

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Moment cinétique</b>	<b>3</b>
1.1	Définition : . . . . .	3
1.1.1	Relations algébriques caractéristiques : . . . . .	3
1.1.2	Valeurs propres des observables : . . . . .	4
1.2	Composition de moments cinétiques . . . . .	4
1.2.1	Valeurs propres de $J^2$ et $J_z$ : . . . . .	6
1.2.2	Récapitulatif : . . . . .	8
<b>2</b>	<b>THEORIE DES PERTURBATIONS</b>	<b>9</b>
2.1	Perturbations stationnaires-cas non dégénéré . . . . .	9
2.1.1	Correction à l'ordre 1 . . . . .	10
2.1.2	Correction à l'ordre 1 du vecteur propre . . . . .	10
2.1.3	Correction à l'ordre 2 de l'énergie . . . . .	11
2.2	Problème : effet zeeman anormal et interaction dipolaire . . . . .	11
2.3	Calcul des perturbations pour les problèmes dépendants du temps . . . . .	12
2.4	Perturbations fonctions sinusoidales du temps . . . . .	16
2.4.1	Application à la résonance magnétique : . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Structure fine et hyperfine</b>	<b>21</b>
3.1	Structure fine . . . . .	21
3.2	Structure fine des atomes hydrogénéoides . . . . .	21
3.3	Structure hyperfine; raie 21 cm de l'hydrogène : . . . . .	23
3.3.1	Energie d'interaction : . . . . .	23
3.3.2	Application de la théorie de perturbations : . . . . .	24
3.3.2.1	Diagonalisation de $H_1$ : . . . . .	25
3.3.3	effet d'un champ extérieur . . . . .	25
3.3.3.1	La raie 21 cm en astrophysique : . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Diffusion par un centre de force</b>	<b>27</b>
4.1	Diffusion élastique par un centre de force fixe : . . . . .	27
4.2	Approximation de Born : . . . . .	29



# Chapitre 1

## Moment cinétique

### 1.1 Définition :

En mécanique classique, le moment angulaire  $\vec{L}$  par rapport à l'origine, d'une particule d'impulsion  $\vec{p}$  située à une distance  $\vec{r}$  est :

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

Dans le cas de plusieurs particules le moment cinétique total est :

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{r}_i \wedge \hat{p}_i$$

L'observable moment cinétique est :

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

L'opérateur vectoriel  $\hat{L}$  est moment cinétique si ses composantes  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  sont des observables vérifiant les relations suivantes :

$$[L_x, L_y] = i\hbar J_z, [L_y, L_z] = i\hbar J_x, [L_z, L_x] = i\hbar J_y$$

#### 1.1.1 Relations algébriques caractéristiques :

De l'expérience de Stern et Gerlach, le moment cinétique d'une particule est défini comme étant la somme du moment cinétique orbital et de spin :

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

Des relations de commutation de la définition du moment cinétique on peut déduire la relation ci-dessous :

$$\hat{J} \wedge \hat{J} = i\hbar \hat{J}$$

Le carré scalaire du moment cinétique est :

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \\ [\hat{J}^2, \hat{J}] &= [\hat{J}^2, \hat{J}_x] = 0 \\ J^2 &= \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_z^2\end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned}J_+ &= J_x + iJ_y \\ J_- &= J_x - iJ_y \\ [J^2, J_\pm] &= 0 \\ [J_z, J_\pm] &= [J_z, J_\pm] \pm i[J_z, J_y] = \pm \hbar J_\pm\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}J_+|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\hbar|j, m+1\rangle \\ J_-|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\hbar|j, m-1\rangle \\ J_+|j, j\rangle &= 0 & m = j \\ J_-|j, -j\rangle &= 0 & m = -j\end{aligned}$$

### 1.1.2 Valeurs propres des observables :

Le couple  $(J^2, J_z)$  forme un ECOOC. Les vecteurs propres communs sont  $|j, m\rangle$  :

$$\begin{aligned}J^2|j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle \\ J_z|j, m\rangle &= m\hbar|j, m\rangle \\ \langle j, m|j', m'\rangle &= \delta_{jj'}\delta_{mm'}\end{aligned}$$

## 1.2 Composition de moments cinétiques

soit un système construit par la juxtaposition de deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ ,  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ .

$\Sigma_1$  possède un moment cinétique  $j_1$

$\Sigma_2$  possède un moment cinétique  $j_2$

$\Sigma$  possède un moment cinétique  $j = j_1 + j_2$

L'espace des états correspondant à  $\Sigma_1$  est :  $\mathcal{E}(j_1)$  de dimension  $2j_1 + 1$

L'espace des états correspondant à  $\Sigma_2$  est :  $\mathcal{E}(j_2)$  de dimension  $2j_2 + 1$

L'espace des états correspondant à  $\Sigma$  est :  $\mathcal{E}(j)$  de dimension  $2j + 1$

$$\mathcal{E}(j) = \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$$

de dimension  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$

$$\mathcal{E}(j_1) \rightarrow \text{vecteurs} |j_1 m_1 \rangle$$

$$\mathcal{E}(j_2) \rightarrow \text{vecteurs} |j_2 m_2 \rangle$$

$$\mathcal{E}(j) \rightarrow |j_1 m_1 \rangle \otimes |j_2 m_2 \rangle = |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

Les kets  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$  forment une base complète :

$$\sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2| = \left( \sum_{m_1} |j_1 m_1 \rangle \langle j_1 m_1| \right) \left( \sum_{m_2} |j_2 m_2 \rangle \langle j_2 m_2| \right)$$

Les vecteurs de chaque moment cinétique forment une base complète par conséquent :

$$\sum_{m_1=-j_1}^{m_1=j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{m_2=j_2} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2| = \mathbb{1}$$

et orthogonaux :

$$\langle j_1' j_2' m_1' m_2' | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = \delta_{j_1' j_2'} \delta_{m_1' m_2'}$$

$$j_1^2 |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

$$j_2^2 |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

$$j_{1z} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = m_1 \hbar |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

$$j_{2z} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = m_2 \hbar |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

$\{j_1^2, j_2^2, j_{1z}, j_{2z}\}$  forment un ECOOC et ont une base commune  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$   
 $\{j_1^2, j_2^2, j^2, j_z\}$  forment un ECOOC et ont une base commune  $|JM \rangle$

Il faudra reconstituer les vecteurs  $|JM \rangle$  à partir des vecteurs  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$ .

$$\sum_J \sum_{m=-J}^{m=J} |J, m \rangle \langle J, m| = \mathbb{1}$$

$$\langle J', m' | J, m \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{mm'}$$

Le problème de la composition des moments cinétiques est la détermination des valeurs propres et des vecteurs propres de  $J^2$  et  $J_z$  en fonction des valeurs propres et des vecteurs propres de  $j_1^2, j_2^2, j_{1z}$  et  $j_{2z}$ . Il faut par ailleurs déterminer la relation reliant la base  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$  et la base  $|J, m \rangle$

### 1.2.1 Valeurs propres de $J^2$ et $J_z$ :

Les vecteurs  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$  sont vecteurs propres de  $J_z$  car :  
 $J_z |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = (j_{1z} + j_{2z}) |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = (m_1 + m_2) \hbar |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = M \hbar |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$

$$M = m_1 + m_2 \text{ et } -(j_1 + j_2) \leq M \leq j_1 + j_2$$

Pour trouver le degré de dégénérescence de  $M$  c'est à dire le nombre de vecteurs correspondants à la même valeur propre  $M = m_1 + m_2$ , il faut chercher le nombre de couples qu'on peut former avec  $m_1$  et  $m_2$  tel que  $M = m_1 + m_2$ .

Les valeurs possibles de  $J$  pour avoir  $M$  sont :

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 3 \cdots, |j_1 - j_2|$$

Dans l'espace  $\mathcal{E}(J) = \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$  de dimensions  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  sous-tendu par les vecteurs  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$ , les valeurs possibles de  $J$  sont :  $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$ .

A chaque valeur de  $J$  correspond une seule série de  $(2J + 1)$  vecteurs propres  $|JM \rangle$  du moment cinétique total.

