

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

SYSTEMES DE FERMIONS
DANS UN CHAMP CENTRAL

I. ALGEBRE DES MOMENTS CINETIQUES

J. DEENEN
M. DEMEUR
C. QUESNE

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

SYSTEMES DE FERMIONS
DANS UN CHAMP CENTRAL

I. ALGEBRE DES MOMENTS CINETIQUES

J. DEENEN
M. DEMEUR
C. QUESNE

Les atomes et les noyaux atomiques constituent un ensemble de systèmes physiques dominés par la symétrie sphérique. L'étude microscopique de ces systèmes formés d'électrons et de nucléons est basée, en première approximation, sur celle de N fermions plongés dans un champ central.

Nous avons découpé ce chapitre important de la physique en deux parties :

- 1) l'acquisition des techniques propres au couplage des moments cinétiques ; cette première partie se limite de manière naturelle aux systèmes de deux fermions ;
- 2) l'acquisition des techniques propres à l'étude des systèmes de N fermions de même espèce ($N > 2$).

Le texte rédigé est basé sur divers enseignements :

- a) ceux que M. Demeur a donné au cours des dernières années ;
- b) celui que Madame Quesne a donné en 1971-72 (1^{ère} année de la licence en sciences physiques) ;
- c) celui que J. Deenen a donné en 1969-70 (2^{de} année de la licence en sciences physiques). Il a été établi dans le double but de soulager le travail des étudiants et celui des enseignants. Pour les premiers, ce texte doit leur libérer de l'effort considérable que représente la mise en ordre de leurs notes, compte tenu des formules nombreuses que comporte une telle matière. Pour les seconds, ce texte doit leur permettre d'élaguer leur enseignement (oral) de certaines démonstrations fastidieuses dont la longueur masque parfois la suite logique et le sens physique du but poursuivi.

Ce texte a été rédigé avec le souci de présenter l'ensemble avec des notations cohérentes ce qu'il est difficile de trouver dans la littérature actuelle, laquelle est d'ailleurs peu abondante en ce qui concerne la seconde partie.

J. DEENEN - M. DEMEUR - C. QUESNE

I INTRODUCTION

1. Hamiltonien à particules indépendantes

Le but de ce cours est de préparer l'étude des systèmes atomiques et nucléaires, systèmes pour lesquels les données expérimentales indiquent une symétrie sphérique sous-jacente.

Supposons que ces systèmes soient décrits en première approximation par le hamiltonien

$$H = \sum_{i=1}^n T(\bar{x}^{(i)}) + \sum_{i < j=2}^n V(|\bar{x}^{(i)} - \bar{x}^{(j)}|), \quad (1.1)$$

où $T(\bar{x}^{(i)})$ représente l'opérateur d'énergie cinétique de la $i^{\text{ème}}$ particule (lesquelles sont au nombre de n) et V est une interaction à deux corps.

Constater expérimentalement qu'il y a une symétrie sphérique sous-jacente conduit à écrire

$$\begin{aligned} H &= \left[\sum_i \left(T(\bar{x}^{(i)}) + \bar{V}(r^{(i)}) \right) \right] + \left[\sum_{i < j} V(|\bar{x}^{(i)} - \bar{x}^{(j)}|) - \sum_i \bar{V}(r^{(i)}) \right] \\ &= H_0 + W, \end{aligned} \quad (1.2)$$

où H_0 est la somme de n hamiltoniens individuels

$$h_0(i) = T(i) + \bar{V}(i), \quad (1.3)$$

à symétrie sphérique (puisque le potentiel \bar{V} introduit ne dépend que de la longueur r) et où W est une interaction résiduelle à deux corps.

L'esprit général de la description de ces systèmes consiste à adopter H_0 comme point de départ : c'est-à-dire à construire une base de fonctions propres de H_0 et à utiliser ensuite cette base pour

diagonaliser le hamiltonien complet H . Nous conviendrons d'appeler H_0 le hamiltonien à particules indépendantes.

La construction d'une base de fonctions propres de H_0 se fait en deux étapes. En premier lieu, on effectue la quantification de h_0 , hamiltonien à une particule à symétrie sphérique. Ceci est un problème classique de mécanique quantique, dont nous rappelons ci-dessous la solution. Ensuite on forme les fonctions propres de H_0 à partir de produits adéquats de fonctions propres des hamiltoniens individuels $h_0(i)$. L'objet de ce cours va être l'étude d'un certain nombre de problèmes liés à cette construction.

1.1. Exemple

La procédure suivie en 1 est caractéristique de la physique atomique lorsque le centre de masse du système est confondu avec le noyau de l'atome de charge Ze (approximation en général très bonne) :

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^n \left[T(i) - \frac{Ze^2}{r^{(i)}} \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}^{(i)} - \vec{r}^{(j)}|} \\
 &= \sum_i h_0(i) + W.
 \end{aligned}
 \tag{1.4}$$

Les propriétés du système ont conduit de manière naturelle à grouper les interactions noyau-électron avec les énergies cinétiques des électrons et à constituer l'interaction résiduelle avec les interactions électron-électron.

2. Hamiltonien à une particule à symétrie sphérique

Nous désirons en premier lieu résoudre le problème aux valeurs propres

$$h_0 \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad , \tag{2.1}$$

pour le hamiltonien à une particule, à symétrie sphérique

$$h_0 = T + \bar{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \bar{V}(r) . \quad (2.2)$$

A cet effet, nous avons besoin de l'expression du laplacien en coordonnées sphériques r, θ, φ ,

$$\Delta = \partial_{rr}^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{1}{r^2} \mathcal{L} , \quad (2.3)$$

où \mathcal{L} est l'opérateur angulaire

$$\mathcal{L} = \frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta (\sin\theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial_{\varphi\varphi}^2 . \quad (2.4)$$

L'équation (2.1) se réécrit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\partial_{rr}^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{\mathcal{L}}{r^2} \right) + \bar{V}(r) - E \right] \psi(\vec{r}) = 0 . \quad (2.5)$$

La fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ se factorise en une partie radiale et une partie angulaire

$$\psi(\vec{r}) = R_{n\lambda}(r) \mathbb{H}_\lambda(\theta, \varphi) , \quad (2.6)$$

pour autant que l'on puisse résoudre le problème aux valeurs propres

$$\mathcal{L} \mathbb{H}_\lambda(\theta, \varphi) = \lambda \mathbb{H}_\lambda(\theta, \varphi) . \quad (2.7)$$

Dans ces conditions, l'équation (2.5) se réduit à une équation différentielle pour la fonction d'onde radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(d_{rr}^2 + \frac{2}{r} d_r + \frac{\lambda}{r^2} \right) + \bar{V}(r) - E_{n\lambda} \right] R_{n\lambda}(r) = 0 . \quad (2.8)$$

Il reste donc à résoudre successivement l'équation angulaire (2.7) et l'équation radiale (2.8) et à étudier la signification physique

des nombres quantiques Λ et n , qui sont associés à l'une et à l'autre équations.

3. Equation angulaire

La quantification de la partie angulaire du laplacien est un problème bien connu, dont la solution a été donnée en toute généralité pour un espace à $(p+2)$ dimensions. Ayant défini la variable radiale $r = \left(\sum_{i=1}^{p+2} x_i^2 \right)^{1/2}$ et une variable angulaire du genre φ (définie de 0 à 2π autour d'un axe de rotation), on introduit p variables angulaires du genre θ (définies de 0 à π dans un plan de référence). Le laplacien prend la forme

$$\Delta^{(p)} = r^{-p-1} \partial_r r^{p+1} \partial_r + r^{-2} \mathcal{L}^{(p)}(\varphi; \theta_1, \dots, \theta_p). \quad (3.1)$$

La théorie générale de la quantification de $\mathcal{L}^{(p)}$ est basée sur les propriétés des polynômes harmoniques F , c'est-à-dire les polynômes homogènes en les $(p+2)$ variables x_i , qui sont solutions de l'équation $\Delta^{(p)} F = 0$. Quand on tient compte des conditions aux limites qui résultent de la périodicité des fonctions propres angulaires, on arrive aux valeurs propres

$$\Lambda^{(p)} = -\lambda(\lambda + p) \quad \text{avec } \lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

A chaque valeur propre $\Lambda^{(p)}$ est attachée une dégénérescence, qui, dans le cas où $\lambda + p - 1 \geq 0$, vaut

$$\frac{(\lambda + p - 1)! (2\lambda + p)}{p! \lambda!} \quad (3.3)$$

Nous allons démontrer explicitement ces résultats dans les cas $p = 0$ et $p = 1$.

3.1. Exemple (2 dimensions)

Quand $p = 0$, le laplacien, exprimé en la variable radiale r et en la variable angulaire φ , s'écrit

$$\Delta^{(0)} = \partial_{rr}^2 + \frac{1}{r} \partial_r + \frac{1}{r^2} \partial_{\varphi\varphi}^2. \quad (3.4)$$

La forme de cet opérateur suggère de combiner les coordonnées

$$\begin{aligned} x &= r \cos \varphi, \\ y &= r \sin \varphi, \end{aligned} \quad (3.5)$$

en

$$\begin{aligned} u &= x + iy = r e^{i\varphi}, \\ v &= x - iy = r e^{-i\varphi}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Sous l'effet de cette transformation linéaire, le laplacien prend la forme très simple

$$\Delta^{(0)} = 4 \partial_{uv}^2 \quad (3.7)$$

et un polynôme homogène en x, y se transforme en un polynôme homogène en u, v . Par conséquent, un polynôme homogène de degré k ,

$$F_k = \sum_{a=0}^k c_a u^a v^{k-a}, \quad (3.8)$$

où c_a est un coefficient, est harmonique s'il satisfait à la condition

$$4 \partial_{uv}^2 \sum_{a=0}^k c_a u^a v^{k-a} = 0 \quad (3.9)$$

ou

$$\sum_{a=0}^k a(k-a) c_a u^{a-1} v^{k-a-1} = 0, \quad (3.10)$$

quels que soient u et v . Pour tout $0 \leq a \leq k$, on doit donc avoir

$$a(k-a) c_a = 0$$

et les seuls coefficients c_a différents de zéro sont ceux pour lesquels soit $a = 0$, soit $a = k$. A $a = 0$ correspond le polynôme harmonique $r^k e^{-ik\varphi}$, à $a = k$ est associé $r^k e^{ik\varphi}$.

De ceci, on déduit immédiatement l'équation aux valeurs propres pour la partie angulaire du laplacien :

$$\partial_{\varphi\varphi}^2 r^k e^{\pm ik\varphi} = -k^2 r^k e^{\pm ik\varphi}. \quad (3.11)$$

Ici k joue le rôle de λ ; c'est un entier positif ou nul, comme il résulte à la fois de sa définition comme degré d'un polynôme et de la condition de périodicité des fonctions d'onde angulaires. Pour $k > 0$, la dégénérescence est 2, en accord avec la formule générale (3.3). A $k = 0$ est associée une seule fonction propre.

3.2. Exemple (3 dimensions)

La solution donnée au problème à $p = 0$ va faciliter celle du cas où $p = 1$, cas qui nous intéresse particulièrement. Cette fois le laplacien $\Delta^{(1)} = \Delta$ s'exprime en la variable radiale r , en la variable angulaire de type φ et en la variable angulaire de type θ par la formule (2.3). L'opérateur angulaire $L^{(1)} = L$ défini par l'expression (2.4) dépend de deux variables, pour lesquelles nous exigerons des conditions aux limites lors de la quantification. Nous aurons donc à construire des fonctions propres caractérisées par deux nombres quantiques.

Dans ce cas-ci également, on se convainc facilement que les coordonnées cartésiennes ne sont pas les mieux adaptées au problème à résoudre. En effet, la condition d'harmonicité d'un polynôme homogène de degré k en x, y, z ,

$$F_k = \sum_{\alpha\beta\gamma} b_{\alpha\beta\gamma} x^\alpha y^\beta z^\gamma, \quad (3.12)$$

$$\text{avec } \alpha \geq 0, \quad \beta \geq 0, \quad \gamma \geq 0 \quad (3.13)$$

$$\text{et } \alpha + \beta + \gamma = k, \quad (3.14)$$

$$\text{est } (\partial_{xx}^2 + \partial_{yy}^2 + \partial_{zz}^2) \sum_{\alpha\beta\gamma} b_{\alpha\beta\gamma} x^\alpha y^\beta z^\gamma = 0. \quad (3.15)$$

On en déduit une relation de récurrence à trois termes,

$$(\alpha+2)(\alpha+1) b_{\alpha+2,\beta,\gamma} + (\beta+2)(\beta+1) b_{\alpha,\beta+2,\gamma} + (\gamma+2)(\gamma+1) b_{\alpha,\beta,\gamma+2} = 0, \quad (3.16)$$

qui ne conduit pas de manière directe à un second nombre quantique. La raison pour laquelle cette voie ne convient pas est de nature géométrique : les coordonnées cartésiennes sont symétriques entre elles alors que les variables angulaires qui nous intéressent ne le sont pas (une de type φ et une autre de type θ).

Les coordonnées commodes sont

$$\begin{aligned} u &= x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi}, \\ v &= x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi}, \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned} \quad (3.17)$$

qui séparent clairement l'axe z du plan équatorial (où les coordonnées isotropes sont utiles ainsi qu'il a été vu plus haut). Dans ces nouvelles coordonnées, un polynôme homogène de degré k s'écrit sous la forme

$$\begin{aligned} G_k &= \sum_{\alpha\beta\gamma} c_{\alpha\beta\gamma} u^\alpha v^\beta z^\gamma \\ &= r^k \sum_{\alpha\beta\gamma} c_{\alpha\beta\gamma} e^{i(\alpha-\beta)\varphi} (\sin \theta)^{\alpha+\beta} (\cos \theta)^\gamma, \end{aligned} \quad (3.18)$$

avec les conditions

$$\alpha \geq 0, \quad \beta \geq 0, \quad \gamma \geq 0 \quad (3.19)$$

et $\alpha + \beta + \gamma = k$. (3.20)

Le polynôme homogène G_k est harmonique si

$$\Delta G_k = 0 \quad (3.21)$$

ou encore

$$(4 \partial_{\mu\nu}^2 + \partial_{zz}^2) G_k = 0 . \quad (3.22)$$

Ceci conduit à la relation de récurrence à deux termes

$$4(\alpha+1)(\beta+1) c_{\alpha+1, \beta+1, \gamma} + (\gamma+2)(\gamma+1) c_{\alpha, \beta, \gamma+2} = 0 . \quad (3.23)$$

En vertu de cette relation, tous les coefficients $c_{\alpha\beta\gamma}$ caractérisés par une valeur constante de $\alpha - \beta$ sont connus dès que l'on connaît l'un d'entre eux. L'équation (3.22) possède donc autant de solutions linéairement indépendantes G_{kx} qu'il y a de valeurs distinctes de

$$x = \alpha - \beta , \quad (3.24)$$

compatibles avec les conditions (3.19) et (3.20). La valeur maximum de x est atteinte quand α est maximum (= k) et β minimum (= 0) d'où

$$x \leq k ; \quad (3.25)$$

on trouve de même

$$x \geq -k . \quad (3.26)$$

Il y a donc $2k+1$ fonctions G_{kx} indépendantes,

$$G_{kx} = \sum_{\alpha=0}^k c_{\alpha, \alpha-x, k+x-2\alpha} \begin{matrix} \alpha & \alpha-x & k+x-2\alpha \\ \mu & \nu & z \end{matrix} , \quad (3.27)$$

avec $\alpha - x \geq 0$,

$$k+x-2\alpha \geq 0 . \quad (3.28)$$

Les fonctions angulaires qui nous intéressent sont en vertu de (3.18)

$$r^{-k} G_{kx} = e^{ix\varphi} g_k^x(\theta). \quad (3.29)$$

De l'harmonicité de G_{kx} on déduit que

$$\left[\partial_{xx}^2 + \frac{2}{r} \partial_x + \frac{\rho^{(1)}}{r^2} \right] r^k e^{ix\varphi} g_k^x(\theta) = 0, \quad (3.30)$$

ou encore

$$r^{k-2} \left[k(k+1) + \rho^{(1)} \right] e^{ix\varphi} g_k^x(\theta) = 0. \quad (3.31)$$

Les valeurs propres de $\rho^{(1)}$ sont donc

$$\Lambda^{(1)} = \Lambda = -k(k+1), \quad (3.32)$$

Notons que comme conséquence de (3.31), $g_k^x(\theta)$ satisfait à l'équation différentielle

$$\left[k(k+1) + \frac{1}{\sin\theta} d_\theta (\sin\theta d_\theta) - \frac{x^2}{\sin^2\theta} \right] g_k^x(\theta) = 0, \quad (3.33)$$

ce qui implique

$$g_k^x(\theta) \propto g_k^{|x|}(\theta). \quad (3.34)$$

Pour finir, remarquons que les polynômes G_k de degré k sont, avant d'imposer la condition (3.21), au nombre de

$$\sum_{\alpha=0}^k (k-\alpha+1) = \frac{1}{2} (k+1)(k+2). \quad (3.35)$$

Comme $r^2 = uv + z^2$ est un polynôme homogène du second degré, on peut obtenir tous les G_k à partir des $(2k+1)$ polynômes G_{kx} , des $(2k-3)$ polynômes $r^2 G_{k-2,x}$, des $(2k-7)$ polynômes $r^4 G_{k-4,x}$ et ainsi de suite. On vérifie en effet facilement que

$$\sum_{k=0 \text{ ou } 1}^{k-2, k} (2k+1) = \frac{1}{2} (k+1)(k+2). \quad (3.36)$$

Dans le cas $p = 1$, la notation traditionnelle est la suivante :

$$\begin{aligned} k &\longrightarrow l = 0, 1, 2, \dots \\ x &\longrightarrow m \quad \text{avec} \quad -l \leq m \leq l \\ g_k^x(\theta) &\longrightarrow P_l^m(\theta) \\ G_{kx} &\longrightarrow e^{im\varphi} P_l^m(\theta) \propto Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Les nombres quantiques l et m proviennent de la diagonalisation simultanée des opérateurs $L^{(1)}$ et ∂_φ (qui commutent) :

$$[L^{(1)} + l(l+1)] Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0, \quad (3.38)$$

$$[\partial_\varphi - im] Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0. \quad (3.39)$$

3.3. Quelques propriétés des fonctions d'onde angulaires $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

L'équation différentielle (3.33), satisfaite par $P_l^m(\theta)$, peut se récrire en posant $t = \cos \theta$ sous la forme

$$\left\{ (1-t^2) d_{tt}^2 - 2t d_t + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-t^2} \right] \right\} P_l^m(t) = 0, \quad (3.40)$$

qui est l'équation différentielle de Legendre. La fonction $P_l^m(t)$ est la solution de cette équation, qui est finie pour tous les points dans l'intervalle $-1 \leq t \leq 1$; c'est donc une fonction associée de Legendre de première espèce. Elle est donnée par la formule

$$P_l^m(t) = \frac{(1-t^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dt^{l+m}} (t^2-1)^l, \quad -l \leq m \leq l. \quad (3.41)$$

Elle possède la propriété

$$P_l^{-m}(t) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(t) \quad (3.42)$$

et pour $m > 0$, elle est donnée en fonction du polynôme de Legendre $P_l(t)$ par

$$P_l^m(t) = (1-t^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(t)}{dt^m} \quad 0 \leq m \leq l. \quad (3.43)$$

Les polynômes de Legendre $P_l(t)$ sont donnés par la formule de Rodrigues

$$P_l(t) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dt^l} (t^2-1)^l \quad (3.44)$$

et satisfont à l'équation différentielle

$$\left[(1-t^2) \frac{d^2}{dt^2} - 2t \frac{d}{dt} + l(l+1) \right] P_l(t) = 0. \quad (3.45)$$

Les fonctions $P_l^m(t)$ sont orthogonales en l mais ne sont pas normalisées :

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(t) P_{l'}^m(t) dt = \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} \delta_{ll'}. \quad (3.46)$$

La seconde solution de l'équation de Legendre présente une singularité logarithmique aux bornes de l'intervalle de définition. On établit que ces fonctions de Legendre de seconde espèce sont reliées aux P_l et P_l^m par les relations suivantes :

$$Q_l(t) = \frac{1}{2} P_l(t) \ln \frac{1+t}{1-t} - W_{l-1}(t),$$

$$W_{l-1}(t) = \sum_{p=1}^l \frac{1}{p} P_{p-1}(t) P_{l-p}(t),$$

$$Q_l^m(t) = (-1)^m (1-t^2)^{m/2} \frac{d^m}{dt^m} Q_l(t).$$

Les fonctions d'onde angulaires complètes $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, appelées aussi fonctions de Laplace ou harmoniques sphériques, sont définies par

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad -l \leq m \leq l. \quad (3.47)$$

La racine carrée est introduite pour assurer l'orthonormalisation des Y_{lm} ,

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3.48)$$

tandis que la phase $(-1)^m$ correspond à la convention la plus souvent utilisée dans la littérature (convention de Condon et Shortley). Ce choix de phase ne modifie pas la propriété (3.42); celle-ci entraîne que

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \varphi). \quad (3.49)$$

Le nombre de noeuds de la fonction d'onde angulaire $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est égal à la somme du nombre de noeuds de $e^{im\varphi}$ dans l'intervalle $0 \leq \varphi < 2\pi$ et de celui de $P_l^m(\cos \theta)$ dans l'intervalle $0 \leq \theta \leq \pi$, soit $m + (l-m) = l$.

