c} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

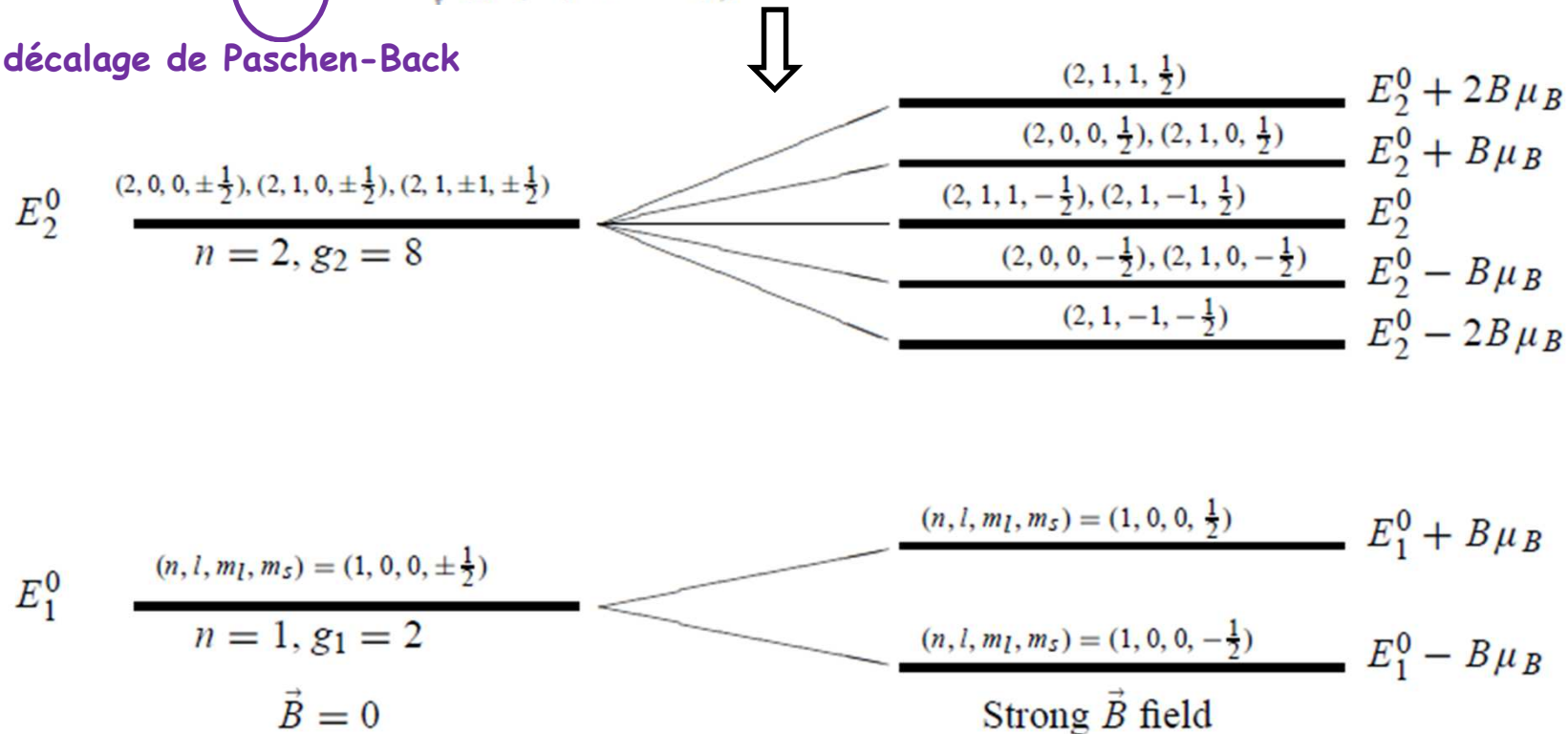
et

$$E_{nlm_l m_s} = E_n^{(0)} + \frac{eB\hbar}{2m_e c} (m_l + 2m_s) = -\frac{e^2}{2a_0 n^2} + \frac{eB\hbar}{2m_e c} (m_l + 2m_s).$$

$$\Delta E = B\mu_B (m_l + 2m_s)$$

$$\mu_B = e\hbar/(2m_e c)$$

décalage de Paschen-Back



Chapitre V : Les méthodes d'approximations

- L'effet de Zeeman " champ faible "