$|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 \rangle$  dégénérescence égale 1  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 \rangle = |j_1 j_2, j_1 j_2 \rangle$  vecteur unique

Par application successive de l'opérateur  $J_-$  et  $j_{1-} + j_{2-}$  on peut construire le vecteur  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 \rangle$  qui est combinaison linéaire de  $|j_1 j_2, j_1 - 1, j_2 \rangle$  et  $|j_1 j_2, j_1, j_2 - 1 \rangle$  c'est deux vecteurs de base forment le vecteur  $|JM \rangle$  correspondant à  $M = j_1 + j_2 - 1$

Par application successive de l'opérateur  $J_-$  et  $j_{1-} + j_{2-}$  on peut construire l'ensemble des vecteurs  $|JM \rangle$  à partir des vecteurs de base  $|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$ , les coefficients de ces combinaisons linéaires sont fixés par les conditions de normalisation et d'orthogonalité. Cette méthode peut être généralisée sous la forme :

$$|JM \rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$$

les coefficients  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$  sont appelés coefficients de Clebsch-Gordan avec :

$$M = m_1 + m_2 \quad \text{et} \quad |j_1 - j_2| \leq j_1 + j_2$$

$|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$  forment une base orthonormée complète.

$$\begin{aligned} \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | &= \mathbb{1} \\ \langle JM | J' M' \rangle &= \delta_{J J'} \delta_{M M'} \end{aligned}$$

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle JM | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J' M' \rangle = \delta_{J J'} \delta_{M M'}$$

Relations d'orthogonalité des coefficients de Clebsch Gordan.

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J |JM\rangle \langle JM| = \mathbb{1}$$

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 m'_1 m'_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}$$

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | JM \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}$$

Avec  $M = m_1 + m_2$  la sommation sur  $M$  se réduit à un seul terme et  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$  réels.

1. Relations de récurrence :

$$J_{1\pm} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = \hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1 j_2 m_1 \pm 1 m_2 \rangle$$

$$J_{2\pm} |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = \hbar \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_1 j_2 m_1 m_2 \pm 1 \rangle$$

$$J_{\pm} |JM \rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |JM_{\pm 1} \rangle$$

$$|JM \rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle |j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

En appliquant :  $J_- = j_{1-} + j_{2-}$  au vecteur ci dessus :

$$\begin{aligned} & \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |JM_{\pm 1} \rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle [ \\ & \hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1 j_2 m_1 \pm 1 m_2 \rangle + \\ & \hbar \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_1 j_2 m_1 m_2 \pm 1 \rangle ] \\ & \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | JM_{\pm 1} \rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle [ \\ & \hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j_1 j_2 m_1 \pm 1 m_2 \rangle + \\ & \hbar \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | j_1 j_2 m_1 m_2 \pm 1 \rangle ] \end{aligned}$$

Le premier terme de cette equation est :  $\langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | JM_{\pm 1} \rangle = 0$  si  $M = \pm J$

Cette équation est une relation de récurrence entre les coefficients de Clebsch-Gordan.

**Convention de phase :**

Les relations de récurrence fixent les phases relatives des kets  $|JM \rangle$ . Pour avoir la phase associée à  $|JM \rangle$  il suffit de chercher la phase associée aux kets  $|JJ \rangle$ . Au moment cinétique  $\mathbf{J}$  on a  $(2\mathbf{J} + 1)$  vecteurs  $|JM \rangle$  dont les phases relatives ne dépendent que de  $\mathbf{J}$ . Le coefficient  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JJ \rangle$  valeur maximum de  $m_1 = j_1$  et  $m_2 = J - j_1$

Pour fixer la phase du ket  $|JJ \rangle$  nous imposons au coefficient  $\langle j_1 j_2 J - j_1 | JJ \rangle$  réel et positif.

### 1.2.2 Récapitulatif :

les C.C.G réels :  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle = \langle JM | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$

Relation d'orthonormalisation :

$$\sum_{m_1 m_2} \langle J' M' | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}$$

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle^2 = 1$$

$$\sum_J \sum_{M=-j}^{M=j} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 m'_1 m'_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}$$

$$\sum_J \sum_M \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle^2 = 1$$

- $\langle j_1 j_2 J - j_1 | JJ \rangle$  réel et positif.
- $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 + j_2 M \rangle \geq 0$
- $\langle j_1 j_2 j_1 M - j_1 | JM \rangle \geq 0$
- signe  $\langle j_1 j_2 j_1 m_1 m_2 | J - J \rangle = (-1)^{j_2 + m_2}$
- $\langle j_2 j_1 m_2 m_1 | JM \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$
- $\langle j_1 j_2 - m_1 - m_2 | J - M \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$
- $\langle jjj - j | 00 \rangle > 0$

# Chapitre 2

## THEORIE DES PERTURBATIONS

### 2.1 Perturbations stationnaires-cas non dégénéré

L'étude d'un système quantique consiste à résoudre le problème aux valeurs propres de l'hamiltonien  $H$  décrivant le système. Dans la plupart des cas il est impossible de déterminer rigoureusement les niveaux du système. Il est alors nécessaire d'utiliser les techniques de calcul approché qui sont basées sur le calcul des perturbations et des variations.

La méthode des perturbations est appliquée lorsque l'hamiltonien du problème est de la forme :  $H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$  avec  $H$  ne dépendant pas du temps.

$\lambda H_1$  est une petite correction ou "perturbation" devant le terme principal  $H_0$  les éléments de matrice de  $\lambda H_1$  sont très petits devant ceux de  $H_0$  c'est à dire :

$$\lambda \langle i | H_1 | j \rangle \ll \langle i | H_0 | j \rangle$$

$H_1$  est comparable à  $H_0$  par contre  $\lambda \ll 1$ .

$H(\lambda)$ ,  $H_0$  et  $H_1$  sont hermitiques et  $\lambda$  réel.

On suppose que le problème aux valeurs propres de  $H_0$  est résolu.

$$H_0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0$$

La méthode des perturbations consiste à développer les valeurs propres et états propres de  $H(\lambda)$  en puissance de  $\lambda$  en ne conservant qu'un nombre limité de termes.

Les niveaux d'énergie  $E_i^0$  sont simples, en général les niveaux  $E_i(\lambda)$  le seront aussi :

$$\lambda \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{aligned} E_i(\lambda) &\rightarrow E_i^0 \\ |\psi_i(\lambda)\rangle &\rightarrow |\psi_i^0\rangle \end{aligned} \quad (2.1)$$

$E_i(\lambda)$  et  $|\psi_i(\lambda)\rangle$  polynome en puissance de  $\lambda$

$$\begin{cases} E_i(\lambda) = E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ |\psi_i(\lambda)\rangle = |\psi_i^0\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \end{cases} \quad (2.2)$$

$E_i(\lambda)$  et  $|\psi_i(\lambda)\rangle$  sont valeur propre et vecteur propre de  $H(\lambda)$ .

$$H(\lambda)|\psi_i(\lambda)\rangle = E_i(\lambda)|\psi_i(\lambda)\rangle = (H_0 + \lambda H_1)\{|\psi_i^0\rangle + \lambda|\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_i^{(2)}\rangle + \dots\} = \{E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)}\} |\psi_i^0\rangle \quad (2.3)$$

Cette équation est vérifiée quel que soit  $\lambda$ , par conséquent les coefficients des polynômes en  $\lambda$  sont égaux.

$$\begin{aligned} \lambda^0 &\rightarrow (H_0 - E_i^0)|\psi_i^0\rangle = 0 \\ \lambda^1 &\rightarrow (H_0 - E_i^0)|\psi_i^{(1)}\rangle = -(H^{(1)} - E_i^{(1)})|\psi_i^0\rangle \\ \lambda^2 &\rightarrow (H_0 - E_i^0)|\psi_i^{(2)}\rangle = -(H^{(1)} - E_i^{(1)})|\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\psi_i^0\rangle \\ \lambda^3 &\rightarrow (H_0 - E_i^0)|\psi_i^{(3)}\rangle = -(H^{(1)} - E_i^{(1)})|\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)}|\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)}|\psi_i^0\rangle \\ \lambda^q &\rightarrow (H_0 - E_i^0)|\psi_i^{(q)}\rangle = -(H^{(1)} - E_i^{(1)})|\psi_i^{(q-1)}\rangle + E_i^{(2)}|\psi_i^{(q-2)}\rangle + \dots + E_i^{(q)}|\psi_i^0\rangle \end{aligned} \quad (2.4)$$