4. Equation radiale

Il résulte de l'étude du paragraphe précédent que la fonction d'onde d'une particule dans un potentiel à symétrie sphérique peut s'écrire sous la forme

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.1)$$

où, en vertu de (2.8) et (3.38), la fonction radiale satisfait à l'équation

$$\left[d_{rr}^2 + \frac{2}{r} d_r - \frac{l(l+1)}{r^2} - v(r) + \varepsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0, \quad (4.2)$$

$$\text{où} \quad v(r) = \frac{2m}{\hbar^2} \bar{V}(r) \quad (4.3)$$

$$\text{et} \quad \varepsilon_{nl} = \frac{2m}{\hbar^2} E_{nl}. \quad (4.4)$$

Les valeurs propres $-l(l+1)$ de \mathcal{L}^2 étant indépendantes de m , il en est de même des énergies E_{nl} et des fonctions d'onde radiales R_{nl} et par conséquent, chaque énergie E_{nl} est affectée d'une dégénérescence $2l+1$ qui représente le nombre de fonctions d'onde $R_{nl} Y_{lm}$ correspondant à E_{nl} . Le nombre quantique $n = 0, 1, 2, \dots$, provenant de la quantification de l'équation radiale, représente le nombre de noeuds de la fonction radiale (zéro et l'infini n'étant pas comptés comme noeuds). Il en résulte que le nombre de noeuds de la fonction d'onde totale est $n+l$.

Si l'énergie potentielle n'est pas singulière (c'est-à-dire ne possède pas à l'origine une singularité plus forte ou égale à celle du terme centrifuge $l(l+1)/r^2$, l'équation aux indices de l'équation différentielle radiale s'écrit

$$s(s+1) = l(l+1), \quad (4.5)$$

fournissant les solutions

$$\begin{aligned} s_1 &= l \geq 0, \\ s_2 &= -l-1 < 0. \end{aligned} \quad (4.6)$$

La solution s_2 est à rejeter car elle conduit à des fonctions d'on-

de singulières à l'origine. Les fonctions d'onde radiales se comportent donc à l'origine comme

$$R_{nl} \approx r^l (1 + \dots) . \quad (4.7)$$

Ce comportement en fonction de l présente une très grande importance dans les phénomènes où interfèrent les électrons atomiques (longueur caractéristique : 10^{-9} cm) et le noyau atomique (longueur caractéristique : 10^{-13} cm).

5. Parité des fonctions d'onde

Nous allons étudier l'action, sur la fonction d'onde $\psi_{nlm}(\vec{r})$, de l'opérateur parité ou retournement d'espace \mathcal{P} , qui transforme \vec{r} en $-\vec{r}$. Pour ce faire, il est commode de réécrire ψ_{nlm} sous la forme

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \left[r^{-l} R_{nl}(r) \right] \left[r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \right] . \quad (5.1)$$

La fonction $r^{-l} R_{nl}(r)$ (régulière à l'origine) est invariante pour toutes les opérations qui laissent r invariant, en particulier pour la transformation $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. La fonction $r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est un polynôme homogène en x, y, z de degré l . En opérant un retournement d'espace \mathcal{P} sur ce polynôme, il apparaît une phase $(-1)^l$. Cette phase est donc celle qui apparaît lorsque \mathcal{P} est appliqué à la fonction complète $\psi_{nlm}(\vec{r})$. Par conséquent la parité - valeur propre de l'opérateur \mathcal{P} - est donnée par $(-1)^l$.

6. Exemples de potentiels centraux

Deux potentiels centraux (ou à symétrie sphérique) se rencontrent couramment en physique atomique et en physique nucléaire: le potentiel coulombien

$$\bar{V}_1(r) = - \frac{Z e^2}{r} \quad (6.1)$$

et le potentiel d'oscillateur harmonique

$$\bar{V}_2(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2. \quad (6.2)$$

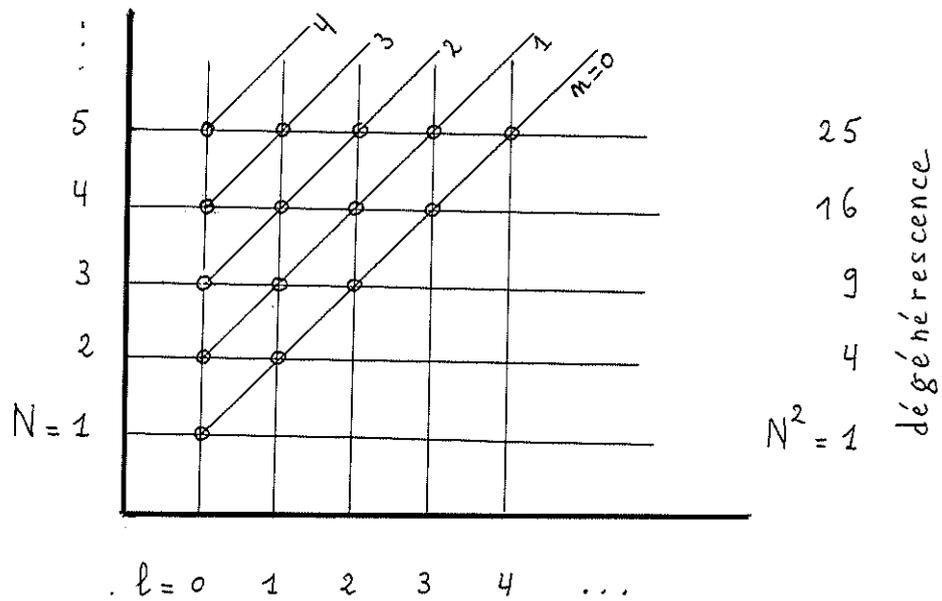
Quelques-unes de leurs propriétés importantes sont rappelées dans ce paragraphe. La quantification complète est donnée explicitement en appendice.

Dans chacun des deux cas, une symétrie particulière est responsable de la propriété suivante : les nombres quantiques n (nombre de noeuds radiaux) et l (nombre de noeuds angulaires) se combinent dans l'énergie E_{nl} sous une forme simple, ce qui entraîne une dégénérescence des niveaux d'énergie supérieure à la dégénérescence ($2l+1$) prévue pour un potentiel central quelconque.

Dans le cas hydrogénoïde, on a

$$E_{nl} = - \frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{(n+l+1)^2}. \quad (6.3)$$

On introduit habituellement le nombre quantique $N = n+l+1$ ($N = 1, 2, 3, \dots$), qui suffit à caractériser l'énergie. C'est ainsi que l'on parle des couches (d'énergie) $N = 1$ (appelée aussi couche K), $N = 2$ (couche L), $N = 3$ (couche M), etc. L'existence du nombre quantique N entraîne une dégénérescence N^2 par couche. Une représentation schématique du spectre est donnée dans la fig. 1.



$$\text{parité} = (-1)^l \rightarrow + \quad - \quad + \quad - \quad + \quad \dots$$

Fig. 1 Spectre de l'atome hydrogéoïde

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, on a

$$E_{nl} = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{3}{2} \right). \quad (6.4)$$

On introduit habituellement le nombre quantique $N = 2n + l$ ($N=0,1,2,\dots$), qui suffit à caractériser l'énergie. La dégénérescence de la couche N est donnée par $\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$. La parité d'un état étant donnée par $(-1)^l = (-1)^{l+2n} = (-1)^N$, on constate que chaque couche est de parité pure. Une représentation schématique du spectre est donnée dans la fig. 2.

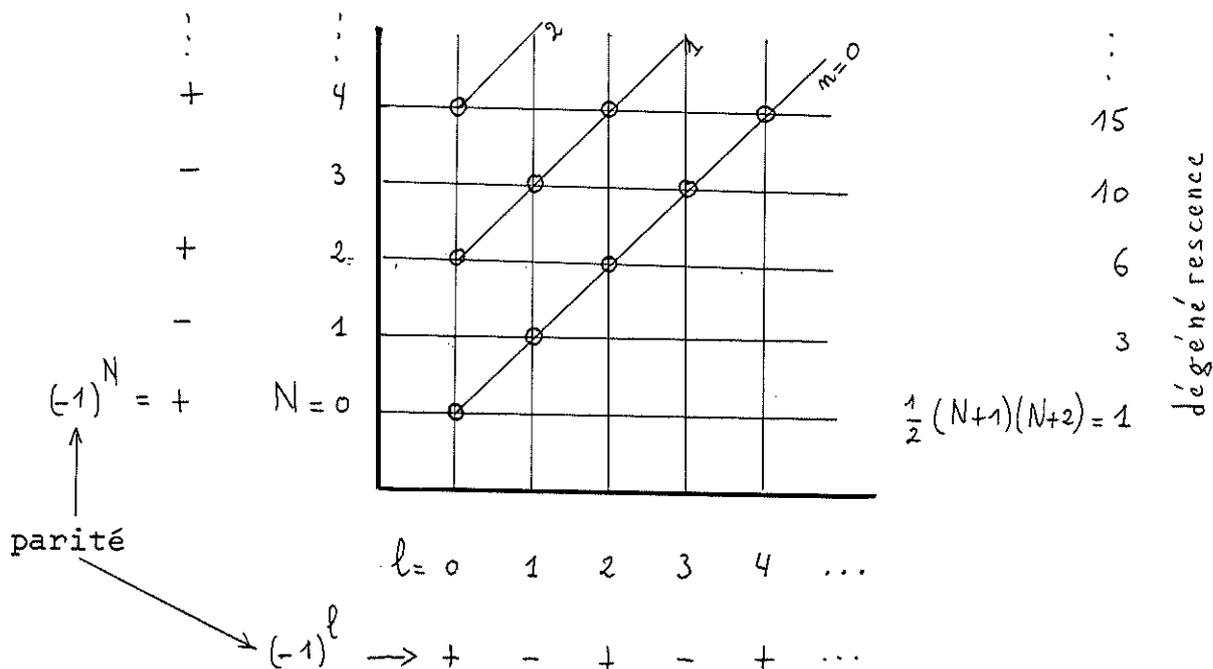


Fig. 2 Spectre de l'oscillateur harmonique

Par contre, le potentiel central appelé couramment "puits rectangulaire" ne jouit pas de symétries particulières conduisant à une combinaison simple des nombres quantiques n et l . Chaque état E_{nl} n'est donc affecté que de la dégénérescence $(2l + 1)$ caractéristique des potentiels centraux.

7. Moment cinétique orbital

En mécanique classique, le moment cinétique d'une particule dans un champ central,

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}, \tag{7.1}$$

est une constante du mouvement. Le principe de correspondance ($\vec{p} = \frac{h}{i} \vec{\nabla}$) le transforme en un opérateur vectoriel de composantes

$$L_i = \frac{h}{i} (x_j \partial_{x_k} - x_k \partial_{x_j}), \tag{7.2}$$

qui commute avec le hamiltonien de la particule

$$[h_0, \bar{L}] = 0 . \quad (7.3)$$

Ici (i, j, k) représente une permutation circulaire de (1, 2, 3) avec $x_1 = x$, $x_2 = y$ et $x_3 = z$.

Les relations de commutation des composantes du moment cinétique résultent directement de la définition (7.2) et de la propriété du commutateur

$$[AB, CD] = A (C [B, D] + [B, C] D) + (C [A, D] + [A, C] D) B . \quad (7.4)$$

On a :

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= -\hbar^2 [x_j \partial_k - x_k \partial_j, x_k \partial_i - x_i \partial_k] \\ &= -\hbar^2 \{ [x_j \partial_k, x_k \partial_i] + [x_k \partial_j, x_i \partial_k] \} \\ &= -\hbar^2 \{ x_j [\partial_k, x_k] \partial_i + x_i [x_k, \partial_k] \partial_j \} \\ &= -\hbar^2 (x_j \partial_i - x_i \partial_j) \\ &= i\hbar L_k . \end{aligned} \quad (7.5)$$

L'opérateur

$$\bar{L}^2 = L_i^2 + L_j^2 + L_k^2 \quad (7.6)$$

jouit d'une propriété intéressante :

$$\begin{aligned} [\bar{L}^2, L_i] &= [L_j^2 + L_k^2, L_i] \\ &= L_j [L_j, L_i] + [L_j, L_i] L_j + L_k [L_k, L_i] + [L_k, L_i] L_k \\ &= L_j (-i\hbar L_k) + (-i\hbar L_k) L_j + L_k (i\hbar L_j) + (i\hbar L_j) L_k \\ &= 0 . \end{aligned} \quad (7.7)$$

Il en résulte que l'opérateur \bar{L}^2 peut être diagonalisé simultanément avec une de ses composantes. Traditionnellement, cette composante est choisie comme étant L_3 . Par conséquent, dans le cas d'une particule dans un champ central, on peut diagonaliser simultanément h_0 , \bar{L}^2 et L_3 . C'est ce que nous avons fait dans les paragraphes précédents, car il est facile de montrer par passage aux coordonnées sphériques dans (7.2) et (7.6) que les opérateurs \mathcal{L} et \mathcal{L}_φ ne sont autres que $-\frac{1}{\hbar^2} \bar{L}^2$ et $\frac{i}{\hbar} L_3$ respectivement. L'opérateur \bar{L} est connu sous le nom de moment cinétique orbital.

Il est commode d'introduire un opérateur sans dimension

$$\bar{l} = \frac{1}{\hbar} \bar{L} \quad , \quad (7.8)$$

jouissant des propriétés

$$[l_i, l_j] = i l_k \quad .$$

$$\begin{aligned} l_+ &= l_x + i l_y \\ l_- &= l_x - i l_y \end{aligned} \quad (7.9)$$

D'autre part, les définitions

$$l_{\pm} = l_1 \pm i l_2 \quad ,$$

$$l_0 = l_3 \quad ,$$

$$\begin{aligned} l_x &= \frac{1}{2} (l_+ + l_-) \\ l_y &= \frac{1}{2i} (l_+ - l_-) \end{aligned} \quad (7.10)$$

conduisent aux relations

$$[l_+, l_-] = 2 l_0 \quad ,$$

$$[l_0, l_{\pm}] = \pm l_{\pm} \quad .$$

(7.11)

Dans la suite du cours, nous réserverons le nom de moment cinétique orbital à l'opérateur sans dimension (7.8).

8. Extension de la définition du moment cinétique

Nous convenons d'appeler dorénavant moment cinétique tout opérateur vectoriel \bar{j} , dont les composantes sont hermitiques et

satisfont à des relations du même type que (7.11), c'est-à-dire

$$[j_+, j_-] = 2j_0, \quad (8.1a)$$

$$[j_0, j_{\pm}] = \pm j_{\pm}, \quad (8.1b,c)$$

où

$$j_{\pm} = j_1 \pm i j_2, \quad (8.2)$$

$$j_0 = j_3,$$

sans pour autant être nécessairement des opérateurs différentiels du type de (7.2). Cette définition a un sens car nous allons montrer qu'il existe effectivement des opérateurs, autres que le moment cinétique orbital \bar{l} , qui satisfont aux relations de commutation (8.1).

L'opérateur \bar{j}^2 , défini par

$$\bar{j}^2 = j_1^2 + j_2^2 + j_3^2 = j_+ j_- + j_0(j_0 - 1) = j_- j_+ + j_0(j_0 + 1), \quad (8.3)$$

possède la propriété

$$[\bar{j}^2, j_{\pm}] = [\bar{j}^2, j_0] = 0 \quad (8.4)$$

et l'on peut donc diagonaliser simultanément \bar{j}^2 et j_0 . Soit Γ l'ensemble des opérateurs qu'il faut ajouter à \bar{j}^2 et j_0 pour obtenir un ensemble complet d'observables qui commutent (par exemple, dans le cas d'une particule dans un champ central, on prenait h_0). Désignons par $|\gamma j m\rangle$ les vecteurs propres simultanés de Γ , \bar{j}^2 et j_0 , correspondant aux valeurs propres γ , λ_j et m respectivement :

$$\bar{j}^2 |\gamma j m\rangle = \lambda_j |\gamma j m\rangle, \quad (8.5a)$$

$$j_0 |\gamma j m\rangle = m |\gamma j m\rangle. \quad (8.5b)$$

Ici j est un symbole qui est supposé repérer de manière univoque les valeurs propres de \bar{j}^2 . Les vecteurs propres $|\gamma j m\rangle$ sont ortho-normés, c'est-à-dire

$$\langle \gamma' j' m' | \gamma j m \rangle = \delta_{\gamma' \gamma} \delta_{j' j} \delta_{m' m} . \quad (8.6)$$

Comme les opérateurs de moment cinétique n'affectent pas les valeurs propres γ , nous les omettrons dans la suite la plupart du temps, écrivant simplement $|j m\rangle$ à la place de $|\gamma j m\rangle$.

Nous allons déterminer les valeurs propres λ_j et m de \bar{j}^2 et j_0 . Nous remarquons d'abord qu'en vertu de (8.4),

$$\bar{j}^2 j_i |j m\rangle = j_i \bar{j}^2 |j m\rangle = \lambda_j j_i |j m\rangle , \quad (8.7)$$

où j_i désigne n'importe quelle composante ou combinaison linéaire de composantes de \bar{j} . Les opérateurs de moment cinétique transforment donc un vecteur $|j m\rangle$ en un autre vecteur qui est aussi vecteur propre de \bar{j}^2 correspondant à la même valeur propre. Par conséquent, nous pouvons restreindre nos considérations au sous-ensemble des vecteurs $|j m\rangle$ qui correspondent à la même valeur propre de \bar{j}^2 , c'est-à-dire à la même valeur du symbole j .

Considérons l'élément de matrice du commutateur (8.1b) entre un bra $\langle j m' |$ et un ket $|j m\rangle$. On obtient :

$$\begin{aligned} & \langle j m' | (j_0 j_+ - j_+ j_0) | j m \rangle \\ &= \langle j m' | j_0 | j m' \rangle \langle j m' | j_+ | j m \rangle - \langle j m' | j_+ | j m \rangle \langle j m | j_0 | j m \rangle \\ &= (m' - m) \langle j m' | j_+ | j m \rangle \\ &= \langle j m' | j_+ | j m \rangle , \end{aligned} \quad (8.8)$$

en utilisant le fait que j_0 n'a que des éléments de matrice diagonaux, donnés par (8.5b). On en déduit que les seuls éléments de matrice non nuls de j_+ sont ceux pour lesquels $m' - m = 1$ et l'on peut donc écrire

$$j_+ |j^m\rangle = \alpha_m |j^{m+1}\rangle, \quad (8.9)$$

où α_m est un nombre (en principe complexe) qu'il reste à déterminer.