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{FS} + \hat{H}_Z = \hat{H}_0 + \hat{H}_{FS} + \frac{eB}{2m_e c} (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \rightarrow \hat{L}_z + 2\hat{S}_z ;$$

donc
$$E_Z^{(1)} = \langle nljm_j | \hat{H}_Z | nljm_j \rangle = \frac{eB}{2m_e c} \langle nljm_j | \hat{J}_z + \hat{S}_z | nljm_j \rangle.$$

$$E_Z^{(1)} = \frac{eB\hbar}{2m_e c} \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] m_j = \frac{eB\hbar}{2m_e c} g_j m_j = B \mu_B m_j g_j,$$

avec
$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \Rightarrow \text{le facteur de Landé}$$

si
$$\left\{ \begin{array}{l} l = 0 \Rightarrow j = s \Rightarrow \boxed{g_s = 2} \\ s = 0 \Rightarrow j = l \Rightarrow \boxed{g_l = 1} \end{array} \right.$$

State	$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$
g_j	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$

$$E_{nj} = E_n^{(0)} + E_{FS}^{(1)} + E_Z^{(1)} = E_n^{(0)} + \frac{\alpha^2 E_n^{(0)}}{4n^2} \left(\frac{4n}{j + \frac{1}{2}} - 3 \right) + \frac{eB\hbar}{2m_e c} m_j g_j.$$

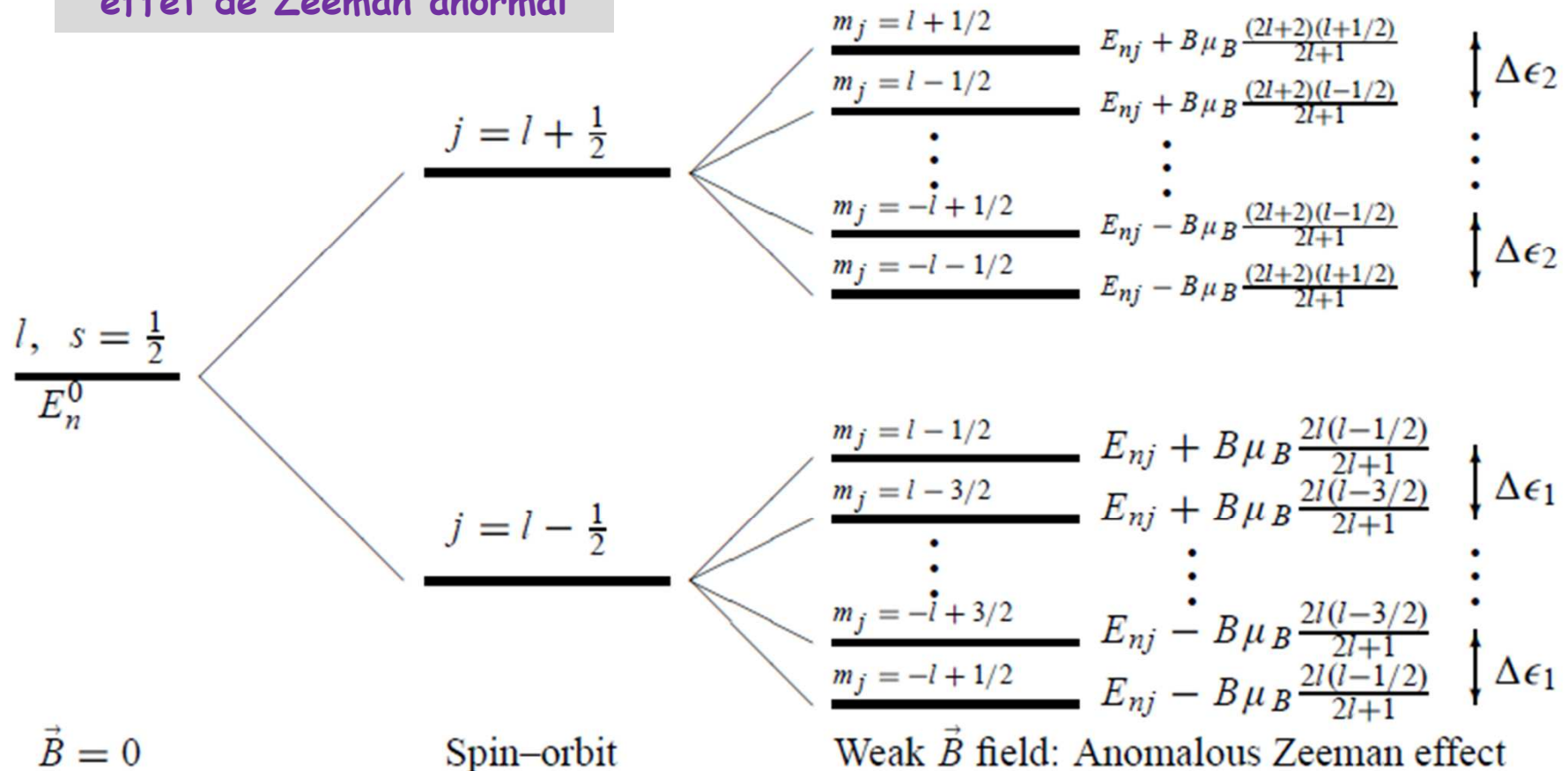
Chapitre V : Les méthodes d'approximations

L'effet de Zeeman " champ faible "

$$\Delta E = B\mu_B m_j g_j \quad \text{avec} \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

$$\text{donc } \Delta\epsilon_1 = B\mu_B(2l)/(2l+1), \text{ et } \Delta\epsilon_2 = B\mu_B(2l+2)/(2l+1). \Rightarrow \Delta\epsilon_1 \neq \Delta\epsilon_2$$

effet de Zeeman anormal



Chapitre V : Les méthodes d'approximations

IV. La méthode variationnelle

Chercher la limite supérieure des états et des énergies propres.