L'état non-perturbé  $|\psi_i^0\rangle$  est normé :  $\langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle = 1$ , on impose à  $|\psi_i(\lambda)\rangle$  d'être normé  $\langle \psi_i(\lambda) | \psi_i(\lambda) \rangle = 1$

A l'ordre 1 :

$$\langle \psi_i(\lambda) | \psi_i(\lambda) \rangle = [\langle \psi_i^0 | + \lambda \langle \psi_i^1 |][|\psi_i^0\rangle + \lambda|\psi_i^1\rangle] + 0(\lambda^2) = \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle + \lambda[\langle \psi_i^0 | \psi_i^1 \rangle + \langle \psi_i^1 | \psi_i^0 \rangle] + 0(\lambda^2) = 1$$

La phase de  $|\psi_i^0\rangle$  est choisie tel que le produit scalaire  $\langle \psi_i^0 | \psi_i(\lambda) \rangle$  soit réel ce qui donne :

$$\langle \psi_i^0 | \psi_i^1 \rangle = \langle \psi_i^1 | \psi_i^0 \rangle = 0$$

Pour l'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i(\lambda) | \psi_i(\lambda) \rangle &= [\langle \psi_i^0 | + \lambda \langle \psi_i^1 | + \lambda^2 \langle \psi_i^2 |][|\psi_i^0\rangle + \lambda|\psi_i^1\rangle + \lambda^2|\psi_i^2\rangle] + 0(\lambda^3) \\ 1 &= 1 + \lambda^2[\langle \psi_i^2 | \psi_i^0 \rangle + \langle \psi_i^0 | \psi_i^2 \rangle + \langle \psi_i^1 | \psi_i^1 \rangle] \\ \langle \psi_i^2 | \psi_i^0 \rangle + \langle \psi_i^0 | \psi_i^2 \rangle + \langle \psi_i^1 | \psi_i^1 \rangle &= 0 \\ 2 \langle \psi_i^2 | \psi_i^0 \rangle &= - \langle \psi_i^1 | \psi_i^1 \rangle \end{aligned}$$

### 2.1.1 Correction à l'ordre 1

$$\begin{aligned} (H_0 - E_i^0)|\psi_i^{(1)}\rangle &= -(H^{(1)} - E_i^{(1)})|\psi_i^0\rangle \\ 0 &= E_i^{(1)} \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle - \langle \psi_i^0 | H_1 | \psi_i^0 \rangle \end{aligned}$$

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^0 | H_1 | \psi_i^0 \rangle$$

La correction au premier ordre de l'énergie est égale à la valeur moyenne de l'hamiltonien perturbateur sur l'état non perturbé.

$$E_i(\lambda) = E_i^0 + \langle \psi_i^0 | \lambda H_1 | \psi_i^0 \rangle$$

### 2.1.2 Correction à l'ordre 1 du vecteur propre

$$\begin{aligned} (H_0 - E_i^0)|\psi_i^{(1)}\rangle &= -(H^{(1)} - E_i^{(1)})|\psi_i^0\rangle \\ |\psi_i^0\rangle &\text{ forment une base orthonormée} \end{aligned}$$

$$\sum_i |\psi_i^\circ\rangle \langle \psi_i^\circ| = \mathbb{1}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^\circ | (H_0 - E_i^\circ) | \psi_i^{(1)} \rangle &= \langle \psi_j^\circ | [-(H^{(1)} - E_i^{(1)})] | \psi_i^\circ \rangle \\ \langle \psi_j^\circ | H_0 | \psi_i^{(1)} \rangle - E_i^\circ \langle \psi_j^\circ | \psi_i^{(1)} \rangle &= E_i^{(1)} \langle \psi_j^\circ | \psi_i^\circ \rangle - \langle \psi_j^\circ | H_1 | \psi_i^\circ \rangle \\ (E_j^\circ - E_i^\circ) \langle \psi_j^\circ | \psi_i^{(1)} \rangle &= \langle \psi_j^\circ | H_1 | \psi_i^\circ \rangle \\ \langle \psi_j^\circ | \psi_i^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \psi_j^\circ | H_1 | \psi_i^\circ \rangle}{E_i^\circ - E_j^\circ} \end{aligned}$$

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^\circ | H_1 | \psi_i^\circ \rangle}{E_i^\circ - E_j^\circ} |\psi_j^\circ\rangle$$

$|\psi_i^{(1)}\rangle$  est une superposition linéaire de tous les états non perturbés autres  $|\psi_i^\circ\rangle$ .

$$|\psi_i(\lambda)\rangle = |\psi_i^\circ\rangle + \lambda \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^\circ | H_1 | \psi_i^\circ \rangle}{E_i^\circ - E_j^\circ} |\psi_j^\circ\rangle$$

### 2.1.3 Correction à l'ordre 2 de l'énergie

$$(H_0 - E_i^\circ) |\psi_i^{(2)}\rangle = -(H^{(1)} - E_i^{(1)}) |\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\psi_i^\circ\rangle$$

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i^\circ | H_1 | \psi_i^{(1)} \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_i^\circ | H_1 | \psi_j^\circ \rangle|^2}{E_i^\circ - E_j^\circ}$$

$$E_i^\circ(\lambda) = E_i^\circ + \lambda \langle \psi_i^\circ | H_1 | \psi_i^\circ \rangle + \lambda^2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_i^\circ | H_1 | \psi_j^\circ \rangle|^2}{E_i^\circ - E_j^\circ} + 0(\lambda^3)$$

## 2.2 Problème : effet zeeman anormal et interaction dipolaire

La configuration électronique de l'atome  $\text{Zn}^+$  (atome une fois ionisé  $Z = 29$ ) est, dans l'état fondamental :

$$1S^2 \quad 2S^2 \quad 2P^6 \quad 3S^2 \quad 3P^6 \quad 3D^{10} \quad 4S \quad (\text{un électron de valence})$$

L'atome est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  constant dirigé suivant l'axe  $oz$ , si l'on tient compte de l'interaction spin-orbite l'hamiltonien total devient :  $H = H^\circ + H^1$  avec

$$H^1 = \gamma \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B \cdot B}{\hbar} (L_z + 2S_z)$$

1. En considérant  $H^1$  comme un hamiltonien de perturbations par rapport à  $H^\circ$  dont les états propres sont états propres de  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $L_z$ ,  $S_z$  (nombres quantiques :  $L$ ,  $S$ ,  $m_L$ ,

$m_s$ ), étudier les niveaux d'énergie du système, après avoir montré la relation suivante :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+)$$

2. En déduire les facteurs de Landé de ces niveaux.
3. Que deviennent les résultats précédents si :

- (a)  $\mu_B \cdot B \ll \frac{\gamma \hbar^2}{2}$  (effet Zeeman "anormal")
- (b)  $\mu_B \cdot B \gg \frac{\gamma \hbar^2}{2}$  (effet Paschen-Back)

Dans ce dernier cas quelles sont les règles de sélection sur  $\mathbf{l}$ ,  $m_l$  et  $m_s$  pour les transitions permises induites par interaction dipolaire.

4. On applique les résultats précédents à la transition optique **4D** - **4P** ( D correspond à  $L=2$ , P à  $L=1$ ) induite par interaction dipolaire électrique. Etablir que si  $B=0$ , cette transition correspond à un triplet de longueurs d'onde  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Quelles sont les règles de sélection sur  $\mathbf{l}$  et  $\mathbf{j}$ , avec  $j = l \pm \frac{1}{2}$ .
5. L'atome est placé dans un champ  $B = 2T$ . Sachant que  $\lambda_1 = 2100.53 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 2102.88 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_3 = 2064.93 \text{ \AA}$ .
  - (a) Montrer que l'on est dans les conditions de l'effet Zeeman "anormal".
  - (b) Calculer le facteur de Landé relatif à chaque niveau initial.
  - (c) Etudier la décomposition de chacune des raies initiales.
    - Quelles sont les transitions permises et les règles de sélection sur  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{j}$  et  $m_j$

Données numériques :  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ ,  $\mu_B = 9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ ,  $c = 2.997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

## 2.3 Calcul des perturbations pour les problèmes dépendants du temps

Considérons un système physique d'hamiltonien  $H_o$ , dont le problème aux valeurs propres est résolu  $H_o |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$ . On considère que  $H_o$  a un spectre discret de valeurs propres.