Un traitement analogue du commutateur (8.1c) conduit à la conclusion que

$$j_- |j^m\rangle = \alpha'_m |j^{m-1}\rangle, \quad (8.10a)$$

où α'_m est également un nombre à déterminer. En fait, la définition (8.2) de j_{\pm} et l'hermiticité de j_1 et j_2 montrent que $j_- = j_+^*$. Par conséquent

$$\alpha'_m = \langle j^{m-1} | j_- | j^m \rangle = \langle j^{m-1} | j_+^+ | j^m \rangle = \langle j^m | j_+ | j^{m-1} \rangle^* = \alpha_{m-1}^*. \quad (8.11)$$

Nous utilisons la notation + pour désigner l'hermitique conjugué et * le complexe conjugué. La relation (8.10a) se réécrit donc

$$j_- |j^m\rangle = \alpha_{m-1}^* |j^{m-1}\rangle. \quad (8.10b)$$

Il reste à déterminer α_m , ce qui se fait en considérant un élément de matrice diagonal du commutateur (8.1a) :

$$\begin{aligned} & \langle j^m | (j_+ j_- - j_- j_+) | j^m \rangle \\ &= \langle j^m | j_+ | j^{m-1} \rangle \langle j^{m-1} | j_- | j^m \rangle - \langle j^m | j_- | j^{m+1} \rangle \langle j^{m+1} | j_+ | j^m \rangle \\ &= 2 \langle j^m | j_0 | j^m \rangle. \end{aligned} \quad (8.12)$$

On obtient une équation aux différences pour $|\alpha_m|^2$:

$$|\alpha_{m-1}|^2 - |\alpha_m|^2 = 2m, \quad (8.13)$$

dont la solution générale contient une constante arbitraire C :

$$|x_m|^2 = C - m(m+1). \quad (8.14)$$

Pour toute valeur finie de C , le membre de droite de (8.14) devient négatif pour des valeurs positives ou négatives, suffisamment grandes de m . Cependant $|x_m|^2$ doit être non négatif. Il y a donc une contradiction. La manière de faire disparaître cette contradiction est la suivante : partant d'un état $|j^m\rangle$ correspondant à une valeur de m pour laquelle le membre de droite de (8.14) est > 0 , on engendre une chaîne de vecteurs à m croissant, $|j^{m+1}\rangle, |j^{m+2}\rangle, \dots$ par application successive de j_+, j_+^2, \dots ; les valeurs > 0 de m pour lesquelles le membre de droite de (8.14) est < 0 , ne seront pas atteintes si à un moment donné la chaîne s'arrête, c'est-à-dire s'il existe une valeur > 0 de m , m_{\max} , pour laquelle

$$x_{m_{\max}} = 0 \quad (8.15)$$

$$\text{ou } j_+ |j^{m_{\max}}\rangle = 0. \quad (8.16)$$

A partir du même vecteur $|j^m\rangle$, on peut former une chaîne descendante $|j^{m-1}\rangle, |j^{m-2}\rangle, \dots$ par application successive de j_-, j_-^2, \dots ; les valeurs < 0 de m , pour lesquelles le membre de droite de (8.14) est < 0 , ne seront pas atteintes si à un moment donné la chaîne s'arrête, c'est-à-dire s'il existe une valeur < 0 de m , m_{\min} , pour laquelle

$$x_{m_{\min}-1} = 0 \quad (8.17)$$

$$\text{ou } j_- |j^{m_{\min}}\rangle = 0. \quad (8.18)$$

En vertu de (8.14), (8.15) et (8.17), on a

$$C = m_{\max}(m_{\max} + 1) = (m_{\min} - 1)m_{\min} = |m_{\min}|(|m_{\min}| + 1) \quad (8.19)$$

$$\text{et } m_{\max} = |m_{\min}|. \quad (8.20)$$

Les valeurs propres de j_0 varient donc par pas de 1 dans le domaine fini

$$m_{\min} = -m_{\max}, m_{\min} + 1, \dots, m_{\max} - 1, m_{\max}. \quad (8.21)$$

L'écart entre les valeurs maximum et minimum de m , égal à $2m_{\max}$, doit être un entier positif. Par conséquent m_{\max} peut seulement prendre les valeurs $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$.

Les valeurs propres de \bar{j}^2 découlent directement de (8.3) :

$$\begin{aligned} \lambda_j &= \langle f^m | \bar{j}^2 | f^m \rangle \\ &= \langle f^m | [j_- j_+ + j_0(j_0 + 1)] | f^m \rangle \\ &= \langle f^m | j_- | f^{m+1} \rangle \langle f^{m+1} | j_+ | f^m \rangle + \langle f^m | j_0(j_0 + 1) | f^m \rangle \\ &= |\alpha_m|^2 + m(m+1) \\ &= m_{\max} (m_{\max} + 1). \end{aligned} \quad (8.22)$$

Elles sont, comme il était prévu, indépendantes de m et peuvent être repérées par le nombre positif m_{\max} , que nous identifions au symbole j .

Nous avons donc établi le théorème important suivant :

Les vecteurs propres simultanés $|f^m\rangle$ de \bar{j}^2 et j_0 satisfont à

$$\bar{j}^2 |f^m\rangle = j(j+1) |f^m\rangle, \quad (8.23)$$

$$j_0 |f^m\rangle = m |f^m\rangle, \quad (8.24)$$

où les valeurs de j et m sont soumises aux restrictions suivantes :

1. j peut prendre n'importe quelle valeur positive, entière ou demi-entière, $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$;
2. pour une valeur donnée de j , m peut prendre les $(2j+1)$ valeurs $m = -j, -j + 1, \dots, j-1, j$.

Nous avons vu antérieurement que les valeurs entières de j correspondent au moment cinétique orbital \bar{l} :

$$\bar{l}^2 |l m\rangle = l(l+1) |l m\rangle \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad , \quad (8.25)$$

$$l_0 |l m\rangle = m |l m\rangle \quad -l \leq m \leq l \quad , \quad (8.26)$$

$$|l m\rangle = Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (8.27)$$

Les valeurs demi-entières de j correspondent à des moments cinétiques qui n'ont pas d'analogue classique. En particulier, $j = \frac{1}{2}$ est le moment cinétique de spin de l'électron.

Les opérateurs de moment cinétique sont représentés dans la base $|j^m\rangle$, pour une valeur donnée de j , par une matrice de dimension $2j + 1$.

Les éléments de matrice de j_+ et j_- sont donnés par (8.9), (8.10b), (8.14) et (8.19), mais seulement à une phase près (celle de x_m). Cette phase est complètement arbitraire, mais une fois qu'un choix a été effectué, il doit être adopté dans tous les calculs subséquents pour ne pas aboutir à des inconsistances. Nous adopterons la convention de Condon et Shortley, suivant laquelle la phase de x_m est prise égale à $+1$.

On obtient alors

$$\langle j^{m\pm 1} | j_{\pm} | j^m \rangle = \left[(j \mp m)(j \pm m + 1) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (8.28)$$

$$\langle j^m | j_0 | j^m \rangle = m. \quad (8.29)$$

De (8.28), on déduit que les éléments de matrice non nuls de

$$J_1 = \frac{1}{2} (J_+ + J_-) \quad (8.30)$$

et $J_2 = \frac{1}{2i} (J_+ - J_-) \quad (8.31)$

sont

$$\langle J \ m \pm 1 | J_1 | J \ m \rangle = \frac{1}{2} \left[(J \mp m)(J \pm m + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8.32)$$

et $\langle J \ m \pm 1 | J_2 | J \ m \rangle = \mp \frac{i}{2} \left[(J \mp m)(J \pm m + 1) \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (8.33)$

9. Moment cinétique de spin

Revenons un instant sur les valeurs demi-entières du moment cinétique j et en particulier sur la plus petite d'entre elles, $j = \frac{1}{2}$. Les matrices de représentation des opérateurs de moment cinétique dans l'espace des vecteurs propres à $j = \frac{1}{2}$ sont données en vertu de (8.29), (8.32) et (8.33) par

$$S_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad S_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad S_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} , \quad (9.1)$$

où l'on a classé les valeurs de m en ordre décroissant. Les matrices 2×2

$$\sigma_i = 2 S_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (9.2)$$

sont les matrices de Pauli. On a également

$$S_+ = S_1 + i S_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} ,$$

$$S_- = S_1 - i S_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ,$$

$$S_0 = S_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(établir directement à partir des formules à g.)

(9.3)

et l'on vérifie aisément par multiplication matricielle que

$$\begin{aligned} [s_+, s_-] &= 2 s_0, \\ [s_0, s_{\pm}] &= \pm s_{\pm}. \end{aligned} \tag{9.4}$$

L'opérateur \bar{s} , dont les composantes ont pour représentation matricielle s_1 , s_2 et s_3 est le moment cinétique de spin. Les vecteurs propres simultanés de \bar{s}^2 et s_0 sont les vecteurs colonnes ou spineurs à deux composantes

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= \chi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle &= \chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{9.5}$$

10. Renversement du temps

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet de l'opération de renversement du temps sur les vecteurs propres du moment cinétique.

En mécanique classique, les systèmes dont le lagrangien ne contient pas de terme linéaire par rapport aux vitesses, sont invariants par renversement du temps : si $\bar{r}(t)$ est une solution des équations du mouvement, la fonction $\bar{r}_{ren}(t)$ définie par

$$\bar{r}_{ren}(t) = \bar{r}(-t) \tag{10.1}$$

est aussi solution de ces équations. On a de plus

$$\bar{p}_{ren}(t) = -\bar{p}(-t). \tag{10.2}$$

Il en est ainsi entre autres dans le cas d'un système de particules placées dans un potentiel statique.

En mécanique quantique, l'opération de renversement du

temps est une transformation des variables et des états dynamiques du système dans laquelle \bar{r} et \bar{p} se transforment en \bar{r} et $-\bar{p}$ respectivement. Désignons par K l'opérateur qui effectue cette transformation. Par définition

$$K \bar{r} K^{-1} = \bar{r} , \quad (10.3)$$

$$K \bar{p} K^{-1} = -\bar{p} . \quad (10.4)$$

Le système est invariant par renversement du temps si son hamiltonien H est tel que

$$[H, K] = 0 . \quad (10.5)$$

Considérons l'équation de Schrödinger dépendant du temps d'un système invariant par renversement du temps :

$$(i\hbar \partial_t - H) \psi(t) = 0 . \quad (10.6)$$

Appliquons-lui l'opérateur K . L'équation devient en tenant compte de (10.5) :

$$(-i\hbar \partial_t - H) K \psi(t) = 0 \quad (10.7)$$

soit encore :

$$(i\hbar \partial_t - H) K \psi(-t) = 0 . \quad (10.8)$$

Donc, si $\psi(t)$ obéit à l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde

$$\psi_{ren}(t) \equiv K \psi(-t) \quad (10.9)$$

lui obéit également. La fonction d'onde ψ_{ren} à un instant quelconque t est la transformée par renversement du temps de la fonction d'onde ψ à l'instant $-t$.

Revenons à l'équation (10.6) et appliquons-lui cette fois

l'opérateur de conjugaison complexe K_0 . L'équation devient

$$(-i\hbar\partial_t - H) \psi^*(t) = 0. \quad (10.10)$$

En comparant (10.7) et (10.10), on déduit que $K\psi(t)$ et $\psi^*(t)$ ne peuvent différer que par une transformation unitaire U indépendante du temps :

$$K\psi(t) = U\psi^*(t) = UK_0\psi(t). \quad (10.11)$$

Par conséquent

$$K = UK_0 \quad (10.12)$$

et son inverse vaut

$$K^{-1} = K_0^{-1}U^{-1} = K_0U^{-1} \quad (10.13)$$

puisque $K_0^{-1} = K_0$. Comme \bar{r} est un opérateur réel, tandis que \bar{p} est un opérateur imaginaire pur, on a

$$K_0\bar{r}K_0 = \bar{r}, \quad (10.14)$$

$$K_0\bar{p}K_0 = -\bar{p}. \quad (10.15)$$

Les relations (10.3) et (10.4) entraînent donc que

$$U\bar{r}U^{-1} = \bar{r}, \quad (10.16)$$

$$U\bar{p}U^{-1} = \bar{p}. \quad (10.17)$$

Examinons maintenant l'effet de l'opérateur K sur le moment cinétique orbital $\bar{l} = \frac{1}{\hbar}\bar{r} \wedge \bar{p}$. Comme conséquence directe de (10.3) et (10.4), on obtient

$$K\bar{l}K^{-1} = -\bar{l}. \quad (10.18)$$

L'opérateur \bar{l} étant un moment cinétique particulier, sa loi de transformation doit être la même que celle de n'importe quel moment cinétique et par conséquent

$$K \bar{j} K^{-1} = -\bar{j} . \quad (10.19)$$

En particulier, pour le moment cinétique de spin on a

$$K \bar{s} K^{-1} = -\bar{s} , \quad (10.20)$$

et en tenant compte de (9.1) ,

$$\begin{aligned} K_0 s_1 K_0 &= s_1 , \\ K_0 s_2 K_0 &= -s_2 , \\ K_0 s_3 K_0 &= s_3 , \end{aligned} \quad (10.21)$$

d'où

$$\begin{aligned} U s_1 U^{-1} &= -s_1 , \\ U s_2 U^{-1} &= s_2 , \\ U s_3 U^{-1} &= -s_3 . \end{aligned} \quad (10.22)$$

Pour une particule sans spin, dotée seulement d'un moment cinétique orbital \bar{l} , les relations (10.16) et (10.17) définissent la transformation unitaire U, qui se réduit à une phase arbitraire $e^{i\varphi}$ (qui n'a pas de signification physique). Nous choisissons de prendre $\varphi = l\pi$, de telle sorte que

$$K = e^{il\pi} K_0 \quad (10.23)$$

et

$$\begin{aligned}
K |l m\rangle &= K Y_{lm}(\theta, \varphi) \\
&= e^{i l \pi} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \\
&= (-1)^{l+m} Y_{l-m}(\theta, \varphi)
\end{aligned}
\tag{10.24}$$

en vertu de (3.49).

Pour une particule de spin $\frac{1}{2}$, les relations (10.16), (10.17) et (10.22) définissent la transformation unitaire U . Les relations (10.22) peuvent se récrire sous la forme

$$\begin{aligned}
\{U, \sigma_1\} &= 0, \\
[U, \sigma_2] &= 0, \\
\{U, \sigma_3\} &= 0,
\end{aligned}
\tag{10.25}$$

où $\{U, \sigma_i\}$ désigne l'anticommutateur de U et σ_i , c'est-à-dire $U\sigma_i + \sigma_i U$. Or on sait que

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}
\tag{10.26}$$

et

$$[\sigma_i, \sigma_i] = 0.
\tag{10.27}$$

Par conséquent, la transformation U est du type

$$U = e^{i\varphi'} \sigma_2,
\tag{10.28}$$

où φ' est une phase arbitraire, que nous prendrons égale à $\pi/2$. L'opérateur de renversement du temps s'écrit donc pour une particule de spin $\frac{1}{2}$:

$$K = i\sigma_2 K_0.
\tag{10.29}$$

Son action sur les spineurs $\chi_{m_s} (m_s = \pm \frac{1}{2})$ définis par (9.5) est

donnée par

$$\begin{aligned} K \chi_{m_s} &= i \sigma_2 K_0 \chi_{m_s} \\ &= i \sigma_2 \chi_{m_s} , \end{aligned} \quad (10.30)$$

où

$$\begin{aligned} \sigma_2 \chi_{1/2} &= i \chi_{-1/2} , \\ \sigma_2 \chi_{-1/2} &= -i \chi_{1/2} . \end{aligned} \quad (10.31)$$

Ces dernières relations résultent soit de l'application de l'expression générale (8.33) des éléments de matrice de j_2 pour un moment cinétique quelconque, soit de la forme explicite de σ_2 et χ_{m_s} donnée au § 9. On peut donc écrire

$$K \chi_{m_s} = (-1)^{\frac{1}{2} + m_s} \chi_{-m_s} . \quad (10.32)$$

Le choix, que nous avons opéré pour les phases arbitraires φ et φ' qui entrent dans \mathcal{U} , a pour effet que les vecteurs propres du moment cinétique orbital et du moment cinétique de spin se transforment de la même manière sous l'effet du renversement du temps. Les formules (10.24) et (10.32) peuvent se récrire en toute généralité

$$K |j m\rangle = (-1)^{j+m} |j -m\rangle . \quad (10.33)$$

II COUPLAGE DE DEUX MOMENTS CINÉTIQUES

1. Moment cinétique total

Quand on veut construire les fonctions propres d'un hamiltonien à particules indépendantes et à symétrie sphérique H_0 , il y a lieu d'exploiter au maximum les symétries du problème afin de simplifier le calcul ultérieur des éléments de matrice de l'interaction résiduelle. Dans le cas présent, le moment cinétique total du système \bar{J} , défini comme la somme vectorielle des moments cinétiques individuels,

$$\bar{J} = \sum_{i=1}^n \bar{j}_i \quad , \quad (1.1)$$

est invariant :

$$[H_0, \bar{J}] = 0. \quad (1.2)$$

On est donc confronté au problème de la construction de fonctions propres du moment cinétique total à partir des produits de fonctions propres des moments cinétiques individuels.

Le problème le plus simple est celui du couplage de deux moments cinétiques. Il se présente, par exemple, pour un électron d'un atome, qui possède à la fois un moment cinétique orbital \bar{l} et un moment cinétique de spin \bar{s} , qui se combinent pour former le moment cinétique total

$$\bar{j} = \bar{l} + \bar{s} \quad . \quad (1.3)$$

Il apparaît aussi lorsqu'on se demande quel est le moment cinétique orbital total \bar{L} de deux particules de moments cinétiques orbitaux respectifs \bar{l}_1 et \bar{l}_2 ;

$$\bar{L} = \bar{l}_1 + \bar{l}_2 \quad . \quad (1.4)$$

C'est le cas également pour le spin total de deux électrons :

$$\bar{S} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2 . \quad (1.5)$$

Tous ces problèmes sont des cas particuliers du problème général du couplage des moments cinétiques \bar{j}_1 et \bar{j}_2 de deux systèmes indépendants pour former le moment cinétique total

$$\bar{J} = \bar{j}_1 + \bar{j}_2 . \quad (1.6)$$

Ce chapitre est consacré à l'étude détaillée de cette question.

Les moments cinétiques \bar{j}_1 et \bar{j}_2 satisfont chacun les relations de définition (I 8.1) d'un moment cinétique :

$$\begin{aligned} [j_{1+}, j_{1-}] &= 2j_{10} , & [j_{2+}, j_{2-}] &= 2j_{20} , \\ [j_{10}, j_{1\pm}] &= \pm j_{1\pm} , & [j_{20}, j_{2\pm}] &= \pm j_{2\pm} , \end{aligned} \quad (1.7)$$

et commutent entre eux car ils se rapportent à des systèmes indépendants :

$$[j_{1a}, j_{2b}] = 0 \quad (1.8)$$

quels que soient a et b. On en déduit que le vecteur \bar{J} satisfait, comme il fallait s'y attendre, les relations de commutation (I 8.1):

$$\begin{aligned} [J_+, J_-] &= 2J_0 , \\ [J_0, J_{\pm}] &= \pm J_{\pm} , \end{aligned} \quad (1.9)$$

où

$$\begin{aligned} J_{\pm} &= J_1 \pm i J_2 , \\ J_0 &= J_3 . \end{aligned} \quad (1.10)$$

En outre, les commutateurs des composantes de \bar{J} avec celles de \bar{j}_1 sont les suivants :

$$\begin{aligned} [J_{\pm}, j_{1\pm}] &= 0, & [J_0, j_{1\pm}] &= \pm j_{1\pm}, \\ [J_{\pm}, j_{1\mp}] &= \pm 2 j_{10}, & [J_0, j_{10}] &= 0. \\ [J_{\pm}, j_{10}] &= \mp j_{1\pm}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

On obtient les commutateurs des composantes de \bar{J} avec celles de \bar{j}_2 en remplaçant partout l'indice 1 par l'indice 2.