Donc, on ne résoudre pas $\hat{H} | \psi \rangle = E | \psi \rangle$,

Mais l'équation variationnelle $\delta E(\psi) = 0$, avec $E(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$.

Si $| \psi \rangle$ dépend d'un paramètre α , $E(\psi)$ dépend également à α

Donc on va varier α jusqu'à la minimisation de $E(\psi)$.

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0;$$

Chapitre V : Les méthodes d'approximations

IV. La méthode variationnelle

Les étapes de calcul des états & énergies propres :

1. Imaginer une fonction d'essai et incluez dans la fonction d'essai des paramètres ajustables $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ (i.e., $|\psi_0\rangle = |\psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots)\rangle$).
2. Calculer l'énergie $E_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \frac{\langle \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) | \hat{H} | \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) \rangle}{\langle \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) | \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) \rangle}$.
3. Utiliser cette équation pour minimiser $E_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ en variant α_i jusqu'à la minimisation de E_0 .

$$\frac{\partial E_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\langle \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) | \hat{H} | \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) \rangle}{\langle \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) | \psi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots) \rangle} = 0,$$

alors $(\alpha_{10}, \alpha_{20}, \dots)$ minimise E_0 .

4. Substituer ces valeurs de $(\alpha_{10}, \alpha_{20}, \dots)$ dans l'équation précédente pour obtenir $E_0(\alpha_{10}, \alpha_{20}, \dots)$ et $|\psi_0(\alpha_{10}, \alpha_{20}, \dots)\rangle$.

Chapitre VI : La structure fine de l'atome d'Hydrogène

I. Introduction

Light

Composed of photons (no mass)

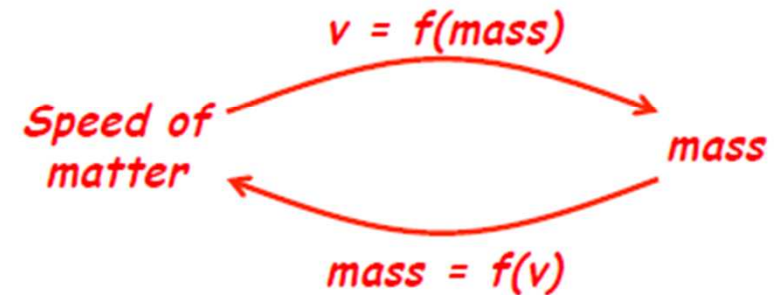
Speed of light = constant

*Atomic units:
 $\hbar = m_e = e = 1$*

$c \approx 137 \text{ au}$

Matter

Composed of atoms (mass)



Lorentz Factor (measure of the relativistic effects)

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \geq 1$$

Relativistic mass: $M = \gamma m$ (m : rest mass)

