

APPENDICE

A.I. Nous examinerons d'abord (AI, AII, AIII) des systèmes liés. Dans ce cas un potentiel à symétrie sphérique conduit toujours aux nombres quantiques n (radial) et ℓ (orbital) affectant les fonctions radiales. En conséquence, nous introduirons ces nombres quantiques dès le départ.

L'équation radiale (I 4.2) doit être examinée en fonction de l'énergie potentielle particulière qui y figure :

$$\left[d_{rr}^2 + \frac{2}{r} d_r - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - v(r) + \varepsilon_{m\ell} \right] R_{m\ell}(r) = 0. \quad (\text{A1})$$

Il est pratique d'opérer le changement de fonction qui supprime la dérivée première dans l'opérateur d'énergie cinétique :

$$S_{m\ell}(r) = r R_{m\ell}(r), \quad (\text{A2})$$

changement qui entraîne

$$\left[d_{rr}^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - v(r) + \varepsilon_{m\ell} \right] S_{m\ell}(r) = 0. \quad (\text{A3})$$

Dans les deux cas qui nous intéresseront ici, $v(r)$ est non singulier à l'origine. En ce cas le terme dominant est l'opérateur "centrifuge" $\ell(\ell+1)/r^2$. Autour de l'origine les deux solutions linéairement indépendantes se comportent comme

$$S_{m\ell} \approx r^{\ell+1} \quad \text{c'est-à-dire} \quad R_{m\ell} \approx r^{\ell} \quad (\text{A4})$$

et

$$S_{nl} \approx r^{-l} \quad \text{c'est-à-dire} \quad R_{nl} \approx r^{-l-1}. \quad (\text{A5})$$

Cette dernière solution est rejetée pour des raisons physiques.

A l'infini par contre, l'opérateur "centrifuge" ne joue aucun rôle ; le terme dominant doit être recherché soit dans ε_{nl} soit dans $v(r)$.

A. II Oscillateur harmonique (voir chapitre I, § 6)

Dans ce cas nous avons $\bar{V} = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$ et $v = \left(\frac{m \omega r}{\hbar} \right)^2$, terme qui dominera évidemment le comportement asymptotique. Pour obtenir ce comportement asymptotique, il nous suffit de retenir dans l'équation en S_{nl} les termes dominants à l'infini. Nous obtenons ainsi

$$\left[d_{rr}^2 + \varepsilon^\infty - \left(\frac{m \omega}{\hbar} \right)^2 r^2 \right] S^\infty = 0, \quad (\text{A6})$$

avec

$$S^\infty = e^{-\frac{m \omega}{\hbar} \frac{r^2}{2}} \quad (\text{A7})$$

et

$$E^\infty = \frac{\hbar^2}{2m} \varepsilon^\infty = \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (\text{A8})$$

Ce comportement asymptotique est indépendant des nombres quantiques.

Les comportements à l'origine et à l'infini étant déterminés, nous définissons une nouvelle fonction à partir de

$$R_{nl} = r^l S^\infty f_{nl}. \quad (\text{A9})$$

Elle satisfait à l'équation

$$\left\{ d_{rr}^2 + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \frac{m\omega}{\hbar} r \right) d_r + \left[\varepsilon_{nl} - (2l+3) \frac{m\omega}{\hbar} \right] \right\} f_{nl} = 0. \quad (\text{A10})$$

Si l'on recherchait une solution f_{nl} sous forme de série, il apparaîtrait immédiatement que cette série ne comporterait que les puissances paires (ou impaires) de r . Du fait que r^l a déjà extrait de R_{nl} le comportement à l'origine, il résulte que

$$f_{nl}(r) = g_{nl}(\alpha r^2) = g_{nl}(u). \quad (\text{A11})$$

En posant

$$\varepsilon'_{nl} = \varepsilon_{nl} - (2l+3) \frac{m\omega}{\hbar} \quad (\text{A12})$$

et en désignant par \dot{g} la dérivée par rapport à la nouvelle variable u , nous avons

$$u \ddot{g}_{nl} + \left(l + \frac{3}{2} - \frac{m\omega}{\hbar\alpha} u \right) \dot{g}_{nl} + \frac{\varepsilon'_{nl}}{4\alpha} g_{nl} = 0. \quad (\text{A13})$$

Cette équation peut être identifiée à celle de la fonction hypergéométrique confluyente ${}_1F_1(a; c; u)$,

$$u \ddot{y} + (c-u) \dot{y} - ay = 0, \quad (\text{A14})$$

moyennant les identifications :

$$\frac{m\omega}{\hbar\alpha} = 1, \quad (\text{A15})$$

$$l + \frac{3}{2} = c, \quad (\text{A16})$$

$$\frac{\varepsilon'_{nl}}{4\alpha} = -a. \quad (\text{A17})$$

L'équation (A15) fixe le paramètre α .