Les opérateurs \bar{j}_1^2 , j_{10} , \bar{j}_2^2 et j_{20} commutent entre eux et peuvent donc être diagonalisés simultanément. Désignons par $|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ leurs vecteurs propres simultanés, où γ spécifie les valeurs propres des opérateurs Γ qui doivent être ajoutés aux quatre opérateurs de moment cinétique pour obtenir un ensemble complet d'observables qui commutent. Ils peuvent se construire à partir de sommes de produits de facteurs relatifs à chacune des parties du système :

$$|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \sum_{\alpha_1 \alpha_2} |\alpha_1 j_1 m_1\rangle |\alpha_2 j_2 m_2\rangle. \quad (1.12)$$

Les nombres quantiques m_1 et m_2 prennent les valeurs

$$\begin{aligned} m_1 &= -j_1, -j_1+1, \dots, j_1, \\ m_2 &= -j_2, -j_2+1, \dots, j_2. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Par ailleurs, les opérateurs \bar{j}_1^2 , \bar{j}_2^2 , \bar{J}^2 et J_0 commutent également entre eux, comme il est facile de s'en convaincre à partir de (1.6), (1.7) et (1.8). On peut donc les diagonaliser simultanément, ce qui conduit à une seconde base possible, $|\gamma j_1 j_2 JM\rangle$, où γ a la même signification que précédemment. Le passage d'une base à l'autre permet la construction de vecteurs propres du moment cinétique total à partir des vecteurs propres (1.12) des moments cinétiques in-

dividuels. Le premier problème qui se pose est de savoir quelles sont les valeurs propres de \bar{J}^2 et J_0 , c'est-à-dire quelles sont les valeurs possibles des nombres quantiques J et M . Les vecteurs propres de \bar{J}^2 et J_0 doivent être cherchés dans les sous-espaces de vecteurs propres des opérateurs Γ , \bar{j}_1^2 et \bar{j}_2^2 et nous pouvons nous limiter à travailler dans un de ces sous-espaces, caractérisé par une valeur fixe de γ , j_1 et j_2 .

La définition (1.6) montre que

$$J_0 = J_{10} + J_{20} . \quad (1.14)$$

Par conséquent, le nombre quantique M est donné simplement par

$$M = m_1 + m_2 . \quad (1.15)$$

Récrivons \bar{J}^2 en fonction des opérateurs \bar{j}_1 et \bar{j}_2 :

$$\begin{aligned} \bar{J}^2 &= (\bar{j}_1 + \bar{j}_2)^2 \\ &= \bar{j}_1^2 + \bar{j}_2^2 + 2 \bar{j}_1 \cdot \bar{j}_2 \\ &= \bar{j}_1^2 + \bar{j}_2^2 + J_{1+} J_{2-} + J_{1-} J_{2+} + 2 J_{10} J_{20} . \end{aligned} \quad (1.16)$$

On constate que \bar{J}^2 relie des états caractérisés par des valeurs différentes de m_1 et m_2 . Appliquons \bar{J}^2 à l'état caractérisé par la valeur maximum de M , $M = j_1 + j_2$, qui correspond à $m_1 = j_1$ et $m_2 = j_2$. On trouve :

$$\begin{aligned} \bar{J}^2 | \gamma j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle &= [j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1) + 2 j_1 j_2] | \gamma j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle \\ &= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) | \gamma j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle , \end{aligned} \quad (1.17)$$

car

$$J_{1+} | \gamma j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle = J_{2+} | \gamma j_1 j_1 j_2 j_2 \rangle = 0 . \quad (1.18)$$

Cet état est donc état propre de \bar{J}^2 correspondant à $J = j_1 + j_2$:

$$|\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2}\rangle = e^{i\delta} |\chi_{j_1 j_2 j_1+j_2 j_1+j_2}\rangle, \quad (1.19)$$

où $e^{i\delta}$ est une phase arbitraire.

Considérons maintenant les états correspondant à la valeur suivante de M , $M = j_1 + j_2 - 1$. Ils sont au nombre de deux, $|\chi_{j_1 j_1^{-1} j_2 j_2}\rangle$ et $|\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2^{-1}}\rangle$. Une combinaison linéaire d'entre eux peut être obtenue par application de J_- sur (1.19) et correspond donc à $J = j_1 + j_2$, $M = j_1 + j_2 - 1$. On a en effet

$$\begin{aligned} J_- |\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2}\rangle &= (j_{1-} + j_{2-}) |\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2}\rangle \\ &= (2j_1)^{1/2} |\chi_{j_1 j_1^{-1} j_2 j_2}\rangle + (2j_2)^{1/2} |\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2^{-1}}\rangle. \end{aligned} \quad (1.20)$$

et

$$e^{i\delta} J_- |\chi_{j_1 j_2 j_1+j_2 j_1+j_2}\rangle = e^{i\delta} (2j_1 + 2j_2)^{1/2} |\chi_{j_1 j_2 j_1+j_2 j_1+j_2^{-1}}\rangle, \quad (1.21)$$

en vertu de (I 8.28).

Considérons l'état orthogonal à cette combinaison linéaire,

$$(2j_2)^{1/2} |\chi_{j_1 j_1^{-1} j_2 j_2}\rangle - (2j_1)^{1/2} |\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2^{-1}}\rangle, \quad (1.22)$$

et appliquons-lui l'opérateur J_+ :

$$\begin{aligned} &J_+ \left\{ (2j_2)^{1/2} |\chi_{j_1 j_1^{-1} j_2 j_2}\rangle - (2j_1)^{1/2} |\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2^{-1}}\rangle \right\} \\ &= (2j_2)^{1/2} j_{1+} |\chi_{j_1 j_1^{-1} j_2 j_2}\rangle - (2j_1)^{1/2} j_{2+} |\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2^{-1}}\rangle \\ &= \left[(2j_2)^{1/2} (2j_1)^{1/2} - (2j_1)^{1/2} (2j_2)^{1/2} \right] |\chi_{j_1 j_1 j_2 j_2}\rangle \\ &= 0. \end{aligned} \quad (1.23)$$

En passant de la première à la deuxième ligne, on a utilisé des relations analogues à (1.18). Il en résulte que l'état (1.22) est état propre de

$$\bar{J}^2 = J_- J_+ + J_0 (J_0 + 1), \quad (1.24)$$

correspondant à $J = M = j_1 + j_2 - 1$.

Quand $M = j_1 + j_2 - 2$, il y a trois états possibles, $|\chi j_1 j_1 - 2 j_2 j_2\rangle$, $|\chi j_1 j_1 - 1 j_2 j_2 - 1\rangle$ et $|\chi j_1 j_1 j_2 j_2 - 2\rangle$. Par application de J_- aux états (1.20) et (1.22), on obtient deux combinaisons linéaires de ces trois états, correspondant respectivement à $J = j_1 + j_2$ et $J = j_1 + j_2 - 1$. On peut montrer comme ci-dessus que la combinaison linéaire orthogonale à celles-ci est un état propre de \bar{J}^2 correspondant à $J = j_1 + j_2 - 2$. Plus simplement il suffit de remarquer que l'on ne peut avoir ni $J = j_1 + j_2$ ni $J = j_1 + j_2 - 1$ car cela impliquerait l'existence soit de deux états avec $J = M = j_1 + j_2$, soit de deux états avec $J = M = j_1 + j_2 - 1$, qui pourraient être obtenus par application de l'opérateur J_+ .

Quand on continue à réduire la valeur de M , on obtient à chaque étape une nouvelle valeur de J dans la suite $j_1 + j_2$, $j_1 + j_2 - 1$, $j_1 + j_2 - 2$, Le processus s'arrête quand soit m_1 atteint la valeur $-j_1$, soit m_2 atteint la valeur $-j_2$, ce qui se produit pour $M = |j_1 - j_2|$. Dans ce cas, lorsqu'on diminue M d'une unité supplémentaire, il apparaît le même nombre d'états que pour la valeur supérieure car la valeur $m_1 = -j_1 - 1$ ou $m_2 = -j_2 - 1$ n'est pas permise. Les valeurs possibles de J sont donc

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| \quad (1.25)$$

et à chaque valeur de J sont associés $(2J + 1)$ états correspondant à $M = -J, -J+1, \dots, J$. Une dernière vérification consiste à compter le nombre d'états correspondant à une valeur donnée de χ , j_1 et j_2 dans les deux bases :

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2J+1) = \left(\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} 1 \right) \left(\sum_{m_2=-j_2}^{j_2} 1 \right) = (2j_1+1)(2j_2+1). \quad (1.26)$$

1.1. Exemples

Quand $j_1 = l$ et $j_2 = s = \frac{1}{2}$, correspondant à (1.3), les valeurs possibles de $J = j$ sont $j = l - \frac{1}{2}$ et $j = l + \frac{1}{2}$, sauf lorsque $l = 0$; dans ce dernier cas j ne peut prendre que l'unique valeur $j = \frac{1}{2}$. Notons qu'une valeur donnée de j correspond à deux valeurs de l , $l = j - \frac{1}{2}$ et $l = j + \frac{1}{2}$; à chacune d'elles est associée une série de $(2j + 1)$ vecteurs de parité $(-1)^l$ opposée. On utilisera dorénavant la notation spectroscopique, dans laquelle le moment cinétique orbital est représenté par une lettre minuscule (s p d f g ... pour $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ respectivement) et le moment cinétique total est écrit en indice inférieur droit. On a donc les différentes possibilités suivantes :

$$s_{1/2}; P_{1/2}, P_{3/2}; d_{3/2}, d_{5/2}; f_{5/2}, f_{7/2}; g_{7/2}, g_{9/2} \dots \quad (1.27)$$

Quand $j_1 = l_1$ et $j_2 = l_2$, correspondant à (1.4), les valeurs possibles de $J = L$ sont $L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2$. Dans la notation spectroscopique, le moment cinétique orbital total est représenté par une lettre majuscule (S P D F G... pour $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ respectivement). Par exemple deux particules dans des états p et d respectivement peuvent être dans les états P, D et F du moment cinétique orbital total.

Quand $j_1 = s_1 = \frac{1}{2}$ et $j_2 = s_2 = \frac{1}{2}$, correspondant à (1.5), les valeurs possibles de $J = S$ sont 0 et 1. A $S = 0$ correspond un seul vecteur; on dit alors que le spin est dans l'état singulet. A $S = 1$ correspondent trois vecteurs associés à M_S (valeur propre de S_0) = -1, 0 ou +1; on dit alors que le spin est dans l'état triplet.

2. Coefficients de Clebsch-Gordan

On passe de la base dans laquelle les opérateurs Γ , \bar{j}_1^2 , j_{10} , \bar{j}_2^2 et j_{20} sont diagonaux à la base dans laquelle les opérateurs Γ , \bar{j}_1^2 , \bar{j}_2^2 , \bar{J}^2 et J_0 sont diagonaux par une transformation unitaire :

$$|\gamma j_1 j_2 J M\rangle = \sum_{m_1 m_2} |\gamma j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 | \gamma j_1 j_2 J M\rangle. \quad (2.1)$$

Les coefficients de cette transformation ont une propriété très importante : ils sont indépendants de γ et ne dépendent que des quantités j_1 , j_2 , J , m_1 , m_2 et M . En effet, les composantes de \bar{j}_1 et \bar{j}_2 sont représentées, dans la base $|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ par des matrices indépendantes de γ (cf. éq. (I 8.28) et (I 8.29)) ; par suite, les matrices représentant \bar{J}^2 et J_0 sont également indépendantes de γ et les composantes $\langle \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 | \gamma j_1 j_2 J M\rangle$ de leurs vecteurs propres communs possèdent la même propriété. Celles-ci ont donc un caractère purement géométrique : elles ne dépendent que des moments cinétiques mis en jeu et de leur orientation et non de la nature physique des variables dynamiques 1 et 2 dont on compose les moments cinétiques. On les appelle coefficients de Clebsch-Gordan (ou coefficients de Wigner ou encore coefficients d'addition vectorielle). Nous les désignerons dorénavant par le symbole raccourci $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M\rangle$. Suivant cette notation, la relation (2.1) s'écrit

$$|\gamma j_1 j_2 J M\rangle = \sum_{m_1 m_2} |\gamma j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M\rangle. \quad (2.2)$$

Pour définir les coefficients de Clebsch-Gordan de façon précise, il reste à fixer les phases des vecteurs $|\gamma j_1 j_2 J M\rangle$. En ce qui concerne les phases relatives des $(2J + 1)$ vecteurs correspondant à la même valeur de J , nous adoptons la convention de Condon et Shortley, contenue dans (I 8.28). Les vecteurs sont alors

définis à une phase dépendant de J près. Nous levons cet arbitraire par la condition que la composante de $|\gamma j_1 j_2 J J\rangle$ suivant $|\gamma j_1 j_1 j_2 J - j_1\rangle$ soit réelle et positive, c'est-à-dire

$$\langle j_1 j_1 j_2 m_2 | J J \rangle \text{ réel} \geq 0. \quad (2.3)$$

Notons que ce choix de phase implique en particulier que $e^{i\delta} = +1$ dans (1.19).

Un certain nombre de propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan découlent directement de leur définition.

En premier lieu, ils satisfont à deux règles de sélection: suivant le théorème d'addition des moments cinétiques contenu dans (1.15) et (1.25), pour que $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle$ ne soit pas nul, il est nécessaire que l'on ait à la fois

$$m_1 + m_2 = M, \quad (2.4)$$

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (2.5)$$

La première relation entraîne que (2.2) contient en réalité une seule sommation, par exemple sur m_1 (m_2 étant alors donné par $m_2 = M - m_1$). La deuxième relation exprime le fait que j_1 , j_2 et J forment un triangle et on la représente par $\delta(j_1 j_2 J)$.

Nous montrerons dans le paragraphe suivant que les coefficients de Clebsch-Gordan relatifs à une valeur de J donnée se déduisent tous du coefficient $\langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | J J \rangle$ au moyen de relations de récurrence à coefficients réels. Comme ce dernier est réel, les coefficients de Clebsch-Gordan sont tous réels.

Comme, en outre, ce sont les coefficients d'une transformation unitaire, ils vérifient les relations d'orthogonalité

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J' M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \delta(j_1 j_2 J), \quad (2.6)$$

$$\sum_{JM} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | JM \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \quad (2.7)$$

Notons que les sommations sur m_2 et M sont redondantes. Comme $M = m_1 + m_2$ est un bon nombre quantique dans les deux bases, la matrice de transformation se sépare en sous-matrices, correspondant chacune à une valeur donnée de M . Chaque sous-matrice est elle-même orthogonale et par conséquent

$$\sum_{m_1} \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | JM \rangle \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | J'M \rangle = \delta_{JJ'} \delta(j_1 j_2 J), \quad (2.8)$$

$$\sum_J \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | JM \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 M - m'_1 | JM \rangle = \delta_{m_1 m'_1}. \quad (2.9)$$

L'inverse de la transformation (2.2) s'écrit

$$|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle = \sum_{JM} |\gamma j_1 j_2 JM \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle. \quad (2.10)$$

3. Relations de récurrence des coefficients de Clebsch-Gordan

Appliquons l'opérateur J_- à l'état (2.2). On obtient

$$\begin{aligned} J_- \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle \\ = |j_1 j_2 J M - 1 \rangle \langle j_1 j_2 J M - 1 | J_- |j_1 j_2 JM \rangle \\ = \langle JM - 1 | J_- |JM \rangle \sum_{m'_1 m'_2} |j_1 m'_1 j_2 m'_2 \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | JM - 1 \rangle. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Pour alléger l'écriture, on a supprimé γ ainsi que j_1, j_2 dans les éléments de matrice de J_- (qui en sont indépendants en vertu de (I 8.28)). On doit obtenir le même résultat quand on applique à l'état (2.2) l'opérateur $j_{1-} + j_{2-}$:

$$\begin{aligned} (j_{1-} + j_{2-}) \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle \\ = \sum_{m'_1 m'_2} \langle j_1 m'_1 - 1 | j_{1-} |j_1 m'_1 \rangle |j_1 m'_1 - 1 j_2 m'_2 \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | JM \rangle \end{aligned}$$

$$+ \sum_{m'_1, m'_2} \langle j_2^{m'_2-1} | j_{2-} | j_2^{m'_2} \rangle | j_1^{m'_1} j_2^{m'_2-1} \rangle \langle j_1^{m'_1} j_2^{m'_2} | JM \rangle. \quad (3.2)$$

En égalant les coefficients de $| j_1^{m_1} j_2^{m_2} \rangle$ dans (3.1) et (3.2), on obtient :

$$\begin{aligned} & \langle J M_{-1} | J_- | JM \rangle \langle j_1^{m_1} j_2^{m_2} | J M_{-1} \rangle \\ &= \langle j_1^{m_1} | j_{1-} | j_1^{m_1+1} \rangle \langle j_1^{m_1+1} j_2^{m_2} | JM \rangle \\ &+ \langle j_2^{m_2} | j_{2-} | j_2^{m_2+1} \rangle \langle j_1^{m_1} j_2^{m_2+1} | JM \rangle. \end{aligned} \quad (3.3)$$

La substitution des éléments de matrice de J_- , j_{1-} et j_{2-} par leur valeur (voir (I 8.28)) conduit à

$$\begin{aligned} & [(J+M)(J-M+1)]^{\frac{1}{2}} \langle j_1^{m_1} j_2^{m_2} | J M_{-1} \rangle \\ &= [(j_1+m_1+1)(j_1-m_1)]^{\frac{1}{2}} \langle j_1^{m_1+1} j_2^{m_2} | JM \rangle \\ &+ [(j_2+m_2+1)(j_2-m_2)]^{\frac{1}{2}} \langle j_1^{m_1} j_2^{m_2+1} | JM \rangle. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Une relation analogue est obtenue par application de l'opérateur $J_+ = j_{1+} + j_{2+}$ à l'état (2.2) :

$$\begin{aligned} & [(J-M)(J+M+1)]^{\frac{1}{2}} \langle j_1^{m_1} j_2^{m_2} | J M_{+1} \rangle \\ &= [(j_1+m_1)(j_1-m_1+1)]^{\frac{1}{2}} \langle j_1^{m_1-1} j_2^{m_2} | JM \rangle \\ &+ [(j_2+m_2)(j_2-m_2+1)]^{\frac{1}{2}} \langle j_1^{m_1} j_2^{m_2-1} | JM \rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Les relations de récurrence (3.4) et (3.5) permettent d'exprimer tous les coefficients de Clebsch-Gordan correspondant à une valeur donnée de j_1 , j_2 et J en fonction de l'un d'entre eux, par exemple $\langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | J J \rangle$. En effet, lorsqu'on fait $M = J$ dans (3.5), le premier membre s'annule ; l'application de cette formule donne alors tous les coefficients $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J J \rangle$ en fonction de celui pour lequel $m_1 = j_1$. Tous les coefficients pour lesquels $M < J$ se déduisent de ceux pour lesquels $M = J$ par application répétée de (3.4). Pour obtenir les coefficients de Clebsch-Gordan sous une forme condensée, il reste alors à calculer le coefficient $\langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | J J \rangle$. Son module est déterminé par la condition de normalisation (2.6), tandis que sa phase est fixée par la convention (2.3). Cette méthode a été utilisée par Racah pour calculer les coefficients de Clebsch-Gordan. Avant de passer au calcul explicite, il nous reste à étudier les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan, propriétés qui n'exigent pas une connaissance détaillée des coefficients.

4. Propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan

4.1. Permutation de j_1 et j_2

Quand on couple deux moments cinétiques, il faut faire attention à l'ordre dans lequel le couplage est effectué car coupler \bar{j}_1 à \bar{j}_2 n'est pas exactement équivalent à coupler \bar{j}_2 à \bar{j}_1 . Ceci peut être suspecté par le fait que la convention de phase (2.3) fait jouer un rôle particulier à \bar{j}_1 . Nous allons déterminer la différence de phase existant entre $|j_1 j_2 J M\rangle$ et $|j_2 j_1 J M\rangle$.