A l'instant  $t = 0$ , une perturbation est appliquée au système, l'hamiltonien devient :  $H(t) = H_o + \lambda H_1(t)$ ,  $\lambda$  paramètre réel très inférieur à 1. A l'instant  $t = 0$  le système est dans l'état  $|\psi_i\rangle$ , on applique la perturbation, le système va évoluer conformément à l'équation de Schrodinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_o + \lambda H_1(t)] |\psi(t)\rangle$$

La solution à  $t = 0$  est  $|\psi(t=0)\rangle = |\psi_i\rangle$ , on suppose qu'à l'instant  $t$  le système se trouve dans l'état  $|\psi_f(t)\rangle$ .

$$\begin{array}{ccc} |\psi_i\rangle & \rightarrow & |\psi(t)\rangle \\ t = 0 & \lambda H_1(t) & t \end{array}$$

La probabilité de transition  $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_f\rangle$

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

Soit  $C_n(t)$  les composantes de  $|\psi(t)\rangle$  dans la base  $|\psi_n\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\psi_n\rangle$$

$$C_n(t) = \langle \psi_n | \psi(t) \rangle$$

On remplace  $|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\psi_n\rangle$  dans l'équation de Schrodinger :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n C_n(t) |\psi_n\rangle &= [H_0 + \lambda H_1(t)] \sum_n C_n(t) |\psi_n\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n C_n(t) \langle \psi_{n'} | \psi_n \rangle &= E_n C_n(t) + \lambda \sum_n C_n(t) \langle \psi_{n'} | H_1 | \psi_n \rangle \\ i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} &= E_n C_n(t) + \lambda \sum_n C_n(t) H_{nn'}^1(t) \end{aligned}$$

C'est un système d'équations différentielles couplées à cause du second membre : En prenant  $\langle \psi_{n'} | H_1 | \psi_n \rangle = 0$  ce système se réduit à

$$i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = E_n C_n(t)$$

Si  $\langle \psi_{n'} | H_1 | \psi_n \rangle \neq 0 \iff \lambda \langle \psi_{n'} | H_1 | \psi_n \rangle \ll E_n$

Les solutions  $C_n(t)$  sont de la forme :

$$C_n(t) = b_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$$

On peut approcher la solution de  $C_n(t)$  par :

$$C_n(t) = b_n(t) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n b_n(t) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n b_n(t) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |\psi_n\rangle = [H_0 + \lambda H_1(t)] \sum_n b_n(t) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |\psi_n\rangle$$

$$i\hbar \sum_n \left( \frac{db_n(t)}{dt} + \frac{E_n b_n(t)}{i\hbar} \right) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |\psi_n\rangle = \sum_n b_n(t) E_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |\psi_n\rangle + \sum_n b_n(t) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \lambda H_1(t) |\psi_n\rangle$$

$$i\hbar \dot{b}_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} = \sum_n b_n(t) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \lambda \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle$$

$$\dot{b}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n b_n(t) e^{\frac{(E_n - E_k)t}{i\hbar}} \lambda \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle$$

On défini :  $\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$

$$\dot{b}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n b_n(t) e^{i\omega_{kn}t} \lambda \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle$$

Le problème sera complètement résolu si on arrive à résoudre ce système d'équations différentielles couplées et en tenant compte des conditions initiales de  $|\psi_o(t)\rangle$ . Les coefficients  $b_k(t)$  sont des fonctions de  $\lambda$  autour de l'origine :

$$b_k(t) = b_k^o(t) + \lambda b_k^1(t) + \dots + \lambda^p b_k^p(t) + \dots$$

En introduisant ce développement dans l'équation ci-dessus nous identifions les coefficients des puissance de  $\lambda$  :

$$\begin{cases} \text{ordre 0 : } i\hbar \dots b_k^o(t) = 0 \\ \text{ordre 1 : } i\hbar \dot{b}_k^1(t) = \sum_n b_n^o(t) e^{-i\frac{(E_n - E_k)t}{\hbar}} \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle \\ \text{ordre r : } i\hbar \dot{b}_k^r(t) = \sum_n b_n^{r-1}(t) e^{-i\frac{(E_n - E_k)t}{\hbar}} \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle \end{cases} \quad (2.5)$$

Le terme à l'ordre 0 est résolu par la connaissance de l'état initial avant l'application de la perturbation, l'insertion de ce terme dans le terme à l'ordre 1 permet de calculer ce dernier, et ainsi de suite...

Il faut donc résoudre ce système d'équations différentielles pour  $t < 0$  le système est dans l'état  $|\psi_n\rangle$  c'est à dire on a  $b_n = 1$  et  $b_{n \neq k} = 0$ .

On suppose que la perturbation est suffisamment faible pour que à des temps petits on ait  $b_n \approx 1$  et les  $b_{n \neq k} = 0$  mais pas nuls, on néglige les  $b_{n \neq k}$  dans la sommation.

$$\dot{b}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{kn}t} \lambda \langle \psi_k | H_1(t) | \psi_n \rangle$$

$$b_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{kn}t'} \lambda \langle \psi_k | H_1(t') | \psi_n \rangle dt'$$

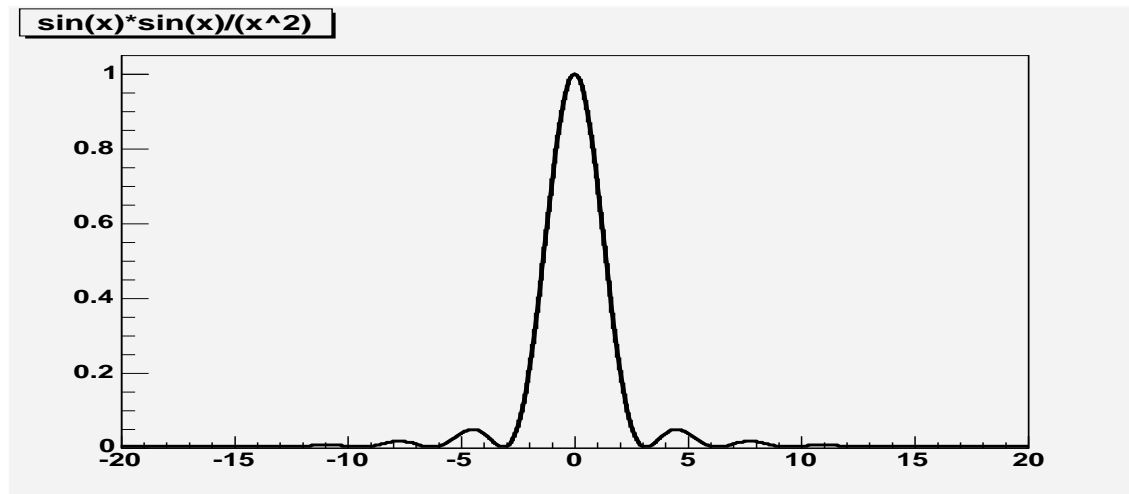
$|b_k(t)|^2$  évolue en fonction du temps on peut avoir des transitions. La probabilité de transition :

$$\lambda_{n \rightarrow k}(t) = |b_k(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{kn}t'} \lambda \langle \psi_k | H_1(t') | \psi_n \rangle dt' \right|^2$$

Si  $H_1$  ne dépend explicitement du temps :

$$\lambda_{n \rightarrow k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\lambda \langle \psi_k | H_1 | \psi_n \rangle|^2 \left| \int_0^t e^{i\omega_{kn}t'} dt' \right|^2$$

$$\lambda_{n \rightarrow k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\lambda \langle \psi_k | H_1 | \psi_n \rangle|^2 \left| \frac{e^{i\omega_{kn}t} - 1}{i\omega_{kn}} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\lambda \langle \psi_k | H_1 | \psi_n \rangle|^2 t^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{kn}t}{2}\right)}{\left(\frac{\omega_{kn}t}{2}\right)^2}$$

FIG. 2.1 – Fonction :  $\sin(x)^2/x^2$ 

La fonction  $\frac{\sin^2 y}{y^2}$  admet des valeurs notables dans l'intervalle  $|y| \leq \pi$  ce qui correspond à  $(E_k - E_n)t < 2\pi\hbar = h$ .