Le problème est maintenant mûr pour être quantifié. Les fonctions ${}_1F_1$ ne convergent pas à l'infini. Pour obtenir une fonction d'onde de carré sommable, il est nécessaire de tronquer la fonction ${}_1F_1$ en un polynôme, compte tenu de la convergence de S^∞ :

$$a = -n, \quad (\text{A18})$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$ désigne le nombre de noeuds radiaux (origine et infini exclus). Nous avons donc

$$\frac{\varepsilon'_{nl}}{4\alpha} = \frac{\varepsilon_{nl} - (2l+3) \frac{m\omega}{\hbar}}{4 \frac{m\omega}{\hbar}} = -a = n \quad (\text{A19})$$

ou

$$E_{nl} = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{3}{2} \right). \quad (\text{A20})$$

Finalement, les fonctions radiales sont décrites par

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{r^2}{2b^2}} {}_1F_1 \left(-n; l + \frac{3}{2}; \frac{r^2}{b^2} \right), \quad (\text{A21})$$

où

$$b^2 = \frac{\hbar}{m\omega}. \quad (\text{A22})$$

La norme se calcule au moyen de la fonction génératrice des polynômes de Laguerre, car

$${}_1F_1 \left(-n; \alpha+1; z \right) = \frac{n! \Gamma(\alpha+1)}{|\Gamma(n+\alpha+1)|^2} L_n^\alpha(z). \quad (\text{A23})$$

Cette norme vaut

$$\frac{1}{\Gamma(l + \frac{3}{2})} \left[\frac{2 \Gamma(m + l + \frac{3}{2})}{n! b^{2l+3}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (A24)$$

A. III Systèmes hydrogénoïdes (voir chapitre I § 6)

Dans ce cas nous avons $\bar{V} = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$

et $v = - \frac{2 Z_1 Z_2}{a_0 r}$ où $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$.

Cette fois c'est l'énergie qui dominera le comportement asymptotique ainsi que le montre l'équation

$$\left[d_{rr}^2 + \varepsilon_{nl} \right] S_{nl}^{\infty} = 0 \quad (A25)$$

avec

$$S_{nl}^{\infty} = e^{-\sqrt{-\varepsilon_{nl}} r} \quad (A26)$$

Le comportement asymptotique dépend de l'état considéré. Il a été supposé que le système était lié en imposant :

- a) que $\varepsilon_{nl} < 0$ et b) que la solution soit convergente (exponentielle décroissante).

Parallèlement au traitement de l'oscillateur harmonique, nous posons

$$R_{nl} = r^l S_{nl}^{\infty} f_{nl} \quad (A27)$$

et nous obtenons l'équation :

$$\left\{ d_{rr}^2 + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \sqrt{-\varepsilon_{nl}} \right) d_r + \frac{2}{r} \left[\frac{Z_1 Z_2}{a_0} - \sqrt{-\varepsilon_{nl}} (l+1) \right] \right\} f_{nl} = 0. \quad (A28)$$

Cette équation est très proche de celle de la fonction hypergéométrique ${}_1F_1(a; c; z)$. Pour permettre l'identification, il suffit d'opérer une dilatation :

$$r = \alpha \rho . \quad (\text{A29})$$

Nous avons alors, en posant $C = \frac{2Z_1 Z_2}{a_0} - 2\sqrt{-\varepsilon_{nl}} (l+1)$ et en désignant par \dot{f} la dérivée par rapport à ρ

$$\rho \ddot{f}_{nl} + 2 \left(l+1 - \alpha \sqrt{-\varepsilon_{nl}} \rho \right) \dot{f}_{nl} + \alpha C f_{nl} = 0 . \quad (\text{A30})$$

L'identification à l'équation (A14) entraîne :

$$2\alpha \sqrt{-\varepsilon_{nl}} = 1 , \quad (\text{A31})$$

$$2l+2 = c , \quad (\text{A32})$$

$$\alpha C = -a . \quad (\text{A33})$$

L'équation (A31) fixe le paramètre α .