Commençons par étudier les éléments de matrice de $j_{1\pm}$ et j_{10} dans la base $|j_1 j_2 J M\rangle$. Nous allons montrer qu'ils satisfont aux règles de sélection suivantes :

$$\langle j_1 j_2 J' M' | j_{1\pm} | j_1 j_2 J M \rangle = 0 \quad \text{si } M' \neq M \pm 1 \text{ et } |J' - J| > 1, \quad (4.1)$$

$$\langle j_1 j_2 J' M' | j_{10} | j_1 j_2 J M \rangle = 0 \quad \text{si } M' \neq M \text{ et } |J' - J| > 1. \quad (4.2)$$

La démonstration se base sur les relations de commutation (1.11) des composantes de \bar{j}_1 et \bar{J} . La règle de sélection sur M pour les éléments de matrice de $j_{1\pm}$ s'obtient en prenant l'élément de matrice de $[J_0, j_{1\pm}] = \pm j_{1\pm}$ entre le bra $\langle j_1 j_2 J' M' |$ et le ket $|j_1 j_2 J M \rangle$:

$$\begin{aligned} M' \langle j_1 j_2 J' M' | j_{1\pm} | j_1 j_2 J M \rangle - \langle j_1 j_2 J' M' | j_{1\pm} | j_1 j_2 J M \rangle M \\ = \pm \langle j_1 j_2 J' M' | j_{1\pm} | j_1 j_2 J M \rangle. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Pour les éléments de matrice de j_{10} , on utilise la relation $[J_0, j_{10}] = 0$, ce qui donne

$$M' \langle j_1 j_2 J' M' | j_{10} | j_1 j_2 J M \rangle - \langle j_1 j_2 J' M' | j_{10} | j_1 j_2 J M \rangle M = 0. \quad (4.4)$$

La règle de sélection sur J se démontre par l'absurde. Supposons que les éléments de matrice puissent être différents de zéro pour $J' = J + 1 + \lambda$, $\lambda > 0$. Alors $\langle j_1 j_2 J' M' | j_{1+} | j_1 j_2 J M \rangle = 0$ pour $M' > J + 1$ (car la règle de sélection sur M implique que $M = M' - 1 > J$, ce qui est impossible). Mais d'autre part la relation $[J_+, j_{1+}] = 0$ entraîne que

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2 J' M' | J_+ | j_1 j_2 J' M'-1 \rangle \langle j_1 j_2 J' M'-1 | j_{1+} | j_1 j_2 J M \rangle \\ - \langle j_1 j_2 J' M' | j_{1+} | j_1 j_2 J M+1 \rangle \langle j_1 j_2 J M+1 | J_+ | j_1 j_2 J M \rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

et par conséquent l'élément de matrice de j_{1+} pour une valeur donnée de M' s'annule s'il s'annule pour $M' + 1$. Il en résulterait que les éléments de matrice de j_{1+} s'annuleraient pour toutes les valeurs de

M et M', ce qui est impossible. Une preuve semblable existe dans le cas où $J' < J-1$. Finalement la règle de sélection pour j_{1+} entraîne des règles de sélection identiques pour j_{10} et j_{1-} en vertu des relations $[J_-, j_{1+}] = -2j_{10}$ et $[J_-, j_{10}] = j_{1-}$. Par exemple pour j_{10} , on a :

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 J' M' | J_- | j_1 j_2 J' M'+1 \rangle \langle j_1 j_2 J' M'+1 | j_{1+} | j_1 j_2 J M \rangle \\ & - \langle j_1 j_2 J' M' | j_{1+} | j_1 j_2 J M-1 \rangle \langle j_1 j_2 J M-1 | J_- | j_1 j_2 J M \rangle \\ & = -2 \langle j_1 j_2 J' M' | j_{10} | j_1 j_2 J M \rangle = 0 \quad \text{si } |J'-J| > 1. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Les règles de sélection sur les éléments de matrice de $j_{1\pm}$ et j_{10} ayant été établies, retournons au problème de la détermination de la différence de phase entre $|j_1 j_2 J M\rangle$ et $|j_2 j_1 J M\rangle$. L'opérateur J_0 étant diagonal, on a

$$\langle j_1 j_2 J+1 M | J_0 | j_1 j_2 J M \rangle = 0 \quad (4.7)$$

et par conséquent

$$\langle j_1 j_2 J+1 M | j_{10} | j_1 j_2 J M \rangle = - \langle j_1 j_2 J+1 M | j_{20} | j_1 j_2 J M \rangle, \quad (4.8)$$

ou encore

$$\langle j_1 j_2 J+1 M | j_{10} | j_1 j_2 J M \rangle = - \langle j_2 j_1 J+1 M | j_{10} | j_2 j_1 J M \rangle. \quad (4.9)$$

Comme, en vertu de (4.2), le premier membre de cette égalité est différent de zéro ^{*}, on en déduit que si pour une valeur donnée de J,

^{*} C'est le seul type d'élément de matrice non diagonal de j_{10} qui peut être différent de zéro en vertu de (4.2). Par ailleurs j_{10} n'étant pas diagonal dans la base couplée doit avoir au moins un élément de matrice non diagonal non nul.

les états $|j_1 j_2 J M\rangle$ et $|j_2 j_1 J M\rangle$ ont la même phase, ils ont pour $J + 1$ des phases opposées et vice versa. Par ailleurs, la relation (1.19), avec le choix $e^{i\delta} = +1$ correspondant à (2.3), impose que

$$|j_1 j_2 j_1+j_2 j_1+j_2\rangle = |j_2 j_1 j_1+j_2 j_1+j_2\rangle = |j_1 j_1 j_2 j_2\rangle, \quad (4.10)$$

d'où l'on déduit que

$$|j_1 j_2 j_1+j_2 M\rangle = |j_2 j_1 j_1+j_2 M\rangle \quad (4.11)$$

par application de l'opérateur J_- un nombre suffisant de fois (cf. (I 8.28)). Pour une valeur générale de J , on doit donc avoir

$$|j_1 j_2 J M\rangle = (-1)^{j_1+j_2-J} |j_2 j_1 J M\rangle, \quad (4.12)$$

car la phase $(-1)^{j_1+j_2-J}$ vaut $+1$ pour $J = j_1 + j_2$ et change de valeur pour des valeurs successives de J . Les coefficients de Clebsch-Gordan satisfont à la relation de symétrie correspondante

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle = (-1)^{j_1+j_2-J} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | J M \rangle. \quad (4.13)$$

4.2. Permutation circulaire de j_1 , j_2 et J

Pour obtenir une relation de symétrie quand on substitue j_2 à j_1 , J à j_2 et j_1 à J dans un coefficient de Clebsch-Gordan, il faut remplacer l'équation entre opérateurs

$$\bar{j}_1 + \bar{j}_2 = \bar{J} \quad (4.14)$$

par

$$-\bar{j}_2 + \bar{J} = \bar{j}_1. \quad (4.15)$$

Nous avons établi au § 10 du chapitre I que $-\bar{j}_2$ est le transformé par

renversement du temps du moment cinétique \bar{j}_2 et que ses vecteurs propres $K |j_2 m_2\rangle$ sont liés à ceux de \bar{j}_2 par la relation

$$K |j_2 m_2\rangle = (-1)^{j_2 + m_2} |j_2 -m_2\rangle. \quad (4.16)$$

Ces résultats suggèrent que le coefficient $\langle j_2 - m_2 J M | j_1 m_1 \rangle$ puisse être relié à $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle$. Dans le but d'examiner cette possibilité, écrivons les relations de récurrence pour $\langle j_2 - m_2 J M | j_1 m_1 \rangle$ correspondant à (3.4) et (3.5). On a :

$$\begin{aligned} & \left[(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_2 - m_2 J M | j_1 m_1 - 1 \rangle \\ &= \left[(j_2 + m_2)(j_2 - m_2 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_2 - m_2 + 1 J M | j_1 m_1 \rangle \\ &+ \left[(J + M + 1)(J - M) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_2 - m_2 J M + 1 | j_1 m_1 \rangle \end{aligned} \quad (4.17)$$

et

$$\begin{aligned} & \left[(j_1 - m_1)(j_1 + m_1 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_2 - m_2 J M | j_1 m_1 + 1 \rangle \\ &= \left[(j_2 - m_2)(j_2 + m_2 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_2 - m_2 - 1 J M | j_1 m_1 \rangle \\ &+ \left[(J + M)(J - M + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_2 - m_2 J M - 1 | j_1 m_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.18)$$

En les comparant aux relations (3.4) et (3.5), on voit que la quantité $(-1)^{m_2} \langle j_2 - m_2 J M | j_1 m_1 \rangle$ a les mêmes relations de récurrence que $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle$. Ces deux quantités diffèrent donc seulement par un facteur C indépendant des nombres quantiques magnétiques :

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle = C (-1)^{m_2} \langle j_2 - m_2 J M | j_1 m_1 \rangle. \quad (4.19)$$

On trouve le module de C en utilisant la propriété d'orthogonalité (2.8). La double somme

$$\sum_M \left(\sum_{m_1} \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | JM \rangle^2 \right) = \sum_M \delta(j_1 j_2 J) = (2J+1) \delta(j_1 j_2 J) \quad (4.20)$$

doit être en effet égale à

$$\begin{aligned} C^2 \sum_{m_1} \left(\sum_M \langle j_2 -M + m_1 JM | j_1 m_1 \rangle^2 \right) &= C^2 \sum_{m_1} \delta(j_2 J j_1) \\ &= C^2 (2j_1+1) \delta(j_1 j_2 J), \end{aligned} \quad (4.21)$$

d'où l'on déduit que

$$|C| = \left(\frac{2J+1}{2j_1+1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.22)$$

L'argument de C résulte de la convention de phase (2.3). En effet, en prenant $m_1 = j_1$ et $M = J$ dans (4.19), on obtient

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | JJ \rangle &= C (-1)^{J-j_1} \langle j_2 j_1 - J JJ | j_1 j_1 \rangle \\ &= C (-1)^{J-j_1} (-1)^{j_2+J-j_1} \langle JJ j_2 j_1 - J | j_1 j_1 \rangle \end{aligned} \quad (4.23)$$

en vertu de (4.13). Comme

$$\arg \langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | JJ \rangle = \arg \langle JJ j_2 j_1 - J | j_1 j_1 \rangle = +1, \quad (4.24)$$

on en déduit que

$$\arg C = (-1)^{j_2}. \quad (4.25)$$

La relation de symétrie finale est donc

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle = (-1)^{j_2+m_2} \left(\frac{2J+1}{2j_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle j_2 -m_2 JM | j_1 m_1 \rangle. \quad (4.26)$$

4.3. Permutation quelconque de j_1 , j_2 et J

Les relations de symétrie (4.13) et (4.26) peuvent être combinées de manière à obtenir des relations de symétrie correspondant aux autres permutations possibles de j_1 , j_2 et J . Par exemple :

$$\begin{aligned}
 \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle &= (-1)^{j_1+j_2-J} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | JM \rangle \quad \text{en vertu de (4.13)} \\
 &= (-1)^{j_1+j_2-J} (-1)^{j_1+m_1} \left(\frac{2J+1}{2j_2+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle j_1 -m_1 JM | j_2 m_2 \rangle \quad \text{en vertu de (4.26)} \\
 &= (-1)^{j_1+j_2-J} (-1)^{j_1+m_1} \left(\frac{2J+1}{2j_2+1} \right)^{\frac{1}{2}} (-1)^{j_1+J-j_2} \langle JM j_1 -m_1 | j_2 m_2 \rangle \\
 &\quad \text{en vertu de (4.13)} \\
 &= (-1)^{j_1-m_1} \left(\frac{2J+1}{2j_2+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle JM j_1 -m_1 | j_2 m_2 \rangle. \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

4.4. Changement de signe de m_1 , m_2 et M

Trois applications successives de la relation (4.26) permettent de changer le signe de m_1 , m_2 et M . On a :

$$\begin{aligned}
 &\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle \\
 &= (-1)^{j_2+m_2} \left(\frac{2J+1}{2j_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle j_2 -m_2 JM | j_1 m_1 \rangle \\
 &= (-1)^{j_2+m_2} \left(\frac{2J+1}{2j_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} (-1)^{J+M} \left(\frac{2j_1+1}{2j_2+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle J-M j_1 m_1 | j_2 -m_2 \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^{j_2+m_2} \left(\frac{2J+1}{2j_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} (-1)^{J+M} \left(\frac{2j_1+1}{2j_2+1} \right)^{\frac{1}{2}} (-1)^{j_1+m_1} \left(\frac{2j_2+1}{2J+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle j_1-m_1, j_2-m_2 | J-M \rangle \\
&= (-1)^{j_1+j_2-J} \langle j_1-m_1, j_2-m_2 | J-M \rangle, \tag{4.28}
\end{aligned}$$

car $M = m_1 + m_2$.

5. Calcul des coefficients de Clebsch-Gordan

Comme il a été expliqué au § 3, les coefficients de Clebsch-Gordan peuvent être calculés par application répétée des relations de récurrence (3.4) et (3.5).

En premier lieu, tous les coefficients pour lesquels $M = J$ peuvent être calculés à partir de celui pour lequel $m_1 = j_1$ par application de (3.5). En faisant $M = J$ dans cette relation, on a en effet :

$$\begin{aligned}
0 &= \left[(j_1+m_1)(j_1-m_1+1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_1, m_1-1, j_2, J-m_1+1 | JJ \rangle \\
&+ \left[(j_2+J-m_1+1)(j_2-J+m_1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_1, m_1, j_2, J-m_1 | JJ \rangle, \tag{5.1}
\end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned}
&\langle j_1, m_1-1, j_2, J-m_1+1 | JJ \rangle \\
&= - \left[\frac{(j_2+J-m_1+1)(j_2-J+m_1)}{(j_1+m_1)(j_1-m_1+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_1, m_1, j_2, J-m_1 | JJ \rangle, \tag{5.2}
\end{aligned}$$

et par application répétée de cette relation

$$\langle j_1, m_1, j_2, J-m_1 | JJ \rangle$$

$$= (-1)^{j_1 - m_1} \left[\frac{(j_2 + J - m_1)! (j_1 + j_2 - J)! (j_1 + m_1)!}{(2j_1)! (-j_1 + j_2 + J)! (j_2 - J + m_1)! (j_1 - m_1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | J J \rangle. \quad (5.3)$$

La valeur absolue de $\langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | J J \rangle$ s'obtient à partir de la relation d'orthogonalité (2.8), soit :

$$\sum_{m_1} \langle j_1 m_1 j_2 J - m_1 | J J \rangle^2 = 1. \quad (5.4)$$

On a :

$$\langle j_1 j_1 j_2 J - j_1 | J J \rangle^2 \sum_{m_1} \frac{(j_2 + J - m_1)! (j_1 + j_2 - J)! (j_1 + m_1)!}{(2j_1)! (-j_1 + j_2 + J)! (j_2 - J + m_1)! (j_1 - m_1)!} = 1. \quad (5.5)$$

La somme sur m_1 est un cas particulier de la formule générale *

$$\sum_{m=c}^d \frac{(a+m)! (b-m)!}{(c+m)! (d-m)!} = \frac{(a+b+1)! (a-c)! (b-d)!}{(c+d)! (a+b-c-d+1)!}, \quad a \geq c, b \geq d. \quad (5.6)$$

Cette formule est une conséquence directe de l'identité

$$(1+x)^{-\mu} (1+x)^{-\nu} = (1+x)^{-\mu-\nu} \quad (5.7)$$

pour μ et $\nu > 0$. En effet, en développant chacun des membres de cette identité en puissances de x , on obtient

* Il n'est pas indispensable d'indiquer les limites de sommation si l'on convient d'interpréter $x!$ comme étant $\Gamma(x+1)$ pour $x < 0$. En effet $\Gamma(x+1)$ possède un pôle pour x entier < 0 et pour n'importe quelle valeur de m située en dehors des limites de sommation, le terme correspondant possède au dénominateur une telle fonction Γ et par conséquent s'annule identiquement.

$$\sum_{\rho, \sigma=0}^{\infty} (-1)^{\rho+\sigma} \frac{(\mu+\rho-1)!(\nu+\sigma-1)!}{\rho! (\mu-1)! \sigma! (\nu-1)!} x^{\rho+\sigma} = \sum_{\zeta=0}^{\infty} (-1)^{\zeta} \frac{(\mu+\nu+\zeta-1)!}{\zeta! (\mu+\nu-1)!} x^{\zeta}, \quad (5.8)$$

d'où

$$\sum_{\rho=0}^{\zeta} \frac{(\mu+\rho-1)!(\nu+\zeta-\rho-1)!}{\rho! (\mu-1)! (\zeta-\rho)! (\nu-1)!} = \frac{(\mu+\nu+\zeta-1)!}{\zeta! (\mu+\nu-1)!}. \quad (5.9)$$

La formule (5.6) en découle directement en faisant $\rho = c + m$, $\mu + c - 1 = a$, $\nu + \zeta - c - 1 = b$ et $\zeta - c = d$. Son application à (5.5) donne

$$\sum_{m_1} \frac{(j_1+m_1)!(j_2+J-m_1)!}{(j_2-J+m_1)!(j_1-m_1)!} = \frac{(j_1+j_2+J+1)!(j_1-j_2+J)!(-j_1+j_2+J)!}{(j_1+j_2-J)!(2J+1)!}, \quad (5.10)$$

d'où

$$\langle j_1 j_1 j_2 J-j_1 | JJ \rangle = + \left[\frac{(2j_1)!(2J+1)!}{(j_1+j_2+J+1)!(j_1-j_2+J)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5.11)$$

Nous avons utilisé la convention (2.3) pour fixer la phase du coefficient.

Il reste à déterminer les coefficients pour lesquels $M < J$ en fonction de ceux pour lesquels $M = J$. La relation de récurrence (3.4) se réécrit sous la forme

$$\begin{aligned} & \left[(J+M)(J-M+1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1-1 | JM \rangle \\ &= \left[(j_1-m_1)(j_1+m_1+1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_1 m_1+1 j_2 M-m_1-1 | JM \rangle \\ &+ \left[(j_2-M+m_1+1)(j_2+M-m_1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1 | JM \rangle, \end{aligned} \quad (5.12)$$

ou encore

$$\begin{aligned} & q(m_1, M-1) \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1-1 | JM-1 \rangle \\ &= q(m_1+1, M) \langle j_1 m_1+1 j_2 M-m_1-1 | JM \rangle - q(m_1, M) \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1 | JM \rangle, \end{aligned} \quad (5.13)$$

où l'on a posé

$$q(m_1, M) = (-1)^{m_1+M} \left[\frac{(j_1+m_1)! (j_2+M-m_1)! (J-M)!}{(j_1-m_1)! (j_2-M+m_1)! (J+M)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5.14)$$

En utilisant la notation Δ pour représenter la différence première, on obtient

$$\begin{aligned} & q(m_1, M-1) \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1-1 | JM-1 \rangle \\ &= \Delta_{m_1} \left\{ q(m_1, M) \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1 | JM \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

L'application répétée de cette relation conduit à

$$\begin{aligned} & q(m_1, M) \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1 | JM \rangle \\ &= \Delta_{m_1}^{J-M} \left\{ q(m_1, J) \langle j_1 m_1 j_2 J-m_1 | JJ \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (5.16)$$

où Δ^{J-M} est la différence $(J-M)^e$. Il est bien connu que la différence n^e d'une fonction $f(x)$ est donnée par

$$\Delta_x^n f(x) = \sum_{\nu=0}^n (-1)^{m+\nu} \binom{n}{\nu} f(x+\nu). \quad (5.17)$$

Par conséquent

$$\begin{aligned} & \langle j_1 m_1 j_2 M-m_1 | JM \rangle \\ &= \frac{(-1)^{J-M}}{q(m_1, M)} \sum_{s=0}^{J-M} \left\{ (-1)^s \binom{J-M}{s} q(m_1+s, J) \langle j_1 m_1+s j_2 J-m_1-s | JJ \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

En utilisant les relations (5.3), (5.11) et (5.14), on obtient l'expression finale, due à Racah, du coefficient de Clebsch-Gordan général

$$\begin{aligned}
 \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle &= \delta(m_1 + m_2, M) \\
 &\times \left[\frac{(2J+1) (j_1 + j_2 - J)! (j_1 - m_1)! (j_2 - m_2)! (J+M)! (J-M)!}{(j_1 + j_2 + J+1)! (j_1 - j_2 + J)! (-j_1 + j_2 + J)! (j_1 + m_1)! (j_2 + m_2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \sum_s (-1)^{s+j_1-m_1} \frac{(j_1 + m_1 + s)! (j_2 + J - m_1 - s)!}{s! (j_1 - m_1 - s)! (J - M - s)! (j_2 - J + m_1 + s)!} \quad (5.19)
 \end{aligned}$$

La sommation se fait sur les valeurs entières, non négatives de s pour lesquelles les arguments des factorielles au dénominateur sont non négatifs.