Cette condition correspond à : le résultat le plus probable est l'état  $\psi_k = \psi_n$ .  $|E_k - E_n| \lesssim \frac{h}{t}$  cette inégalité exprime le fait que les transitions ont lieu vers des niveaux d'arrivée très serrés.

Si  $t$  est grand  $\rightarrow |E_k - E_n| =$  très petite.

La probabilité totale de transition de  $E_n \rightarrow E_f$  à  $\delta E$  près est donnée par la somme des probabilités individuelles correspondant à chaque état d'arrivée  $E_k$

$$P_{i \leftrightarrow f}(t) = \sum_k \lambda_{n \leftrightarrow k}(t)$$

Les niveaux d'arrivée sont séparés par  $\delta E$  très petite, on peut remplacer  $\sum_k$  par une intégration en introduisant la densité des niveaux d'arrivée  $D(E_k)$ .

$$P_{i \leftrightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int dE_k D(E_k) |\langle \psi_k | \lambda H_1 | \psi_n \rangle|^2 t^2 \left( \frac{\sin \frac{\omega_{kn} t}{2}}{\frac{\omega_{kn} t}{2}} \right)^2$$

On fait le changement de variables :

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$$

$$E_k = E_n + 2\hbar x \quad \text{c'est à dire} \quad \omega_{kn} = 2x$$

$$E_n = E_f \quad dE_k = 2\hbar dx$$

$$P_{if}(t) = \frac{2t}{\hbar} \int dx D(E_f + 2\hbar x) |\langle \psi_k | \lambda H_1 | \psi_i \rangle|^2 \frac{\sin^2 xt}{tx^2}$$

$$x = 0 \quad f(x=0) = \frac{2}{\hbar} D(E_f) |\langle \psi_f | \lambda H_1 | \psi_i \rangle|^2 t$$

Avec :

$$f(x) = \frac{2t}{\hbar} D(E_f + 2\hbar x) | \langle \psi_k | \lambda H_1 | \psi_i \rangle |^2$$

$$P_{if} = \int f(x) \frac{\sin^2 xt}{tx^2} dx$$

Or on sait que :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int f(x) \frac{\sin^2 xt}{tx^2} dx = \pi f(0)$$

Car :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$$

$$\begin{cases} I(\lambda) & = \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \frac{\sin^2 \lambda x}{\lambda x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dy f\left(\frac{y}{\lambda}\right) \frac{\sin^2 y}{y^2} \\ \lambda \text{ très grand} & f\left(\frac{y}{\lambda}\right) = f(0) \end{cases} \quad (2.6)$$

$$P_{if}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} | \langle \psi_f | \lambda H_1 | \psi_i \rangle |^2 D(E_f)$$

La probabilité par unité de temps est :

$$\lambda_{if}(t) = \frac{P_{if}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \psi_f | \lambda H_1 | \psi_i \rangle |^2 D(E_f)$$

Cette expression est la règle d'or de Fermi.

## 2.4 Perturbations fonctions sinusoidales du temps

Soit

$$H^1(t) = \alpha e^{-i\omega t} + \alpha^+ e^{i\omega t} \equiv A \sin \omega t$$

$\alpha$  et  $\alpha^+$  sont indépendantes du temps.

La probabilité de transition d'un état  $|\psi_i\rangle \leftrightarrow |\psi_j\rangle$

$$\lambda_{ij}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \psi_j | H^1(t') | \psi_i \rangle e^{i\omega_{ji}t'} dt' \right|^2$$

$$\lambda_{ij}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i(\omega_{ij}-\omega)t'} \alpha_{ji} dt' + e^{i(\omega_{ij}+\omega)t'} \alpha_{ji}^+ dt' \right|^2$$

$$\lambda_{ij}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \alpha_{ji} \frac{e^{i(\omega_{ji}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{ji}-\omega)} + \alpha_{ji}^+ \frac{e^{i(\omega_{ji}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{ji}+\omega)} \right|^2$$

$$\lambda_{ij}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \alpha_{ji} \frac{1 - e^{i(\omega_{ji}-\omega)t}}{i(\omega_{ji}-\omega)} + \alpha_{ji}^+ \frac{1 - e^{i(\omega_{ji}+\omega)t}}{i(\omega_{ji}+\omega)} \right|^2$$

Si  $\omega_{ji} \approx \omega$  le premier terme est très grand devant le second, si au contraire  $\omega \approx -\omega_{ji}$  le second terme est prépondérant par rapport au premier.

$$E_j - E_i = -\hbar\omega \quad \longleftrightarrow \quad E_j = E_i - \hbar\omega$$

Si  $\omega_{ji} \approx \omega$   $E_j - E_i = \hbar\omega$  Absorption

Le système absorbe un quantum d'énergie  $\hbar\omega$ .

$$\lambda_{if} = \frac{1}{\hbar^2} |\alpha_{ji}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{ji} - \omega) \frac{t}{2}}{\left(\frac{\omega_{ji} - \omega}{2}\right)^2}$$

Les transitions ne sont probables que si elles satisfont la condition de Bohr ci-après :

$$E_f - E_i \approx \pm \hbar\omega \quad \text{à} \quad \frac{\hbar}{t} \quad \text{près}$$

Si nous avons une transition vers un continuum d'énergie :

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2} \int dE_j D(E_j) |\alpha_{ji}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{ji} - \omega) \frac{t}{2}}{\left(\frac{\omega_{ji} - \omega}{2}\right)^2}$$

$$\text{Si on pose} \quad \frac{\omega_{ji} - \omega}{2} = x$$

$$\Rightarrow E_j = E_i + \hbar\omega + 2\hbar x = E_f + 2\hbar x$$

$$P_{if}(t) = \frac{2\hbar t}{\hbar^2} \int dx D(E_f + 2\hbar x) |\alpha_{ji}|^2 \frac{\sin^2 xt}{x^2 t}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int dx D(E_f + 2\hbar x) |\alpha_{ji}|^2 \frac{\sin^2 xt}{x^2 t} = \pi D(E_f) |\alpha_{ji}|^2$$

$$\frac{P_{if}(t)}{t} = W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} D(E_f) |\alpha_{ji}|^2$$

$$\text{Absorption} \quad W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} D(E_f) |\langle \psi_f | \alpha | \psi_i \rangle|^2$$

Si le système émet un quantum d'énergie  $\hbar\omega$ , le même traitement que précédemment donne une probabilité d'émission égale :

$$E_j - E_i = -\hbar\omega \quad \longleftrightarrow \quad E_j = E_i - \hbar\omega$$

$$\text{émission} \quad W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \alpha^+ | \psi_i \rangle|^2 D(E_f)$$

Ces probabilités d'émission et d'absorption peuvent être appliquées au cas de l'interaction d'un atome avec une onde électromagnétique.

$$\overrightarrow{A}(r, t) = \overrightarrow{A}_0 e^{i(kr - \omega t)} + CC$$

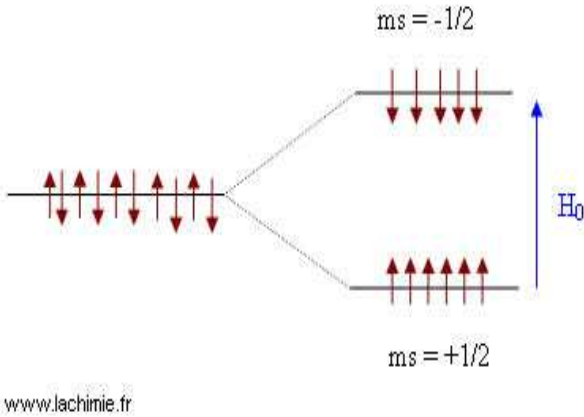


FIG. 2.2 – Levée de la dégénérescence

### 2.4.1 Application à la résonance magnétique :

On prend un moment magnétique  $\vec{\mu}$  qui est soit électronique ou nucléaire :

$$\vec{\mu} = -g_J \cdot \mu_e \vec{J} \quad \text{avec} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\mu_z \cdot H_0 = g_J \mu_B H_0 \cdot J_z = \hbar \omega_0 J_z$$