Pour obtenir une fonction d'onde de carré sommable, il est nécessaire de tronquer la fonction ${}_1F_1$ en un polynôme, compte tenu de la convergence de S_{nl}^∞ :

$$a = -n , \quad (\text{A34})$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre de noeuds radiaux. Nous en tirons

$$E_{nl} = - \frac{me^4}{2\hbar^2} \left(\frac{Z_1 Z_2}{n+l+1} \right)^2 . \quad (\text{A35})$$

Dans le chapitre I, § 6, nous avons fait $Z_1 = 1$ et $Z_2 = Z$. Les fonctions d'onde radiales sont décrites par

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{Z_1 Z_2}{N a_0} r} {}_1F_1\left(-n; 2l+2; 2 \frac{Z_1 Z_2}{N a_0} r\right), \quad (\text{A.36})$$

où $N = n + l + 1 = 1, 2, 3, \dots$

La relation $\alpha C = n$ rencontrée ci-dessus a un contenu physique important car elle implique que

$$\frac{Z_1 Z_2}{a_0} = \sqrt{-\epsilon_{nl}} (n+l+1). \quad (\text{A.37})$$

L'interaction coulombienne entre particules de même charge correspond au potentiel

$$\bar{V} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \quad (\text{A.38})$$

qui conduit à la relation

$$-\frac{Z_1 Z_2}{a_0} = \sqrt{-\epsilon_{nl}} (n+l+1), \quad (\text{A.39})$$

impossible à satisfaire. Il n'est, en effet, pas possible de former un état lié à partir de deux particules se repoussant à toute inter-distance.

La norme des fonctions radiales des systèmes hydrogénoïdes se calcule d'une manière analogue à celle des fonctions de l'oscillateur harmonique. Cette norme vaut

$$\left(\frac{2Z}{N a_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} \left[\frac{(N+l)!}{n! 2^N}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(2l+1)!}. \quad (\text{A.40})$$

A. IV Fonctions hydrogéoïdes de diffusion

Nous examinons ici les fonctions hydrogéoïdes à $\varepsilon > 0$. Cette énergie étant fixée a priori elle n'est pas affectée de nombres quantiques.

Nous avons successivement

$$S_{\varepsilon}^{\infty} = e^{i\sqrt{\varepsilon} r}, \quad (\text{A.41})$$

$$\left\{ d_{rr}^2 + 2 \left(\frac{l+1}{r} + i\sqrt{\varepsilon} \right) d_r + \frac{2}{r} \left[\frac{Z_1 Z_2}{a_0} + i\sqrt{\varepsilon} (l+1) \right] \right\} f_{\varepsilon l} = 0, \quad (\text{A.42})$$

$$C = \frac{2Z_1 Z_2}{a_0} + 2i\sqrt{\varepsilon} (l+1), \quad (\text{A.43})$$

$$-2\alpha i\sqrt{\varepsilon} = 1, \quad (\text{A.44})$$

$$2l+2 = c, \quad (\text{A.45})$$

$$\alpha C = -a. \quad (\text{A.46})$$

Cette dernière relation s'écrit explicitement

$$a = l+1 - i \frac{Z_1 Z_2}{a_0 \sqrt{\varepsilon}}, \quad (\text{A.47})$$

où le signe de Z_1, Z_2 ne joue pas de rôle essentiel. Les fonctions radiales s'écrivent

$$R_{\varepsilon l}(r) = r^l e^{i\sqrt{\varepsilon} r} {}_1F_1 \left(l+1 - i \frac{Z_1 Z_2}{a_0 \sqrt{\varepsilon}}; 2l+2; -2i\sqrt{\varepsilon} r \right). \quad (\text{A.48})$$

A. V

L'équation de Schrödinger relative à l'oscillateur harmonique peut être traitée aisément dans d'autres systèmes de coordonnées. Ces systèmes introduisent d'autres constantes de mouvement, donc d'autres nombres quantiques.

Partant des coordonnées sphériques (r, θ, φ) , la conservation de la symétrie cylindrique autour de l'axe z mène à deux systèmes de coordonnées où l'on a conservé la constante de mouvement

$$L_3 = -i\hbar \partial_\varphi \quad \text{avec son nombre quantique } m :$$

- a) les coordonnées cylindriques (ρ, z, φ)
- b) les coordonnées sphéroïdales (λ, μ, φ) .

Si l'on abandonne la symétrie cylindrique, le système de coordonnées où la séparabilité reste possible est le système cartésien (x, y, z) .

Dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, le relâchement de la symétrie sphérique exige cependant que la symétrie cylindrique soit conservée. Les systèmes où la séparabilité subsiste sont :

- a) les coordonnées paraboliques (ξ, η, φ)
- b) les coordonnées sphéroïdales (λ, μ, φ) .