Il existe d'autres formules équivalentes à (5.19). Parmi celles-ci mentionnons l'expression ci-dessous plus symétrique, due également à Racah,

$$\begin{aligned}
 \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle &= \delta(m_1 + m_2, M) \\
 &\times \left[\frac{(2J+1) (j_1 + j_2 - J)! (j_1 - j_2 + J)! (-j_1 + j_2 + J)!}{(j_1 + j_2 + J+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \left[(j_1 + m_1)! (j_1 - m_1)! (j_2 + m_2)! (j_2 - m_2)! (J+M)! (J-M)! \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \sum_{\beta} (-1)^{\beta} \frac{1}{\beta! (j_1 + j_2 - J - \beta)! (j_1 - m_1 - \beta)! (j_2 + m_2 - \beta)! (J - j_2 + m_1 + \beta)! (J - j_1 - m_2 + \beta)!} \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

Lorsque l'un des moments cinétiques j_1 , j_2 ou J est nul, le coefficient de Clebsch-Gordan a une valeur très simple, que l'on peut déduire de l'une des formules (5.19) ou (5.20) ou obtenir directement par un raisonnement élémentaire. Considérons d'abord le cas où $j_2 = 0$

et $j_1 = j$. Les règles de sélection (2.4) et (2.5) indiquent que

$$\langle j m 00 | JM \rangle = \delta_{Jj} \delta_{Mm} \langle j m 00 | jm \rangle. \quad (5.21)$$

Par ailleurs, la relation (1.19), dans laquelle $e^{i\delta} = +1$ en vertu de la convention de phase (2.3), montre que

$$\langle jj 00 | jj \rangle = 1. \quad (5.22)$$

Finalement, la relation de récurrence (3.4), dans laquelle on a fait $j_2 = m_2 = 0$, $j_1 = J = j$ et $m_1 = M - 1 = m$, donne

$$\langle j m 00 | jm \rangle = \langle jj 00 | jj \rangle. \quad (5.23)$$

Par conséquent

$$\langle j m 00 | JM \rangle = \delta_{Jj} \delta_{Mm}. \quad (5.24)$$

Lorsque $J = M = 0$, les règles de sélection (2.4) et (2.5) montrent que l'on doit avoir $j_2 = j_1$ et $m_2 = -m_1$:

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | 00 \rangle = \delta_{j_2 j_1} \delta_{m_2, -m_1} \langle j_1 m_1 j_1 -m_1 | 00 \rangle. \quad (5.25)$$

Appliquant au membre de droite de (5.25) la relation de symétrie (4.26), on obtient

$$\langle j_1 m_1 j_1 -m_1 | 00 \rangle = (-1)^{j_1 - m_1} (2j_1 + 1)^{-\frac{1}{2}} \langle j_1 m_1 00 | j_1 m_1 \rangle. \quad (5.26)$$

Par conséquent

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | 00 \rangle = \delta_{j_2 j_1} \delta_{m_2, -m_1} \frac{(-1)^{j_1 - m_1}}{\sqrt{2j_1 + 1}}. \quad (5.27)$$

6. Symbole 3j de Wigner

Dans le coefficient de Clebsch-Gordan, il est clair que le moment cinétique total \bar{J} n'est pas placé sur le même pied que les moments cinétiques composants \bar{j}_1 et \bar{j}_2 . De là découlent les propriétés de symétrie relativement complexes de ce coefficient lorsqu'une permutation de J avec j_1 ou j_2 est mise en jeu.

Cependant le couplage de \bar{j}_1 et \bar{j}_2 pour former \bar{J} est équivalent au couplage des trois moments cinétiques \bar{j}_1 , \bar{j}_2 et $\bar{j}_3 = -\bar{J}$ pour donner une résultante nulle. Dans ce dernier mode de couplage, \bar{j}_1 , \bar{j}_2 et \bar{j}_3 jouent essentiellement le même rôle. Ceci suggère la possibilité de définir, à partir du coefficient de Clebsch-Gordan, un autre coefficient doué d'une plus grande symétrie. Comme \bar{j}_3 est le transformé par renversement du temps de \bar{J} et que ses vecteurs propres sont du type

$$K |JM\rangle = (-1)^{J+M} |J-M\rangle, \quad (6.1)$$

on s'attend à ce que le nouveau coefficient soit proportionnel à $(-1)^{J+M} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J - M \rangle$. En choisissant le facteur de proportionnalité de manière que le coefficient soit de symétrie maximum, on obtient le symbole 3j de Wigner, qui est défini par

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{-\frac{1}{2}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3 \rangle. \quad (6.2)$$

Il n'est différent de zéro que lorsque

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0 \quad (6.3)$$

et que j_1 , j_2 et j_3 satisfont les inégalités triangulaires $\delta(j_1 j_2 j_3)$.

Ses propriétés de symétrie se déduisent facilement de celles du coefficient de Clebsch-Gordan.

(i) Permutation paire des colonnes

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{-\frac{1}{2}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3^{-m_3} \rangle \quad \text{en vertu de} \\ & \quad \quad \quad (6.2) \\ &= (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_2 + m_2} \left(\frac{2j_3 + 1}{2j_1 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle j_2^{-m_2} j_3^{-m_3} | j_1 m_1 \rangle \end{aligned}$$

en vertu de (4.26)

$$= (-1)^{j_1 + m_2 - m_3} (2j_1 + 1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_2 + j_3 - j_1} \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_1^{-m_1} \rangle$$

en vertu de (4.28)

$$= (-1)^{j_2 + j_3 + m_2 - m_3} (2j_1 + 1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_2 - j_3 - m_1} (2j_1 + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix}$$

en vertu de (6.2)

d'où

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

De même

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_1 - m_1} \left(\frac{2j_3 + 1}{2j_2 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle j_3^{-m_3} j_1^{-m_1} | j_2 m_2 \rangle$$

en vertu de (6.2) et (4.27)

$$= (-1)^{j_2 - m_1 + m_3} (2j_2 + 1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_3 + j_1 - j_2} \langle j_3 m_3 j_1 m_1 | j_2^{-m_2} \rangle$$

en vertu de (4.28)

$$= (-1)^{j_1+j_3-m_1+m_3} (2j_2+1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_3-j_1-m_2} (2j_2+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}$$

en vertu de (6.2)

d'où

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

Le symbole $3j$ reste donc inchangé pour une permutation paire de ses colonnes.

(ii) Permutation impaire des colonnes

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_2 \ m_2 \ j_1 \ m_1 \mid j_3 \ -m_3 \rangle$$

en vertu de (6.2) et (4.13)

$$= (-1)^{2j_1-j_3-m_3} (2j_3+1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_2-j_1-m_3} (2j_3+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}$$

en vertu de (6.2)

d'où

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

L'application de (6.4) et (6.5) conduit à

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix}. \quad (6.7)$$

Le symbole $3j$ est donc multiplié par la phase $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ lorsque

l'on fait une permutation impaire des colonnes.

(iii) Changement de signe de m_1 , m_2 et m_3

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_1 + j_2 - j_3} \langle j_1 - m_1 \ j_2 - m_2 \mid j_3 \ m_3 \rangle$$

en vertu de (6.2) et (4.28)

$$= (-1)^{2j_1 - j_3 - m_3} (2j_3 + 1)^{-\frac{1}{2}} (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} (2j_3 + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}$$

en vertu de (6.2)

d'où

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \quad (6.8)$$

Le symbole $3j$ est donc multiplié par la phase $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$ quand on change le signe des nombres quantiques magnétiques.

En contrepartie, les propriétés d'orthogonalité des symboles $3j$ ne sont pas aussi commodes. Les relations (2.6) et (2.7) deviennent

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_1' \end{pmatrix} = (2j_3 + 1)^{-1} \delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_1'} \delta(j_1 j_2 j_3), \quad (6.9)$$

$$\sum_{j_3 m_3} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}. \quad (6.10)$$

Lorsque l'un des trois moments cinétiques j_1 , j_2 ou j_3 est nul, le symbole $3j$ a une valeur très simple que l'on déduit des relations (5.24), (5.27) et (6.2). Pour $j_3 = m_3 = 0$, on trouve

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & m_2 & 0 \end{pmatrix} = \int_{j_2 j_1} \int_{m_2, -m_1} \frac{(-1)^{j_1 - m_1}}{\sqrt{2j_1 + 1}} \quad (6.11)$$

Les symboles $3j$ sont utiles à deux points de vue. En premier lieu, leur symétrie élevée est commode quand il est nécessaire d'évaluer numériquement ces coefficients, car elle simplifie la tabulation. En second lieu, ils jouent un rôle important dans la discussion du couplage de trois et quatre moments cinétiques, problème que nous aborderons dans le chapitre suivant.

7. Applications

7.1. Vecteurs propres du spin total de deux électrons

Considérons deux électrons de spins respectifs $s_1 = \frac{1}{2}$ et $s_2 = \frac{1}{2}$, représentés par les vecteurs propres

$$\left| \frac{1}{2} m_{s_1} \right\rangle = \chi_{m_{s_1}}(1) \quad (7.1)$$

$$\text{et } \left| \frac{1}{2} m_{s_2} \right\rangle = \chi_{m_{s_2}}(2). \quad (7.2)$$

Les vecteurs propres du spin total S ($S = 0$ ou 1) sont donnés par

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \right\rangle = \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} \left\langle \frac{1}{2} m_{s_1} \frac{1}{2} m_{s_2} \middle| S M_S \right\rangle \left| \frac{1}{2} m_{s_1} \right\rangle \left| \frac{1}{2} m_{s_2} \right\rangle. \quad (7.3)$$

Tenant compte des valeurs du coefficient de Clebsch-Gordan (voir table), on obtient pour l'état singulet

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}(1) \chi_{-1/2}(2) - \chi_{-1/2}(1) \chi_{1/2}(2) \right] \quad (7.4)$$

et pour les trois états triplets

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 1 \right\rangle = \chi_{1/2}(1) \chi_{1/2}(2),$$

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}(1) \chi_{-1/2}(2) + \chi_{-1/2}(1) \chi_{1/2}(2) \right], \quad (7.5)$$

$$|\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1-1\rangle = \chi_{-1/2} (1) \chi_{-1/2} (2) .$$

Table de $\langle j_1 m_1 \frac{1}{2} m_2 | j m \rangle$

$\begin{matrix} m_2 \\ j \end{matrix}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$\left[\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1} \right]^{\frac{1}{2}}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-\left[\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1} \right]^{\frac{1}{2}}$

7.2. Vecteurs propres du moment cinétique total d'un électron

Considérons un électron de moment cinétique orbital l et de spin $\frac{1}{2}$. Les vecteurs propres respectifs de ces deux moments cinétiques sont

$$|l m_l\rangle = Y_{l m_l}(\theta, \varphi) \quad (7.6)$$

$$\text{et } |\frac{1}{2} m_s\rangle = \chi_{m_s} . \quad (7.7)$$

Les vecteurs propres du moment cinétique total $\bar{j} = \bar{l} + \bar{\frac{1}{2}}$ sont donnés par

$$|l \frac{1}{2} j m\rangle = \sum_{m_l m_s} \langle l m_l \frac{1}{2} m_s | j m \rangle |l m_l\rangle |\frac{1}{2} m_s\rangle . \quad (7.8)$$

Tenant compte des valeurs du coefficient de Clebsch-Gordan (voir table), on obtient pour $j = l - \frac{1}{2}$

$$|l \frac{1}{2} l - \frac{1}{2} m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left[-\sqrt{l-m+\frac{1}{2}} Y_{l m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}} + \sqrt{l+m+\frac{1}{2}} Y_{l m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \chi_{-\frac{1}{2}} \right] , \quad (7.9)$$

et pour $j = l + \frac{1}{2}$

$$|l \frac{1}{2} l + \frac{1}{2} m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left[\sqrt{l+m+\frac{1}{2}} Y_{l m-\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}} - \sqrt{l-m+\frac{1}{2}} Y_{l m+\frac{1}{2}}(\theta, \varphi) \chi_{-\frac{1}{2}} \right] . \quad (7.10)$$

III COUPLAGE DE TROIS ET QUATRE MOMENTS CINÉTIQUES

1. Couplage de trois moments cinétiques

Considérons l'addition de trois moments cinétiques \bar{j}_1 , \bar{j}_2 et \bar{j}_3 pour former le moment cinétique total

$$\bar{J} = \bar{j}_1 + \bar{j}_2 + \bar{j}_3 \quad (1.1)$$

C'est un problème qui se présente fréquemment en spectroscopie. Il apparaît notamment dans l'étude des systèmes de trois particules.

Notons d'abord qu'il n'y a pas de manière unique d'effectuer le couplage. Nous pouvons en effet

- (i) d'abord coupler \bar{j}_1 et \bar{j}_2 pour donner une résultante \bar{j}_{12} , puis coupler celle-ci à \bar{j}_3 pour donner \bar{J} ,
- (ii) d'abord coupler \bar{j}_2 et \bar{j}_3 pour donner une résultante \bar{j}_{23} , puis coupler \bar{j}_1 à celle-ci pour donner \bar{J} ,
- (iii) d'abord coupler \bar{j}_1 et \bar{j}_3 pour donner une résultante \bar{j}_{13} , puis \bar{j}_2 à celle-ci pour donner \bar{J} .

Il y a également une indétermination dans l'ordre dans lequel sont effectués les couplages, mais celle-ci n'est pas essentielle car elle n'introduit qu'une différence de phase dans les coefficients de Clebsch-Gordan correspondants (cf. (II 4.13)). Il y a donc en tout trois modes différents de couplage de trois moments cinétiques.

Considérons l'exemple suivant : $j_1 = 1$, $j_2 = 2$, $j_3 = 3$, $J = 1$. Dans le cas (i), les valeurs possibles de j_{12} sont 1, 2 et 3; les valeurs $j_{12} = 2$ et $j_{12} = 3$ peuvent donner $J = 1$ quand on les couple à $j_3 = 3$. Pour $J = 1$ et une valeur donnée de M ($-1 \leq M \leq 1$), il y a donc deux états. Ces états sont indépendants et peuvent être distingués par la valeur de j_{12} . Si on adopte par contre le schéma de couplage (ii), les valeurs possibles de j_{23} sont 1, 2, 3, 4 et 5; les

valeurs $j_{23} = 1$ et $j_{23} = 2$ peuvent donner $J = 1$ quand on les couple à $j_1 = 1$. Les deux états indépendants, correspondant à $J = 1$ et une valeur donnée de M , peuvent donc être distingués d'une manière équivalente par la spécification de la valeur de j_{23} . Mais les états obtenus en (ii) ne coïncident pas en général avec ceux obtenus en (i): les uns sont liés aux autres par une transformation unitaire.

En langage mathématique, les considérations ci-dessus s'expriment comme suit : on obtient un ensemble complet d'observables qui commutent en prenant les opérateurs Γ , \bar{j}_1^2 , j_{10} , \bar{j}_2^2 , j_{20} , \bar{j}_3^2 et j_{30} , ce qui conduit à la représentation non couplée $|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3\rangle$. Si l'on désire diagonaliser simultanément les opérateurs Γ , \bar{j}_1^2 , \bar{j}_2^2 , \bar{j}_3^2 , \bar{J}^2 et J_0 pour obtenir une représentation couplée, il y a lieu d'ajouter un sixième opérateur de moment cinétique pour obtenir un ensemble complet (car les opérateurs de moment cinétique sont au nombre de six dans la représentation non couplée); on peut prendre \bar{j}_{int}^2 , où \bar{j}_{int} est l'un quelconque des moments cinétiques intermédiaires, car il commute avec les autres opérateurs. On obtient alors trois bases couplées $|\gamma j_1 j_2 j_3 j_{int} J M\rangle$, qui sont liées l'une à l'autre par une transformation unitaire.

Nous allons étudier plus particulièrement la transformation unitaire qui fait passer de la base $|\gamma (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J M\rangle$ à la base $|\gamma j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J M\rangle$:

$$|\gamma j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J M\rangle = \sum_{j_{12}} |\gamma (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J M\rangle \times \langle \gamma (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J M | \gamma j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J M \rangle. \quad (1.2)$$

On peut montrer que les deux autres transformations unitaires n'apportent rien de neuf par rapport à (1.2). Les coefficients de la transformation (1.2) ne dépendent pas de γ pour la même raison que les coefficients de Clebsch-Gordan ne dépendent pas de γ . Nous allons montrer qu'ils ne dépendent pas non plus de M . Pour ce faire, appliquons l'opérateur J_+ aux deux membres de (1.2). On obtient en vertu de (I 8.28)

$$\begin{aligned}
& \left[(J-M)(J+M+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left| \chi_{j_1}, (j_2 j_3) j_{23}, J, M+1 \right\rangle \\
&= \sum_{j_{12}} \left[(J-M)(J+M+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left| \chi_{(j_1 j_2) j_{12}}, j_3, J, M+1 \right\rangle \\
&\quad \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J, M \mid j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J, M \rangle,
\end{aligned} \tag{1.3}$$

d'où par comparaison avec (1.2) dans laquelle on a remplacé M par $M+1$,

$$\begin{aligned}
& \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J, M+1 \mid j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J, M+1 \rangle \\
&= \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J, M \mid j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J, M \rangle,
\end{aligned} \tag{1.4}$$

ce qui démontre l'indépendance par rapport à M . Par conséquent la relation (1.2) se réécrit sous la forme

$$\begin{aligned}
\left| j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J, M \right\rangle &= \sum_{j_{12}} \left| (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J, M \right\rangle \\
\langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J \mid j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle &.
\end{aligned} \tag{1.5}$$

où l'on a supprimé, dans les vecteurs, χ qui ne joue aucun rôle.

Les coefficients de la transformation (1.5) peuvent s'écrire sous forme de sommes de produits de quatre coefficients de Clebsch-Gordan et, de ce fait, sont complètement déterminés par la connaissance de ceux-ci. En effet, par définition,

$$\begin{aligned}
\left| (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J, M \right\rangle &= \sum_{m_{12} m_3} \left| j_1 j_2 j_{12} m_{12} \right\rangle \left| j_3 m_3 \right\rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 \mid J, M \rangle \\
&= \sum_{m_1 m_2 m_{12} m_3} \left| j_1 m_1 \right\rangle \left| j_2 m_2 \right\rangle \left| j_3 m_3 \right\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 \mid j_{12} m_{12} \rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 \mid J, M \rangle
\end{aligned} \tag{1.6}$$

et

$$\begin{aligned}
 |j_1, (j_2 j_3) j_{23}, JM\rangle &= \sum_{m_1 m_{23}} |j_1 m_1\rangle |j_2 j_3 j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | JM\rangle \\
 &= \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{23}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | JM\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

La relation (1.5) se réécrit donc

$$\begin{aligned}
 &\sum_{m_1 m_2 m_3 m_{23}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | JM\rangle \\
 &= \sum_{j_{12}} \left\{ \sum_{m_1 m_2 m_{12} m_3} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12}\rangle \right. \\
 &\quad \left. \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | JM\rangle \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle \right\}.
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

En multipliant les deux membres de cette équation par $\langle j_1 \mu_1 | \langle j_2 \mu_2 | \langle j_3 \mu_3 |$, on obtient

$$\begin{aligned}
 &\sum_{m_{23}} \langle j_2 \mu_2 j_3 \mu_3 | j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 \mu_1 j_{23} m_{23} | JM\rangle \\
 &= \sum_{j_{12}} \left\{ \sum_{m_{12}} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | j_{12} m_{12}\rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 \mu_3 | JM\rangle \right. \\
 &\quad \left. \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle \right\}.
 \end{aligned} \tag{1.9}$$

En multipliant la relation (1.9) par $\langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | j_{12} m_{12}\rangle$ et en sommant sur μ_1 et μ_2 , on a, en vertu de la relation d'orthonormalité des coefficients de Clebsch-Gordan (II 2.6),

$$\begin{aligned}
 &\sum_{\mu_1 \mu_2 m_{23}} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | j_{12} m_{12}\rangle \langle j_2 \mu_2 j_3 \mu_3 | j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 \mu_1 j_{23} m_{23} | JM\rangle \\
 &= \langle j_{12} m_{12} j_3 \mu_3 | JM\rangle \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle.
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Finalement, en multipliant par $\langle j_{12} m_{12} j_3 \mu_3 | JM \rangle$ et en sommant sur m_{12} et μ_3 , on obtient en vertu de la même relation

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle = \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12} m_{23}} \left\{ \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12} \rangle \right.$$

$$\left. \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | JM \rangle \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23} \rangle \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | JM \rangle \right\}. \quad (1.11)$$

Notons qu'en vertu de la règle de sélection (II 2.4) sur les coefficients de Clebsch-Gordan, la sommation quintuple dans (1.11) se réduit en fait à une sommation double

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle = \sum_{m_1 m_2} \left\{ \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_1 + m_2 \rangle \right.$$

$$\langle j_{12} m_1 + m_2 j_3 M - m_1 - m_2 | JM \rangle \langle j_2 m_2 j_3 M - m_1 - m_2 | j_{23} M - m_1 \rangle$$

$$\left. \langle j_1 m_1 j_{23} M - m_1 | JM \rangle \right\}. \quad (1.12)$$

L'unitarité de la transformation (1.5), jointe à son caractère réel (en vertu de (1.12) et de la réalité des coefficients de Clebsch-Gordan), conduit aux relations

$$\sum_{j_{12}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j'_{23}, J \rangle = \delta_{j_{23} j'_{23}} \quad (1.13)$$

et

$$\sum_{j_{23}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle \langle (j_1 j_2) j'_{12}, j_3, J | j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle = \delta_{j_{12} j'_{12}}. \quad (1.14)$$

2. Symbole 6j de Wigner

Comme il était commode de passer du coefficient de Clebsch-Gordan au symbole 3j, de même il est utile de définir une quantité proportionnelle au coefficient de la transformation (1.5), en choisissant sa normalisation de manière à ce qu'elle ait la symétrie maximum par rapport aux permutations de ses arguments. Cette nouvelle quantité est le symbole 6j de Wigner, défini par

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + J} \left[(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ \times \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3, J \mid j_1, (j_2 j_3) j_{23}, J \rangle. \quad (2.1)$$

En vertu de (1.12), il est donné en fonction des coefficients de Clebsch-Gordan par

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + J} \left[(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ \sum_{m_1 m_2} \left\{ \langle j_1 m_1 j_2 m_2 \mid j_{12} m_1 + m_2 \rangle \langle j_{12} m_1 + m_2 j_3 M - m_1 - m_2 \mid JM \rangle \right. \\ \left. \langle j_2 m_2 j_3 M - m_1 - m_2 \mid j_{23} M - m_1 \rangle \langle j_1 m_1 j_{23} M - m_1 \mid JM \rangle \right\}. \quad (2.2)$$

Le symbole 6j n'est donc différent de zéro que si les inégalités triangulaires $\delta(j_1 j_2 j_{12})$, $\delta(j_{12} j_3 J)$, $\delta(j_2 j_3 j_{23})$ et $\delta(j_1 j_{23} J)$ sont toutes satisfaites.