$\omega_0$  est la fréquence de Larmor, les énergies de  $H$  sont :

$$E_n = \hbar \omega_0 m$$

On lève la dégénérescence des niveaux d'énergie en fonction de la projection du moment cinétique suivant  $z$

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \gamma \vec{J} \wedge \vec{B}_0 \quad \frac{dJ_z}{dt} = 0 \quad \theta = Cste$$

Si on ajoute un champ magnétique  $H^1(t)$  dans le plan  $XOY$  et perpendiculaire à  $H_0$  :

$$H^1(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1 = -\mu_x H_{1x} - \mu_y H_{1y} = g_J \mu_B (J_x H_{1x} + J_y H_{1y})$$

$$H_{1x} = H_1 \cos \omega t \quad H_{1y} = H_1 \sin \omega t$$

$$= H_1 g_J \mu_B \left( \frac{J_+ + J_-}{2} \cos(\omega t) + \frac{J_+ - J_-}{2i} \sin(\omega t) \right)$$

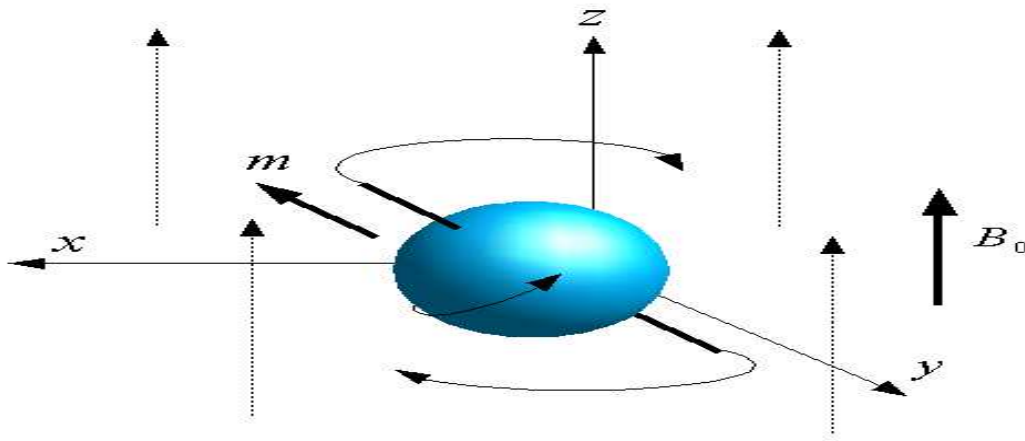


FIG. 2.3 – Precession de Larmor

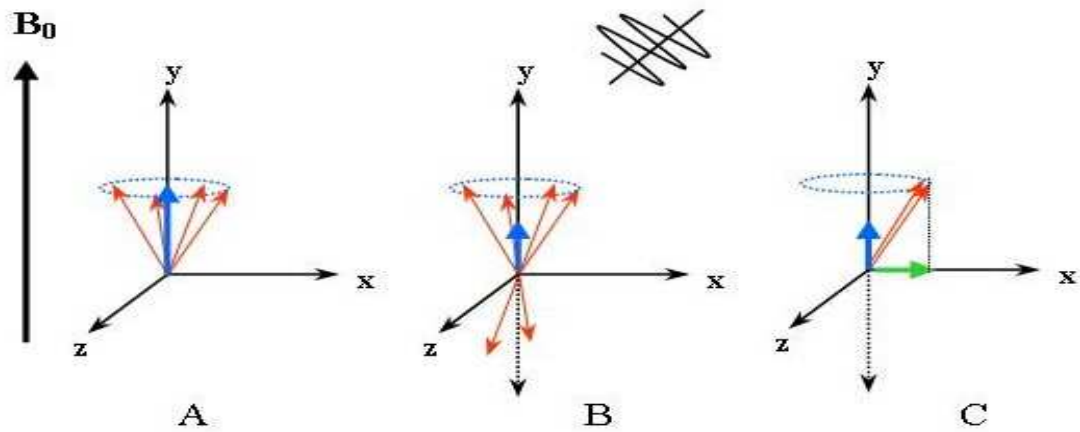


FIG. 2.4 – Résonance magnétique nucléaire

$$\begin{aligned}
 H^1(t) &= H_1 g_J \mu_B \left[ \left( \frac{J_+ + J_-}{2} \right) \left( \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) + \left( \frac{J_+ - J_-}{2i} \right) \left( \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} \right) \right] \\
 &= \frac{g_J \mu_B H_1}{2} (J_+ e^{-i\omega t} + J_- e^{i\omega t})
 \end{aligned}$$

On est ramené au cas précédent en posant :

$$\alpha = \frac{g_J \mu_B H_1}{2} J_+ \quad \Rightarrow \quad \alpha^+ = \frac{g_J \mu_B H_1}{2} J_-$$

$$J_+ |m\rangle \rightarrow |m+1\rangle$$

$$W_{m \rightarrow m+1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{g_J \mu_B H_1}{2} \right)^2 |\langle m+1 | J_+ | m \rangle|^2 D(E_m + \hbar\omega)$$

$$W_{m \rightarrow m+1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{gJ\mu_B H_1}{2} \right)^2 (J(J+1) - m(m+1)) D(E_m + \hbar\omega)$$

Il faut que  $\omega$  soit proche de  $\omega_0$ , pour un temps infini on doit avoir  $\omega = \omega_0$ . Pour  $\omega = \omega_0$  on a un signal de résonance.

Pour  $J_- \quad m \longrightarrow m-1$

$$W_{m \rightarrow m-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{gJ\mu_B H_1}{2} \right)^2 (J(J+1) - m(m-1)) D(E_m - \hbar\omega)$$

# Chapitre 3

## Structure fine et hyperfine

### 3.1 Structure fine

Si on tient compte du spin dans l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène, la classification des états atomiques nécessite l'utilisation de quatre nombres quantiques :  $|n, l, m, \sigma\rangle$ , avec  $\sigma = \pm$ . Les états  $\sigma = \pm$  sont dégénérés en énergie si on tient pas compte de l'interaction coulombienne. L'interaction spin-orbite lève cette dégénérescence et les états propres dans ce cas sont  $|n, l, j, m_j\rangle$  états propres du moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$ , leur énergie ne dépend pas du nombre quantique  $m_j$ , projection de  $\vec{J}$  sur l'axe des z, car l'hamiltonien est invariant par rotation. Dans le cas d'un seul électron de moment cinétique orbital l et de spin  $\frac{1}{2}$ , les valeurs de j sont :

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

sauf pour  $l = 0$  où  $j = \frac{1}{2}$

on peut classer alors les états à l'aide de ces nombres quantiques, la notation spectroscopique consiste à rajouter la valeur de j à droite du du symbole (nl).

$$2p_{\frac{3}{2}} \quad n = 2, l = 1, j = \frac{3}{2} = l + \frac{1}{2}$$

$$3d_{\frac{3}{2}} \quad n = 3, l = 2, j = \frac{3}{2} = l - \frac{1}{2}$$

### 3.2 Structure fine des atomes hydrogenoides

Les resonances des atomes se décomposent en deux composantes. Dans le cas du Sodium nous avons, la ligne jaune correspondant à la transition  $3p \rightarrow 3s$ , qui se décompose en deux composantes appelées  $D_1$  et  $D_2$  de longueur d'onde  $\lambda_1 \approx 589.6nm$  et  $\lambda_2 = 589.0nm$ . Le même effet est observé dans l'atome d'hydrogène la raie  $\alpha$  de Lyman de la transition  $2p \rightarrow 1s$  se décompose en deux composantes. Cette décomposition est due à l'interaction spin-orbite. Le

premier niveau de moment cinétique orbital  $l = 1$  (état p) se décompose en deux sous niveaux à cause de l'interaction Spin-Orbite. Un sous niveau correspond à  $j = \frac{3}{2}$  et l'autre à  $j = \frac{1}{2}$ . Cette décomposition est faible comparée à la différence d'énergie entre les états initiaux (1s et 2p pour l'hydrogène). la différence d'énergie  $2p_{\frac{3}{2}} - 2p_{\frac{1}{2}}$  est de l'ordre de  $4.5 \times 10^{-5} eV$ , pour l'hydrogène correspondant à une fréquence de 10GHz, dans le cas du sodium la différence est  $3p_{\frac{3}{2}} - 3p_{\frac{1}{2}}$  est de  $2 \times 10^{-3} eV$  correspondant à une fréquence de 500 GHz.