TABLE DES MATIERES

	Pages
I INTRODUCTION	1
1. Hamiltonien à particules indépendantes	1
1.1. Exemple	2
2. Hamiltonien à une particule à symétrie sphérique	2
3. Equation angulaire	4
3.1. Exemple (2 dimensions)	5
3.2. Exemple (3 dimensions)	6
3.3. Quelques propriétés des fonctions d'onde angulaires $Y_{lm}(\theta, \varphi)$	10
4. Equation radiale	12
5. Parité des fonctions d'onde	14
6. Exemples de potentiels centraux	14
7. Moment cinétique orbital	17
8. Extension de la définition du moment cinétique	19
9. Moment cinétique de spin	26
10. Renversement du temps	27
II COUPLAGE DE DEUX MOMENTS CINETIQUES	33
1. Moment cinétique total	33
1.1. Exemples	39
2. Coefficients de Clebsch-Gordan	40
3. Relations de récurrence des coefficients de Clebsch-Gordan	42
4. Propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan	44
4.1. Permutation de j_1 et j_2	44
4.2. Permutation circulaire de j_1 , j_2 et J	47
4.3. Permutation quelconque de j_1 , j_2 et J	50
4.4. Changement de signe de m_1 , m_2 et M	50
5. Calcul des coefficients de Clebsch-Gordan	51
6. Symbole $3j$ de Wigner	57
7. Applications	61
7.1. Vecteurs propres du spin total de deux électrons	61
7.2. Vecteurs propres du moment cinétique total d'un électron	62

III	COUPLAGE DE DEUX ET TROIS MOMENTS CINÉTIQUES	63
1.	Couplage de trois moments cinétiques	63
2.	Symbole $6j$ de Wigner	68
3.	Couplage de quatre moments cinétiques	76
4.	Symbole $9j$ de Wigner	80
5.	Couplage $l-s$ et couplage $j-j$	88
5.1.	Couplage $l-s$	89
5.2.	Couplage $j-j$	93
5.3.	Passage d'un mode de couplage à l'autre	98
IV	PROPRIETES DE TRANSFORMATION PAR ROTATION	99
1.	Paramétrisations des rotations	99
2.	Effet d'une rotation sur un système physique	109
3.	Opérateur de rotation infinitésimale	114
4.	Opérateur de rotation finie	117
5.	Matrices de rotation	118
6.	Matrices de rotation pour $J = \frac{1}{2}$ et $J = 1$	121
7.	Propriétés de symétrie des matrices de rotation	125
8.	Propriétés de couplage des matrices de rotation	128
9.	Matrices de rotation et harmoniques sphériques	132
10.	Propriétés d'orthogonalité des matrices de rotation	136
11.	Application : rotation d'un corps rigide	141
11.1.	Hamiltonien classique du rotateur	141
11.2.	Hamiltonien quantique du rotateur	143
11.3.	Relations de commutation des composantes du moment cinétique	145
11.4.	Action du moment cinétique de rotation sur les matrices de rotation	147
11.5.	Equation différentielle à laquelle satis- font les fonctions $d_{KM}^J(\beta)$	152
11.6.	Niveaux d'énergie et fonctions propres du rotateur	155

V.	OPERATEURS TENSORIELS IRREDUCTIBLES	164
1.	Définition des opérateurs tensoriels irréductibles	164
2.	Addition, multiplication et contraction d'opérateurs tensoriels irréductibles	167
3.	Définition de Racah des opérateurs tensoriels irréductibles	173
4.	Théorème de Wigner-Eckart	176
5.	Adjoint hermitique d'un opérateur tensoriel irréductible	179
6.	Eléments de matrice du produit tensoriel de deux opérateurs tensoriels irréductibles	182
	6.1. Opérateurs tensoriels agissant sur le même système	182
	6.2. Opérateurs tensoriels agissant sur des systèmes différents	184
	6.3. Produit scalaire d'opérateurs tensoriels agissant sur des systèmes différents	187
	6.4. Un seul opérateur tensoriel dans la représentation couplée	188
VI.	APPLICATION A LA STRUCTURE FINE ET HYPERFINE DES SPECTRES ATOMIQUES	190
1.	Atomes hydrogénéoïdes	190
2.	Atomes complexes : approximation des particules indépendantes	191
3.	Atomes complexes : couplage spin-orbite	202
4.	Structure hyperfine	207
5.	Structure hyperfine magnétique	209
6.	Effet Casimir	212
	APPENDICE	219
	A.I	219
	A.II Oscillateur harmonique	220
	A.III Systèmes hydrogénéoïdes	223
	A.IV Fonctions hydrogénéoïdes de diffusion	226
	A.V	227