En introduisant dans la relation (2.2) l'expression (II 5.20) pour les coefficients de Clebsch-Gordan, Racah a été capable de réduire à un seul le nombre d'indices de sommation. Son expression finale pour le symbole 6j est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{array} \right\} = \Delta(j_1 j_2 j_{12}) \Delta(j_{12} j_3 J) \Delta(j_2 j_3 j_{23}) \Delta(j_1 j_{23} J) w \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{array} \right\}, \quad (2.3)$$

où

$$\Delta(a b c) = \left[\frac{(a+b-c)! (a-b+c)! (-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

et

$$w \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{array} \right\} = \sum_{\delta} \left\{ (-1)^{\delta} (\delta+1)! \left[(\delta-j_1-j_2-j_{12})! (\delta-j_1-j_{23}-J)! \right. \right. \\ \times (\delta-j_2-j_3-j_{23})! (\delta-j_{12}-j_3-J)! (j_1+j_2+j_3+J-\delta)! (j_2+j_{12}+j_{23}+J-\delta)! \\ \left. \left. \times (j_1+j_3+j_{12}+j_{23}-\delta)! \right]^{-1} \right\}. \quad (2.5)$$

Les propriétés de symétrie du symbole $6j$ sont plus faciles à déduire si l'on remplace dans (2.2) les coefficients de Clebsch-Gordan par des symboles $3j$. On a en vertu de (II 6.2) :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{array} \right\} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} \left[(2j_{12}+1)(2j_{23}+1) \right]^{-\frac{1}{2}} (2J+1)^{-1} \\ \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12} m_{23} M} \left\{ \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12} \rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | JM \rangle \right. \\ \left. \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23} \rangle \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | JM \rangle \right\}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} \left[(2j_{12}+1)(2j_{23}+1) \right]^{-\frac{1}{2}} (2J+1)^{-1} \left[(2j_{12}+1)(2j_{23}+1) \right. \\
&\quad \left. (2J+1)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12} m_{23} M} \left\{ (-1)^{j_1-j_2+m_{12}+j_{12}-j_3+M+j_2-j_3+m_{23}} \right. \\
&\quad \left. (-1)^{j_1-j_{23}+M} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & J \\ m_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_{23} & J \\ m_1 & m_{23} & -M \end{pmatrix} \right\}. \quad (2.6)
\end{aligned}$$

Notons que les sommations sur m_3 , m_{12} et m_{23} , que nous avons introduites, se réduisent en fait à un seul terme en raison de la règle de sélection sur les m des coefficients de Clebsch-Gordan, tandis que la sommation sur M est compensée par le facteur $(2J+1)^{-1}$. La phase dans (2.6) est égale à

$$\begin{aligned}
&(-1)^{-j_1+j_2-j_3+j_{12}-j_{23}+J+m_{12}+m_{23}+2M} \\
&= (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_{12}+j_{23}+J+2m_1+2m_3+2m_{23}+m_{12}+m_{23}+2M} \\
&= (-1)^{j_1+m_1+j_2+m_2+j_3+m_3+j_{12}-m_{12}+j_{23}+m_{23}+J+M} \\
&\quad \times (-1)^{m_1-m_2+m_3+2m_{12}+2m_{23}+M} \\
&= (-1)^{j_1+m_1+j_2+m_2+j_3+m_3+j_{12}-m_{12}+j_{23}+m_{23}+J+M} \\
&\quad \times (-1)^{m_1-m_2+m_3+2(m_1+m_2)+2(m_2+m_3)+(m_1+m_2+m_3)} \\
&= (-1)^{j_1+m_1+j_2+m_2+j_3+m_3+j_{12}-m_{12}+j_{23}+m_{23}+J+M}
\end{aligned} \quad (2.7)$$

où l'on a utilisé les propriétés $(-1)^{4j} = +1$ et $(-1)^{2m} = (-1)^{2j}$. En remplaçant dans (2.6) et en changeant m_{12} en $-m_{12}$, on obtient finalement

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{array} \right\} = \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12} m_{23} M} \left\{ (-1)^{j_1+m_1+j_2+m_2+j_3+m_3+j_{12}+m_{12}} \right.$$

$$\left. (-1)^{j_{23}+m_{23}+J+M} \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_{12} & j_3 & J \\ -m_{12} & m_3 & -M \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_{23} & J \\ m_1 & m_{23} & -M \end{array} \right) \right\}. \quad (2.8)$$

Examinons maintenant les propriétés de symétrie de (2.8).

(i) Permutation des colonnes

On a

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_1 & j_{12} \\ J & j_3 & j_{23} \end{array} \right\} = \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12} m_{23} M} \left\{ (-1)^{j_2+m_2+j_1+m_1+J-M+j_{12}+m_{12}+j_{23}-m_{23}} \right.$$

$$\left. (-1)^{j_3-m_3} \left(\begin{array}{ccc} j_2 & j_1 & j_{12} \\ m_2 & m_1 & m_{12} \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_{12} & J & j_3 \\ -m_{12} & -M & m_3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_1 & J & j_{23} \\ m_1 & -M & m_{23} \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_2 & j_{23} & j_3 \\ m_2 & -m_{23} & m_3 \end{array} \right) \right\} \quad (2.9)$$

en changeant les indices de sommation m_1, m_2, m_3, m_{23}, M en $m_2, m_1, -M, -m_{23}, -m_3$ respectivement. Si l'on applique la propriété (II 6.6) ou (II 6.7) aux symboles $3j$, on obtient

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_1 & j_{12} \\ J & j_3 & j_{23} \end{array} \right\} = \sum_{m_1 m_2 m_3 m_{12} m_{23} M} \left\{ (-1)^{j_1+m_1+j_2+m_2+j_3+m_3+j_{12}+m_{12}} \right.$$

$$\begin{aligned}
& (-1)^{j_{23} + m_{23} + J + M} \times (-1)^{2m_3 + 2m_{23} + 2M} \times (-1)^{j_1 + j_2 + j_{12}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{pmatrix} \\
& \times (-1)^{j_{12} + j_3 + J} \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & J \\ -m_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \times (-1)^{j_2 + j_3 + j_{23}} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \\
& \times (-1)^{j_1 + j_{23} + J} \begin{pmatrix} j_1 & j_{23} & J \\ m_1 & m_{23} & -M \end{pmatrix} \Bigg\} . \tag{2.10}
\end{aligned}$$

La relation (2.10) diffère de (2.8) par la phase

$$\begin{aligned}
& (-1)^{2m_3 + 2m_{23} + 2M + j_1 + j_2 + j_{12} + j_{12} + j_3 + J + j_2 + j_3 + j_{23} + j_1 + j_{23} + J} \\
& = (-1)^{2j_1 + 2j_2 + 2j_{12}} = +1, \tag{2.11}
\end{aligned}$$

car $j_1 + j_2 + j_{12}$ est toujours entier. Par conséquent

$$\left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & j_{12} \\ J & j_3 & j_{23} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\} . \tag{2.12}$$

On démontre de même que

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_{12} & j_2 \\ j_3 & j_{23} & J \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\} . \tag{2.13}$$

Par combinaison de (2.12) et (2.13), on obtient que le symbole $6j$ est invariant pour toute permutation de ses colonnes :

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & j_{12} \\ J & j_3 & j_{23} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_{12} & j_2 \\ j_3 & j_{23} & J \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_{12} & j_2 & j_1 \\ j_{23} & J & j_3 \end{matrix} \right\}$$

$$= \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_{12} & j_1 \\ J & j_{23} & j_3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_{12} & j_1 & j_2 \\ j_{23} & j_3 & J \end{matrix} \right\}. \quad (2.14)$$

(ii) Permutation des arguments inférieurs et supérieurs dans deux colonnes .

On a

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & J & j_{23} \\ j_3 & j_2 & j_{12} \end{matrix} \right\} = \sum_{m_1, m_2, m_3, m_{12}, m_{23}, M} \left\{ (-1)^{j_1 - m_1 + J + M + j_3 - m_3 + j_{23} - m_{23} + j_{12} - m_{12}} \right. \\ \left. (-1)^{j_2 + m_2} \begin{pmatrix} j_1 & J & j_{23} \\ -m_1 & M & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{23} & j_3 & j_2 \\ m_{23} & -m_3 & -m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & j_3 & j_{12} \\ M & -m_3 & m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_{12} & j_2 \\ -m_1 & -m_{12} & -m_2 \end{pmatrix} \right\}, \quad (2.15)$$

en changeant les indices de sommation $m_1, m_2, m_3, m_{12}, m_{23}, M$ en $-m_1, M, -m_3, -m_{23}, -m_{12}, m_2$ respectivement. Si l'on applique les propriétés (II 6.6), (II 6.7) et (II 6.8) aux symboles $3j$, on obtient

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & J & j_{23} \\ j_3 & j_2 & j_{12} \end{matrix} \right\} = \sum_{m_1, m_2, m_3, m_{12}, m_{23}, M} \left\{ (-1)^{j_1 + m_1 + j_2 + m_2 + j_3 + m_3 + j_{12} + m_{12} + j_{23} + m_{23}} \right. \\ \left. (-1)^{J+M} \times (-1)^{2m_1 + 2m_3 + 2m_{12} + 2m_{23}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & J \\ -m_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \right. \\ \left. \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_{23} & J \\ m_1 & m_{23} & -M \end{pmatrix} \right\}. \quad (2.16)$$

La relation (2.16) diffère de (2.8) par la phase

$$\begin{aligned} (-1)^{2m_1 + 2m_3 + 2m_{12} + 2m_{23}} &= (-1)^{2m_1 + 2m_3 + 2(m_1 + m_2) + 2(m_2 + m_3)} \\ &= +1. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Par conséquent

$$\left\{ \begin{array}{c} j_1 \quad J \quad j_{23} \\ j_3 \quad j_2 \quad j_{12} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} j_1 \quad j_2 \quad j_{12} \\ j_3 \quad J \quad j_{23} \end{array} \right\}. \quad (2.18)$$

L'invariance du symbole $6j$ par permutation des colonnes implique que

$$\left\{ \begin{array}{c} j_1 \quad j_2 \quad j_{12} \\ j_3 \quad J \quad j_{23} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} j_1 \quad J \quad j_{23} \\ j_3 \quad j_2 \quad j_{12} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} j_3 \quad j_2 \quad j_{23} \\ j_1 \quad J \quad j_{12} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} j_3 \quad J \quad j_{12} \\ j_1 \quad j_2 \quad j_{23} \end{array} \right\}. \quad (2.19)$$

La combinaison des permutations de type (i) avec celles de type (ii) montre qu'il existe en tout vingt-quatre opérations qui laissent invariant un symbole $6j$.

Finalement, les relations d'orthogonalité (1.13) et (1.14), satisfaites par les coefficients de la transformation (1.5), entraînent des relations entre les symboles $6j$. En introduisant (2.1) dans (1.13), on obtient

$$\sum_{j_{12}} (2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1) \left\{ \begin{array}{c} j_1 \quad j_2 \quad j_{12} \\ j_3 \quad J \quad j_{23} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} j_1 \quad j_2 \quad j_{12} \\ j_3 \quad J \quad j'_{23} \end{array} \right\} = \delta_{j_{23} j'_{23}}. \quad (2.20)$$

La relation qui découle de (1.14) est équivalente à (2.20) en raison des propriétés de symétrie du symbole $6j$.

Lorsque l'un des six moments cinétiques qui interviennent dans la définition du symbole $6j$ est nul, ce dernier possède une valeur très simple, que nous allons déterminer. Par l'usage des relations de

symétrie, le moment cinétique nul peut toujours être amené à la place occupée par j_{23} , de telle sorte qu'il nous suffit de calculer le symbole $6j$ correspondant à $j_{23} = 0$. Dans ce cas, la relation (2.2) se réécrit sous la forme

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & 0 \end{array} \right\} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} (2j_{12}+1)^{-\frac{1}{2}} \sum_{m_1, m_2} \left\{ \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_1+m_2 \rangle \right.$$

$$\left. \langle j_{12} m_1+m_2 j_3 M-m_1-m_2 | JM \rangle \langle j_2 m_2 j_3 M-m_1-m_2 | 0 M-m_1 \rangle \langle j_1 m_1 0 M-m_1 | JM \rangle \right\}. \quad (2.21)$$

En remplaçant les deux derniers coefficients de Clebsch-Gordan par leur valeur tirée de (II 5.27) et (II 5.24), on obtient

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & 0 \end{array} \right\} = \delta_{j_2 j_3} \delta_{j_1 J} (-1)^{2j_1+2j_2} \left[(2j_{12}+1)(2j_2+1) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sum_{m_2} \left\{ (-1)^{j_2-m_2} \langle j_1 M j_2 m_2 | j_{12} M+m_2 \rangle \langle j_{12} M+m_2 j_2 -m_2 | j_1 M \rangle \right\}. \quad (2.22)$$

Les propriétés de symétrie (II 4.13) et (II 4.26) des coefficients de Clebsch-Gordan conduisent à l'expression

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & 0 \end{array} \right\} = \delta_{j_2 j_3} \delta_{j_1 J} (-1)^{2j_1+2j_2} \left[(2j_{12}+1)(2j_2+1) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sum_{m_2} \left\{ (-1)^{j_2-m_2} (-1)^{j_2+m_2} \left(\frac{2j_{12}+1}{2j_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle j_2 -m_2 j_{12} M+m_2 | j_1 M \rangle \right.$$

$$\left. \times (-1)^{j_{12}+j_2-j_1} \langle j_2 -m_2 j_{12} M+m_2 | j_1 M \rangle \right\}$$

$$= \delta_{j_2 j_3} \delta_{j_1 J} (-1)^{j_1+j_2+j_{12}} \left[(2j_1+1)(2j_2+1) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\times \sum_{m_2} \langle j_2 -m_2 j_{12} M+m_2 | j_1 M \rangle^2. \quad (2.23)$$

La propriété d'orthogonalité (II 2.8) des coefficients de Clebsch-Gordan donne l'expression finale

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & 0 \end{matrix} \right\} = \delta_{j_1 J} \delta_{j_2 j_3} \frac{(-1)^{j_1 + j_2 + j_{12}}}{\sqrt{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)}} \quad (2.24)$$

3. Couplage de quatre moments cinétiques

Considérons l'addition de quatre moments cinétiques $\bar{j}_1, \bar{j}_2, \bar{j}_3$ et \bar{j}_4 pour former le moment cinétique total

$$\bar{J} = \bar{j}_1 + \bar{j}_2 + \bar{j}_3 + \bar{j}_4 \quad (3.1)$$

Il existe bien entendu encore plus de manières d'effectuer le couplage que dans le cas de trois moments cinétiques. Comme précédemment, nous allons étudier le passage d'un mode de couplage à un autre.

Un ensemble complet d'observables qui commutent est constitué par les opérateurs $\Gamma, \bar{j}_1^2, j_{10}, \bar{j}_2^2, j_{20}, \bar{j}_3^2, j_{30}, \bar{j}_4^2$ et j_{40} . Il conduit à la représentation non couplée $|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3 j_4 m_4\rangle$. Si l'on désire diagonaliser simultanément les opérateurs $\Gamma, \bar{j}_1^2, \bar{j}_2^2, \bar{j}_3^2, \bar{j}_4^2, \bar{J}^2$ et J_0 , il y a lieu d'ajouter deux opérateurs de moment cinétique supplémentaires pour obtenir un ensemble complet (car les opérateurs de moment cinétique sont au nombre de huit dans la représentation non couplée). On prendra \bar{j}_{int}^2 et \bar{j}'_{int}^2 , où \bar{j}_{int} résulte du couplage de deux quelconques des quatre moments cinétiques et \bar{j}'_{int} de celui des deux moments cinétiques restants. On obtient alors une des bases couplées $|\gamma j_1 j_2 j_3 j_4 j_{int} j'_{int} J M\rangle$, qui sont liées l'une à l'autre par une transformation unitaire.

Nous allons étudier plus particulièrement la transformation unitaire qui fait passer de la base $|\gamma (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J M\rangle$ à la base $|\gamma (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J M\rangle$:

$$\begin{aligned}
|\gamma, (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, JM\rangle &= \sum_{j_{12} j_{34}} |\gamma (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, JM\rangle \\
&\times \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle.
\end{aligned}$$

(3.2)

Dans l'écriture de (3.2), nous avons utilisé explicitement le fait que les coefficients de la transformation ne dépendent ni de γ , ni de M (ce qui se démontre de la même manière que pour la transformation (1.5)).