Le couplage Spin-Orbite, est dû aux corrections relativistes, il apparaît naturellement dans l'équation de Dirac. Mais il peut être compris à travers des arguments classiques. Si on considère l'atome d'hydrogène comme un électron animée d'une vitesse  $v$  autour du proton considéré au repos du fait de sa masse largement supérieure à celle de l'électron. Le proton crée un champ électrostatique agissant sur l'électron.

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon r^3} \vec{r}$$

Dans un référentiel attaché à l'électron, le proton est animé d'une vitesse  $-\vec{v}$  par conséquent au champ électrique il faut rajouter un champ magnétique :

$$\vec{B} = -\vec{v} \times \frac{\vec{E}}{c^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon r^3 m_e c^2} \vec{L}$$

puisque  $\vec{L} = m_e \vec{r} \times \vec{v}$  est le moment cinétique orbital de l'électron dans le système du laboratoire. Dans l'expression de  $\vec{B}$  nous avons considéré uniquement les termes dominants de  $\frac{v}{c}$ . Le moment magnétique de Spin  $\vec{\mu}_s = -(\frac{q}{m_e}) \vec{S}$  interagit avec le champ magnétique donne une énergie magnétique de la forme :

$$W_{s.o} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

L'hamiltonien Spin-Orbite est obtenu en remplaçant les quantités  $\vec{r}$ ,  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  par les opérateurs correspondants.

On peut écrire l'expression ci-dessus en utilisant les unités atomiques naturelles , c'est à dire le rayon de Bohr  $a_1$  l'énergie d'ionisation  $E_I$  et la constante de structure fine  $\alpha$  :

$$W_{s.o} = \alpha^2 E_I \left( \frac{a_1}{r} \right)^3 \frac{L \cdot S}{\hbar^2}$$

### Remarques :

1. le couplage s.o est un effet relativiste, dans ce sens puisque  $\frac{a_1}{r}$  et  $\frac{L \cdot S}{\hbar^2}$  sont de l'ordre de 1, le couplage s.o est de l'ordre de  $\alpha^2 = (\frac{1}{137})^2$  comparé à l'effet principal. Ce qui évidemment de l'ordre de  $(\frac{v}{c})^2$ , puisque  $\frac{v}{c} \approx \alpha$ . arguments classiques.
2. Pour les état s ( $l = 0$ )  $W_{s.o}$  est nul. Cependant on peut montrer qu'il existe un déplacement dû aux effets relativistes appelé le terme de Darwin dont la valeur est :

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

Ce terme est nul pour  $l \neq 0$  du fait que  $\psi(0) = 0$ , ce terme affecte uniquement les états s.

Tous les termes peuvent être obtenus directement dans le cadre d'un traitement relativiste par l'équation de Dirac.

Le couplage spin-orbite est faible et on peut le calculer en utilisant la théorie des perturbations.

Dans la base  $|n, l, j, m\rangle$  l'opérateur  $L.S$  est diagonal :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

dont les valeurs propres sont :

$$\left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \hbar^2$$

L'écart d'énergie entre les états  $j = l + \frac{1}{2}$  et  $j = l - \frac{1}{2}$  c'est à dire les états  $2p_{\frac{3}{2}}$  et  $p_{\frac{1}{2}}$  est

$$\Delta E(n, l) = E(j = l + \frac{1}{2}) - E(j = l - \frac{1}{2}) = (l + \frac{1}{2}) A_{n,l}$$

avec

$$A_{n,l} = \alpha^2 E_I \int |\psi_{n,l,m}(r)|^2 \left( \frac{a_1}{r} \right)^3 d^3r$$

Cette quantité ne dépend pas de m

Le nom de constante de structure fine pour  $\alpha$  a été introduit par Sommerfeld qui calcula la structure fine de l'hydrogène.

### 3.3 Structure hyperfine; raie 21 cm de l'hydrogène :

les effets de l'interaction hyperfine proviennent de l'interaction magnétique entre les moments du spin de l'électron et du proton. Cette interaction est appelée l'interaction spin-spin, ou interaction hyperfine.

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_e &= \gamma_e \vec{S}_e, & \gamma_e &= -\frac{q}{m_e} \\ \vec{\mu}_p &= \gamma_p \vec{S}_p, & \gamma_e &\approx 2.79 \frac{q}{m_p} \end{aligned}$$

#### 3.3.1 Energie d'interaction :

le proton est considéré comme ponctuel. Le calcul du champ magnétique créé en un point r par un dipôle magnétique  $\mu_p$  localisé à l'origine est bien connu le résultat est :

$$B(r) = -\frac{\mu_o}{4\pi r^3} \left( \vec{\mu}_p - \frac{3(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2} \right) + \frac{2\mu_o}{3} \vec{\mu}_p \delta(r)$$

L'hamiltonien d'interaction entre le moment magnétique  $\vec{\mu}_e$  de l'électron et le champ magnétique est :

$$W = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}$$

Pour  $r \neq 0$ ,  $W$  se réduit à l'interaction dipôle - dipôle :

$$r \neq 0, \quad W_{dip} = \frac{\mu_o}{4\pi r^3} \left( \mu_e \mu_p - \frac{3(\mu_e r)(\mu_p r)}{r^2} \right)$$

Cette interaction n'intervient pas dans les calculs car, pour toute fonction  $g(r)$ ,  $r = |\vec{r}|$ ,

$$\int g(r) W_{dip}(r) d^3r = 0$$

le proton est considéré comme ponctuel, au point  $r = 0$  le champ présente une singularité à cause de la contribution du terme proportionnel à  $\delta(r)$ , ce qui conduit à l'interaction de contact d'hamiltonien :

$$W_{cont} = -\frac{2\mu_e}{3} \mu_e \cdot \mu_p \delta(r)$$

### 3.3.2 Application de la théorie de perturbations :

L'observable  $W$  agit sur les espaces de spin et d'espace. On considère que l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est à quatre variables. Les états sont écrits sous la forme :

$$|\psi \rangle = \psi_{100}(r) |\Sigma \rangle$$

Avec  $\psi_{100}(r)$  est la fonction d'onde de l'état fondamental :

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} \exp^{-\frac{r}{a_1}}$$

Au premier ordre des perturbations on doit diagonaliser  $W$  dans cet espace, considérons :

$$H_1 = \int \psi_{100}^*(r) W \psi_{100}(r) d^3r$$

$$H_1 = -\frac{2\mu_o}{3} \mu_e \cdot \mu_p |\psi_{100}(0)|^2$$

$H_1$  est un opérateur qui agit uniquement sur les états de spin, il peut être écrit sous la forme :

$$H_1 = \frac{A}{\hbar^2} S_e S_p$$

la constante  $A$  est :

$$A = -\frac{2}{3} \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{4}{a_1^3} \gamma_e \gamma_p \hbar^2 = \frac{16}{3} 2.79 \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 E_I$$

ce qui donne :

$$A \approx 5.87 \cdot 10^{-6} eV, \quad \nu = \frac{A}{\hbar} \approx 1417 MHz, \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \approx 21 cm$$