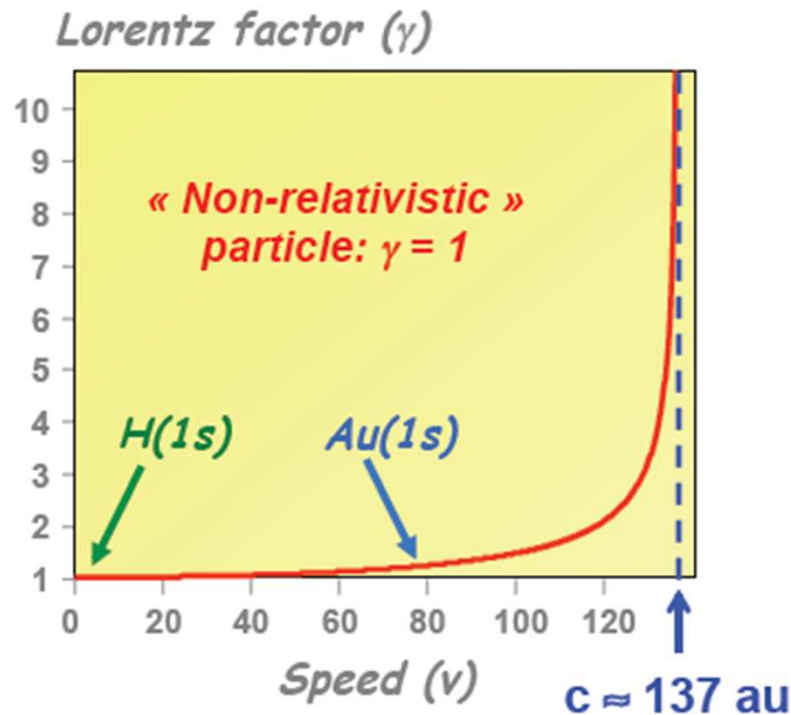
Momentum: $p = \gamma m v = M v$

Total energy: $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$

$$E = \gamma m c^2 = M c^2$$

Chapitre VI : La structure fine de l'atome d'Hydrogène

I. Introduction



Speed of the 1s electron (Bohr model):



$$v_e \propto \frac{Z}{n} \begin{cases} H: v_e(1s) = 1 \text{ au} \rightarrow \gamma = 1.00003 \\ Au: v_e(1s) = 79 \text{ au} \rightarrow \gamma = 1.22 \end{cases}$$

Details for Au atom:

$$v_e(1s) = \frac{79}{137} c = 0.58c$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_e}{c}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - (0.58)^2}} = 1.22$$

➡ 1s electron of Au atom = relativistic particle $M_e(1s-Au) = 1.22m_e$

Chapitre VI : La structure fine de l'atome d'Hydrogène

II. Équation de Dirac

1. Hamiltonien relativiste

- Énergie d'une particule libre: $E = mc^2(1 - \beta^2)^{-1/2}$ avec $\beta = v/c$
- Énergie d'une particule dans un champ électromagnétique :

$$E = mc^2(1 - \beta^2)^{-1/2} + q\mathcal{V}$$

et son impulsion :

$$\vec{p} = m\vec{v}(1 - \beta^2)^{-1/2} + q\vec{\mathcal{A}}$$

$\Rightarrow$

$$\frac{1}{c^2}(E - q\mathcal{V})^2 - \left(\vec{p} - q\vec{\mathcal{A}}\right)^2 - m^2c^2 = 0$$

Chapitre VI : La structure fine de l'atome d'Hydrogène

II. Équation de Dirac

2. Equation de Klein-Gordon

- Pour une particule libre: $(E/c)^2 - \vec{p}^2 - m^2c^2 = 0$

avec $\frac{E}{c} \rightarrow \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} = P_0$

$\Rightarrow$

$$(P_0^2 - \mathbf{P}^2 - m^2c^2)\psi = 0 \quad \text{équation de Klein-Gordon}$$

$$E = +\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} \quad \text{ou} \quad E = -\sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$$

3. Equation d'onde de Dirac

- Pour une particule libre: $(-P_0 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \alpha_4 mc)\psi = 0$

$$\left\{ -P_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix} \cdot \mathbf{P} + mc \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} \zeta \\ \chi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{équation de Dirac}$$

Chapitre VI : La structure fine de l'atome d'Hydrogène

II. Équation de Dirac

3. Equation d'onde de Dirac

- Pour une particule dans un champ électromagnétique:

$$\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{P} - q\mathbf{A} \quad ; \quad P_0 \rightarrow P_0 - \frac{q}{c}V$$

$$\left\{ -cP_0 + qV + c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) + \beta mc^2 \right\} \psi = 0 \quad \text{équation de Dirac}$$

4. Hamiltonien de Dirac en présence du champ

Comparant l'équation de Dirac avec l'équation générale $H\psi = cP_0\psi$ on obtient:

$$H_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) + \beta mc^2 + qV$$

$$H_D = \underbrace{\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + qV}_{H_0} + \underbrace{-\frac{\mathbf{P}^4}{8m^3c^2} - \frac{q\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{P}) - \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2}\text{div } \mathbf{E}}_{H_{\text{SF}}}$$

Chapitre VI : La structure fine de l'atome d'Hydrogène

II. Équation de Dirac

4. Hamiltonien de Dirac en présence du champ

Avec $q = -e_0$ et $m = m_e$

$$W_V = -\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3c^2} ; W_{SO} = \frac{e_0\hbar}{4m_e^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{P}) ; W_D = \frac{e_0\hbar^2}{8m_e^2c^2} \text{div } \mathbf{E}$$

W_V : correction masse - vitesse représente donc la première correction relativiste de l'énergie cinétique due à la vitesse de la particule

W_{SO} : couplage spin-orbite représente bien l'interaction du spin avec le champ magnétique par l'électron au cours de sa trajectoire dans le champ électrostatique engendré par le proton.

$$W_{SO} = \frac{e^2}{2m_e^2c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

W_D : terme de Darwin prendre en compte l'influence du champ provenant d'un petit domaine centré sur l'électron

$$\langle W_D \rangle = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2c^2} |\psi(0)|^2$$