### 3.3.2.1 Diagonalisation de $H_1$ :

La diagonalisation de  $H_1$  dans l'espace de Hilbert des spins et d'espace est simple si on considère le moment cinétique total  $S = S_e + S_p$

$$S_e S_p = \frac{1}{2} (S^2 - S_e^2 - S_p^2)$$

ce terme est diagonal dans la base  $|S, M\rangle$  du moment cinétique total, avec les valeurs propres :

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[ S(S+1) - \frac{3}{2} \right] \quad \text{avec } S=0 \quad \text{et } S=1$$

L'état fondamental  $E_o = -E_I$  de l'atome d'hydrogène est décomposé par l'interaction hyperfine en deux sous niveaux correspondants au triplet  $|1, M\rangle$  et au singulet  $|0, 0\rangle$ .

$$E_+ = E_o + \frac{A}{4} \quad \text{état triplet } |1, M\rangle$$

$$E_- = E_o - \frac{3A}{4} \quad \text{état triplet } |0, 0\rangle$$

La différence entre ces deux énergies est égale à  $5.87 \cdot 10^{-6} eV$ , elle correspond à la raie caractéristique de l'hydrogène de longueur d'onde  $\lambda \approx 21 cm$

### 3.3.3 effet d'un champ extérieur

Si on place l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique extérieur, l'hamiltonien devient :

$$H_M = \frac{A}{\hbar^2} S_e \cdot S_p - \mu_e \cdot B_o - \mu_p \cdot B_o$$

Sachant que le magnéton nucléaire est très faible devant le magnéton de Bohr, on peut négliger le dernier terme, dans cette approximation la diagonalisation de  $H_M$  est simple. le splitting est donné par :

$$\left(\frac{A}{4}\right) + \eta \quad \longrightarrow \quad |1, 1\rangle$$

$$\left(\frac{A}{4}\right) + \eta \quad \longrightarrow \quad |1, -1\rangle$$

$$-\left(\frac{A}{4}\right) + \sqrt{\frac{A^2}{4} + \eta^2} \quad \longrightarrow \quad \cos \theta |1, 0\rangle + \sin \theta |0, 0\rangle$$

$$-\left(\frac{A}{4}\right) - \sqrt{\frac{A^2}{4} + \eta^2} \quad \longrightarrow \quad -\sin \theta |1, 0\rangle + \cos \theta |0, 0\rangle$$

Rajouter la figure et les commentaires

### 3.3.3.1 La raie 21 cm en astrophysique :

Dans les galaxies, la matière existe sous plusieurs formes. La matière interstellaire est composée principalement d'hydrogène sous forme diffuse avec des masses allant de 10 à 50% de la masse totale galactique visible. La température de ce gaz diffus est de l'ordre de 100 K, correspondant à une énergie cinétique de l'ordre  $kT \approx 10^{-2} eV$  très faible comparée à l'énergie d'ionisation  $A_I$ . Les atomes d'hydrogène ne peuvent pas être ionisés ou excités de leur fondamental aux états supérieurs de la série de Lyman. Par contre les transitions entre les deux états hyperfins  $S = 1$  et  $S = 0$  peuvent avoir lieu. L'émission de la raie 21 cm correspond à une émission spontanée de l'état  $S = 1$  à l'état  $S = 0$ . L'émission est très faible car la durée de vie du triplet  $S = 1$  est très longue  $\tau \approx 3.5 \cdot 10^{14} s \approx 10^7$  année. Toutefois, la quantité d'H dans ces nuages interstellaires est très importante, ce qui permet d'avoir une émission appréciable de la raie 21 cm.

# Chapitre 4

## Diffusion par un centre de force

### 4.1 Diffusion élastique par un centre de force fixe :

Un faisceau de particules considérées comme projectiles de vitesse  $v_o$  ou d'impulsion  $p_o$  subit une diffusion par une cible fixe. Le faisceau est diffusé dans l'angle solide  $d\Omega$  et suivant l'angle  $\theta$ . projectile :

$$\text{Energie des particules} : E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Le faisceau contient  $n$  particules par unité de volume.

Onde incidente :  $\psi_{inc} = C e^{ikz}$  avec  $|C|^2 \propto$  à la densité de particules

Pour une densité  $n$  on prend :

$$|c|^2 = 1 \quad \psi_{inc} = e^{ikz}$$

Pour une diffusion élastique : Flux incident =  $nv_o$ , nombre de particules par seconde

$$|\vec{k}_o| = |\vec{k}| = k$$

Le nombre de particules détectés dans la direction  $\theta$  et dans l'angle solide  $d\Omega$

$$dN = nv d\sigma(\theta) N_T$$

$N_T$  : nombre de particules constituant la cible par unité de surface perpendiculaire au faisceau. La constante de proportionnalité :  $d\sigma(\theta)$  est la section efficace.

$$d\sigma(\theta) = \frac{dN}{n \cdot v} \equiv \frac{[s]^{-1} [s]^{-1}}{[v]^{-1} [L]^{-1} [s]^{-1}} = [L]^2$$

$d\sigma(\theta)$  : Dimension d'une surface (1barn =  $10^{-24} \text{cm}^2$ )

$$dN = nv d\sigma(\theta) = nv \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = nv \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \frac{ds}{r^2}$$

Par Unité de surface  $dN = j_{diff}$  :

$$dN = j_{diff} = nv \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \frac{1}{r^2} = n'v$$

$$n' = n \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \frac{1}{r^2} \quad \psi_d = Ae^{ikr}$$

$$1 = |C|^2 = n \implies |A|^2 = \frac{n'}{n} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \frac{1}{r^2} = \frac{|f(\theta)|^2}{r^2}$$

$$A = \frac{f(\theta)}{r} \quad ; \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad \text{Section efficace différentielle}$$

$$\text{Loin du centre diffuseur : } \quad \psi_d = \frac{1}{r} f(\theta) e^{ikr}$$

Loin du centre diffuseur les solutions de l'équation de Schrodinger ont la forme ci-dessous :

$$\psi = e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}$$

La section efficace totale est donnée par :

$$\sigma_{tot} = \int_{(\Omega)} d\sigma = \int |f(\theta)|^2 \cdot d\Omega$$

$f(\theta)$  : Amplitude de diffusion.

Analytiquement, le problème revient à résoudre l'équation d'onde :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r)$$

Où le potentiel  $V(r)$  vérifie :

$$\begin{cases} rV(r) & \longrightarrow 0 \\ r & \longrightarrow \infty \end{cases} \quad (4.1)$$

Par conséquent le potentiel coulombien doit être traité à part.

- Conditions que doit satisfaire  $\psi(r)$  :

- Si  $U(r)$  est décroissante, la solution est alors en ondes planes  $\psi(r) \rightarrow e^{ikz}$
- La solution doit représenter à la fois le faisceau de projectiles incidents et des ondes sortantes qui auront été diffusées par la cible et qui sont données par  $\psi_d = \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}$

La solution est donc :

$$\psi = e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}$$

## 4.2 Approximation de Born :

$$\vec{\nabla}^2 \psi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) \psi(r) = 0$$

$$\psi = e^{ikz} + \psi_d$$

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

$$\vec{\nabla}^2 \psi_d + k^2 \psi_d = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) [\psi_d + e^{ikz}]$$

L'approximation de Born : On néglige  $\psi_d$  devant  $e^{ikz}$ . Le potentiel est faible i.e que l'énergie des particules incidentes est importante.

Pour les particules de faible énergie on utilise la méthode des ondes partielles.

$$\vec{\nabla}^2 \psi_d + k^2 \psi_d = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) \psi_d$$

Lemme Mathématique : Transformée de Fourier

$$F(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} f(\vec{x}) d^3\vec{x}$$

$$f(\vec{x}) = \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} F(\vec{k}) d^3\vec{k}$$

Equation du type :

$$\vec{\nabla}^2 f(\vec{x}) - \lambda^2 f(\vec{x}) = g(\vec{x})$$

dont  $f(x)$  inconnue et  $g(x)$  connue

$$T.F[\vec{\nabla}^2 f(\vec{x}) - \lambda^2 f(\vec{x})] = T.Fg(\vec{x})$$