La transformation peut s'effectuer en trois étapes, de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
&\langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle \\
&= \sum_{j_{234}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J | j_1, [j_2, (j_3 j_4) j_{34}] j_{234}, J \rangle \\
&\quad \times \langle j_1, [j_2, (j_3 j_4) j_{34}] j_{234}, J | j_1, [j_3, (j_2 j_4) j_{24}] j_{234}, J \rangle \\
&\quad \times \langle j_1, [j_3, (j_2 j_4) j_{24}] j_{234}, J | (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle. \quad (3.3)
\end{aligned}$$

Chacune des étapes consiste en le changement du mode de couplage de trois moments cinétiques seulement. Par conséquent le coefficient (3.3) doit pouvoir s'écrire sous forme d'une somme de produits de trois coefficients du type (1.11). On a en effet :

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J | j_1, [j_2, (j_3 j_4) j_{34}] j_{234}, J \rangle$$

$$= \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_{34}, J \mid j_1, (j_2 j_{34}) j_{234}, J \rangle, \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} & \langle j_1, [j_2, (j_3 j_4) j_{34}] j_{234}, J \mid j_1, [j_3, (j_2 j_4) j_{24}] j_{234}, J \rangle \\ &= \langle j_2, (j_3 j_4) j_{34}, j_{234} \mid j_3, (j_2 j_4) j_{24}, j_{234} \rangle \\ &= (-1)^{j_2 + j_{34} - j_{234} + j_2 + j_4 - j_{24}} \langle (j_3 j_4) j_{34}, j_2, j_{234} \mid j_3, (j_4 j_2) j_{24}, j_{234} \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

et

$$\begin{aligned} & \langle j_1, [j_3, (j_2 j_4) j_{24}] j_{234}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle \\ &= \langle j_1, (j_3 j_{24}) j_{234}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, j_{24}, J \rangle, \end{aligned} \quad (3.6)$$

d'où

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle \\ &= \sum_{j_{234}} (-1)^{j_{24} + j_{34} - j_4 - j_{234}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_{34}, J \mid j_1, (j_2 j_{34}) j_{234}, J \rangle \\ & \quad \times \langle (j_3 j_4) j_{34}, j_2, j_{234} \mid j_3, (j_4 j_2) j_{24}, j_{234} \rangle \\ & \quad \times \langle (j_1 j_3) j_{13}, j_{24}, J \mid j_1, (j_3 j_{24}) j_{234}, J \rangle. \end{aligned} \quad (3.7)$$

L'introduction dans (3.7) des symboles $6j$ par l'intermédiaire de la relation (2.1) conduit à l'expression du coefficient de transformation en fonction des symboles $6j$:

$$\begin{aligned}
& \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle \\
&= \left[(2j_{12} + 1) (2j_{34} + 1) (2j_{13} + 1) (2j_{24} + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{j_{234}} (-1)^{j_{24} + j_{34} - j_4 - j_{234}} \\
&\quad \times (-1)^{j_1 + j_2 + j_{34} + J + j_3 + j_4 + j_2 + j_{234} + j_1 + j_3 + j_{24} + J} (2j_{234} + 1) \\
&\quad \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & J & j_{234} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & j_{234} & j_{24} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ j_{24} & J & j_{234} \end{matrix} \right\}.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

La phase est égale à

$$\begin{aligned}
& (-1)^{2j_1 + 2j_2 + 2j_3 + 2j_{24} + 2j_{34} + 2J} = (-1)^{2j_1 + 2j_2 + 2j_{12}} (-1)^{2j_{12} + 2j_{34} + 2J} (-1)^{2j_3 + 2j_{24}} \\
&= (-1)^{2j_3 + 2j_{24}} = (-1)^{2j_{234}}.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Par conséquent

$$\begin{aligned}
& \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle \\
&= \left[(2j_{12} + 1) (2j_{34} + 1) (2j_{13} + 1) (2j_{24} + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{j_{234}} (-1)^{2j_{234}} (2j_{234} + 1) \\
&\quad \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & J & j_{234} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & j_{234} & j_{24} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_{13} & j_{24} & J \\ j_{234} & j_1 & j_3 \end{matrix} \right\},
\end{aligned} \tag{3.10}$$

en utilisant la propriété de symétrie (2.19) dans le dernier symbole $6j$.

L'unitarité et la réalité de la transformation (3.2) conduit aux relations d'orthogonalité

$$\sum_{j_{12} j_{34}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle$$

$$\langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J \mid (j_1 j_3) j'_{13}, (j_2 j_4) j'_{24}, J \rangle = \delta_{j_{13} j'_{13}} \delta_{j_{24} j'_{24}} \quad (3.11)$$

et

$$\sum_{j_{13} j_{24}} \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle$$

$$\langle (j_1 j_2) j'_{12}, (j_3 j_4) j'_{34}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle = \delta_{j_{12} j'_{12}} \delta_{j_{34} j'_{34}} \quad (3.12)$$

4. Symbole $9j$ de Wigner

Comme précédemment, il est commode de considérer une quantité proportionnelle au coefficient de la transformation (3.2) et possédant une symétrie élevée par rapport aux permutations de ses arguments. C'est le symbole $9j$ de Wigner, défini par

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = \left[(2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\times \langle (j_1 j_2) j_{12}, (j_3 j_4) j_{34}, J \mid (j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, J \rangle. \quad (4.1)$$

En vertu de (3.10), il est donné en fonction des symboles $6j$ par

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = \sum_k (-1)^{2k} (2k+1) \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & J & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & k & j_{24} \end{array} \right\}$$

$$\times \left\{ \begin{array}{ccc} j_{13} & j_{24} & J \\ k & j_1 & j_3 \end{array} \right\}. \quad (4.2)$$

Son expression en fonction des coefficients de Clebsch-Gordan ou des symboles $3j$ résulte directement des définitions (3.2) et (4.1). On a en effet :

$$\begin{aligned} |(j_1 j_2) j_{12} > (j_3 j_4) j_{34}, JM\rangle &= \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4 m_{12} m_{34}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12} \rangle \\ &\langle j_3 j_4 m_3 m_4 | j_{34} m_{34} \rangle \langle j_{12} m_{12} j_{34} m_{34} | JM \rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle |j_4 m_4\rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

et

$$\begin{aligned} |(j_1 j_3) j_{13}, (j_2 j_4) j_{24}, JM\rangle &= \sum_{m_1 m_3 m_2 m_4 m_{13} m_{24}} \langle j_1 m_1 j_3 m_3 | j_{13} m_{13} \rangle \\ &\langle j_2 m_2 j_4 m_4 | j_{24} m_{24} \rangle \langle j_{13} m_{13} j_{24} m_{24} | JM \rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle |j_4 m_4\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

d'où

$$\begin{aligned} &\sum_{\mu_{13} \mu_{24}} \langle j_1 \mu_1 j_3 \mu_3 | j_{13} \mu_{13} \rangle \langle j_2 \mu_2 j_4 \mu_4 | j_{24} \mu_{24} \rangle \langle j_{13} \mu_{13} j_{24} \mu_{24} | JM \rangle \\ &= \sum_{j_{12} j_{34}} \left[(2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} \sum_{\mu_{12} \mu_{34}} \end{aligned}$$

$$\langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | j_{12} \mu_{12} \rangle \langle j_3 \mu_3 j_4 \mu_4 | j_{34} \mu_{34} \rangle \langle j_{12} \mu_{12} j_{34} \mu_{34} | JM \rangle.$$

(4.5)

En multipliant par $\langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | j_{12} m_{12} \rangle \langle j_3 \mu_3 j_4 \mu_4 | j_{34} m_{34} \rangle$ et en sommant sur μ_1, μ_2, μ_3 et μ_4 , on obtient, en vertu de la relation d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan (II 2.6),

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | j_{12} m_{12} \rangle \langle j_3 \mu_3 j_4 \mu_4 | j_{34} m_{34} \rangle \\ & \langle j_1 \mu_1 j_3 \mu_3 | j_{13} \mu_{13} \rangle \langle j_2 \mu_2 j_4 \mu_4 | j_{24} \mu_{24} \rangle \langle j_{13} \mu_{13} j_{24} \mu_{24} | JM \rangle \\ & = \left[(2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{Bmatrix} \\ & \times \langle j_{12} m_{12} j_{34} m_{34} | JM \rangle. \end{aligned} \quad (4.6)$$

En multipliant par $\langle j_{12} m_{12} j_{34} m_{34} | JM \rangle$ et en sommant sur m_{12} et m_{34} , on obtient finalement

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{Bmatrix} = \left[(2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ & \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 m_4 \\ m_{12} m_{34} m_{13} m_{24}}} \left\{ \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12} \rangle \langle j_3 m_3 j_4 m_4 | j_{34} m_{34} \rangle \langle j_{12} m_{12} j_{34} m_{34} | JM \rangle \right. \\ & \left. \langle j_1 m_1 j_3 m_3 | j_{13} m_{13} \rangle \langle j_2 m_2 j_4 m_4 | j_{24} m_{24} \rangle \langle j_{13} m_{13} j_{24} m_{24} | JM \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Le symbole $9j$ n'est donc différent de zéro que si les inégalités triangulaires $\delta(j_1 j_2 j_{12})$, $\delta(j_3 j_4 j_{34})$, $\delta(j_{13} j_{24} J)$, $\delta(j_1 j_3 j_{13})$, $\delta(j_2 j_4 j_{24})$ et $\delta(j_{12} j_{34} J)$ sont toutes satisfaites.

Pour étudier les propriétés de symétrie du symbole $9j$, il est plus commode de remplacer les coefficients de Clebsch-Gordan par des

symboles $3j$.

On a en vertu de (II 6.2) :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = \left[(2j_{12} + 1) (2j_{34} + 1) (2j_{13} + 1) (2j_{24} + 1) \right]^{-\frac{1}{2}} (2J + 1)^{-1} \\ \times \left[(2j_{12} + 1) (2j_{34} + 1) (2j_{13} + 1) (2j_{24} + 1) (2J + 1)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 m_4 \\ m_{12} m_{34} m_{13} m_{24} M}} \\ \left\{ (-1)^{j_1 - j_2 + m_{12} + j_3 - j_4 + m_{34} + j_{12} - j_{34} + M + j_1 - j_3 + m_{13} + j_2 - j_4 + m_{24} + j_{13} - j_{24} + M} \right. \\ \left. \begin{array}{cc} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ m_3 & m_4 & -m_{34} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{34} & J \\ m_{12} & m_{34} & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ m_1 & m_3 & -m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & j_{24} \\ m_2 & m_4 & -m_{24} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} j_{13} & j_{24} & J \\ m_{13} & m_{24} & -M \end{pmatrix} \end{array} \right\}. \quad (4.8)$$

En changeant le signe de m_{12} , m_{34} , m_{13} et m_{24} et en utilisant la propriété de symétrie (II 6.8), on obtient

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 m_4 \\ m_{12} m_{34} m_{13} m_{24} M}} \left\{ (-1)^{2j_1 - 2j_4 + j_{12} - j_{34} + j_{13} - j_{24}} \right. \\ \left. (-1)^{-m_{12} - m_{34} - m_{13} - m_{24} + 2M} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ m_3 & m_4 & m_{34} \end{pmatrix} (-1)^{j_{12} + j_{34} + J} \right. \\ \left. \begin{pmatrix} j_{12} & j_{34} & J \\ m_{12} & m_{34} & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ m_1 & m_3 & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & j_{24} \\ m_2 & m_4 & m_{24} \end{pmatrix} (-1)^{j_{13} + j_{24} + J} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{24} & J \\ m_{13} & m_{24} & M \end{pmatrix} \right\}. \quad (4.9)$$

La phase est égale à

$$(-1)^{2j_1 - 2j_4 + 2j_{12} + 2j_{13} + 2J - (m_{12} + m_{34} + M) - (m_{13} + m_{24} + M) + 4M}$$

$$= (-1)^{(2j_1 + 2j_2 + 2j_{12}) - (2j_2 + 2j_4 + 2j_{24}) + (2j_{13} + 2j_{24} + 2J)} = +1. \quad (4.10)$$

Par conséquent

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 m_4 \\ m_{12} m_{34} m_{13} m_{24} M}} \left\{ \begin{array}{ccc} (j_1 \ j_2 \ j_{12}) & (j_3 \ j_4 \ j_{34}) \\ m_1 \ m_2 \ m_{12} & m_3 \ m_4 \ m_{34} \end{array} \right. \\ \left. \begin{array}{ccc} (j_{12} \ j_{34} \ J) & (j_1 \ j_3 \ j_{13}) & (j_2 \ j_4 \ j_{24}) & (j_{13} \ j_{24} \ J) \\ m_{12} \ m_{34} \ M & m_1 \ m_3 \ m_{13} & m_2 \ m_4 \ m_{24} & m_{13} \ m_{24} \ M \end{array} \right\}. \quad (4.11)$$

Examinons maintenant les propriétés de symétrie de (4.11).

(i) Permutation des lignes

On a

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 m_4 \\ m_{12} m_{34} m_{13} m_{24} M}} \left\{ \begin{array}{ccc} (j_3 \ j_4 \ j_{34}) & (j_1 \ j_2 \ j_{12}) \\ m_3 \ m_4 \ m_{34} & m_1 \ m_2 \ m_{12} \end{array} \right. \\ \left. \begin{array}{ccc} (j_{34} \ j_{12} \ J) & (j_3 \ j_1 \ j_{13}) & (j_4 \ j_2 \ j_{24}) & (j_{13} \ j_{24} \ J) \\ m_{34} \ m_{12} \ M & m_3 \ m_1 \ m_{13} & m_4 \ m_2 \ m_{24} & m_{13} \ m_{24} \ M \end{array} \right\}, \quad (4.12)$$

en changeant les indices de sommation $m_1, m_2, m_{12}, m_3, m_4$ et m_{34} en $m_3, m_4, m_{34}, m_1, m_2$ et m_{12} respectivement. L'application de la relation (II 6.6) aux 3^e, 4^e et 5^e symboles $3j$ conduit à

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = (-1)^{j_{12} + j_{34} + J + j_1 + j_3 + j_{13} + j_2 + j_4 + j_{24}} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\}. \quad (4.13)$$

On démontre de la même manière que toute permutation impaire des lignes donne lieu à un changement de signe de

$$(-1)^\lambda = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j_4 + j_{12} + j_{34} + j_{13} + j_{24} + J} \quad (4.14)$$

tandis que toute permutation paire se fait sans changement de signe :

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} &= (-1)^\lambda \left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = (-1)^\lambda \left\{ \begin{array}{ccc} j_{13} & j_{24} & J \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_1 & j_2 & j_{12} \end{array} \right\} \\ &= (-1)^\lambda \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{13} & j_{24} & J \\ j_3 & j_4 & j_{34} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \\ j_1 & j_2 & j_{12} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_{13} & j_{24} & J \\ j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \end{array} \right\}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

(ii) Transposition

Par transposition, on entend le changement des lignes en colonnes dans le symbole $9j$. Cette opération n'entraîne qu'une permutation des trois premiers symboles $3j$ avec les trois derniers dans (4.11), par conséquent

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_3 & j_{13} \\ j_2 & j_4 & j_{24} \\ j_{12} & j_{34} & J \end{array} \right\}. \quad (4.16)$$

(iii) Permutation des colonnes

La combinaison de (4.15) et (4.16) montre que toute permutation impaire des colonnes donne lieu à un changement de signe de $(-1)^\lambda$, tandis que toute permutation paire se fait sans changement de signe:

$$\begin{aligned}
\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} &= (-1)^\lambda \left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_1 & j_{12} \\ j_4 & j_3 & j_{34} \\ j_{24} & j_{13} & J \end{array} \right\} = (-1)^\lambda \left\{ \begin{array}{ccc} j_{12} & j_2 & j_1 \\ j_{34} & j_4 & j_3 \\ J & j_{24} & j_{13} \end{array} \right\} \\
&= (-1)^\lambda \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_{12} & j_2 \\ j_3 & j_{34} & j_4 \\ j_{13} & J & j_{24} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_2 & j_{12} & j_1 \\ j_4 & j_{34} & j_3 \\ j_{24} & J & j_{13} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} j_{12} & j_1 & j_2 \\ j_{34} & j_3 & j_4 \\ J & j_{13} & j_{24} \end{array} \right\}. \quad (4.17)
\end{aligned}$$

Le produit des six opérations (4.15) avec les deux opérations (4.16) et les six opérations (4.17) conduit donc à septante-deux opérations de symétrie qui changent tout au plus le signe d'un symbole $9j$ quelconque.

Les relations d'orthogonalité (3.11) et (3.12) conduisent, en raison de la symétrie par transposition (4.16), à une seule relation pour les symboles $9j$:

$$\begin{aligned}
\sum_{j_{12} j_{34}} (2j_{12} + 1) (2j_{34} + 1) (2j_{13} + 1) (2j_{24} + 1) &\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & J \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j'_{13} & j'_{24} & J \end{array} \right\} \\
&= \delta_{j_{13} j'_{13}} \delta_{j_{24} j'_{24}}. \quad (4.18)
\end{aligned}$$

Lorsque l'un des neuf moments cinétiques, qui interviennent dans la définition du symbole $9j$, est nul, ce dernier est proportionnel à un symbole $6j$. Par l'usage des relations de symétrie, on peut toujours amener le moment cinétique nul à la place de J , par conséquent il suffit de considérer le cas où $J = 0$. La relation (4.2) s'écrit sous la forme

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{Bmatrix} = \sum_K (-1)^{2K} (2K+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & 0 & K \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & K & j_{24} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{13} & j_{24} & 0 \\ K & j_1 & j_3 \end{Bmatrix} \quad (4.19)$$

où

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & 0 & K \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_{12} & j_2 \\ j_{34} & K & 0 \end{Bmatrix} \quad \text{en vertu de (2.13)}$$

$$= \sum_{K, j_1} \sum_{j_{34}, j_{12}} \frac{(-1)^{j_1 + j_2 + j_{12}}}{\sqrt{(2j_1+1)(2j_{12}+1)}} \quad \text{en vertu de (2.24), (4.20)}$$

$$\begin{Bmatrix} j_{13} & j_{24} & 0 \\ K & j_1 & j_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_{13} & j_1 & j_3 \\ K & j_{24} & 0 \end{Bmatrix} \quad \text{en vertu de (2.18)}$$

$$= \sum_{K, j_1} \sum_{j_{24}, j_{13}} \frac{(-1)^{j_1 + j_3 + j_{13}}}{\sqrt{(2j_1+1)(2j_{13}+1)}} \quad \text{en vertu de (2.24), (4.21)}$$

$$\begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & K & j_{24} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} K & j_2 & j_{34} \\ j_4 & j_3 & j_{24} \end{Bmatrix} \quad \text{en vertu de (2.12) et (2.19).}$$

(4.22)

En combinant ces diverses relations, on trouve

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & 0 \end{Bmatrix} = \sum_{j_{34}, j_{12}} \sum_{j_{24}, j_{13}} \frac{(-1)^{j_2 + j_3 + j_{12} + j_{13}}}{\sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{13}+1)}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_4 & j_3 & j_{13} \end{Bmatrix} \quad (4.23)$$

5. Couplage l-s et couplage j-j

Considérons deux particules de spin $\frac{1}{2}$ dans un champ central. Ce sont par exemple deux électrons d'un atome² ou deux protons ou neutrons d'un noyau. Les particules sont placées dans deux orbites de nombres quantiques n_a, l_a et n_b, l_b respectivement. Le moment cinétique total du système résulte de l'addition des deux moments cinétiques orbitaux et des deux moments cinétiques de spin :

$$\bar{J} = \bar{l}_a + \bar{l}_b + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} . \quad (5.1)$$

On utilise couramment deux modes de couplage différents : le couplage l-s, dans lequel on additionne d'abord les moments cinétiques orbitaux d'une part et les spins d'autre part, et le couplage j-j, dans lequel on couple d'abord le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin de chaque particule.

Pour obtenir la fonction d'onde totale du système de deux particules, il y a lieu de tenir compte en outre d'une condition supplémentaire, liée à la statistique à laquelle obéissent ces particules. Des particules de spin $\frac{1}{2}$ sont des fermions, par conséquent leur fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à la permutation des particules. Dans la représentation non couplée, elle s'écrit sous la forme

$$\begin{aligned} & | n_a l_a m_{l_a} \frac{1}{2} m_{s_a} , n_b l_b m_{l_b} \frac{1}{2} m_{s_b} \rangle_A \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[| n_a l_a m_{l_a} \frac{1}{2} m_{s_a} , n_b l_b m_{l_b} \frac{1}{2} m_{s_b} \rangle \right. \\ & \quad \left. - | n_b l_b m_{l_b} \frac{1}{2} m_{s_b} , n_a l_a m_{l_a} \frac{1}{2} m_{s_a} \rangle \right] , \end{aligned} \quad (5.2)$$

dans laquelle on convient d'écrire, dans un vecteur non antisymétrisé, les nombres quantiques de la particule 1 en premier lieu, ceux de la

particule 2 en second lieu :

$$\begin{aligned}
 & | m_a l_a m_{l_a} \frac{1}{2} m_{s_a} , m_b l_b m_{l_b} \frac{1}{2} m_{s_b} \rangle \\
 & = \psi_{m_a l_a m_{l_a}}(\bar{r}_1) \chi_{m_{s_a}}(1) \psi_{m_b l_b m_{l_b}}(\bar{r}_2) \chi_{m_{s_b}}(2), \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & | m_b l_b m_{l_b} \frac{1}{2} m_{s_b} , m_a l_a m_{l_a} \frac{1}{2} m_{s_a} \rangle \\
 & = \psi_{m_b l_b m_{l_b}}(\bar{r}_1) \chi_{m_{s_b}}(1) \psi_{m_a l_a m_{l_a}}(\bar{r}_2) \chi_{m_{s_a}}(2). \quad (5.4)
 \end{aligned}$$

Notons que les nombres quantiques des deux particules ne peuvent être identiques, car dans ce cas la fonction d'onde (5.2) s'annulerait. Ceci est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique individuel.

Nous allons étudier maintenant la construction de fonctions d'onde antisymétriques dans l'un et l'autre modes de couplage et les relations qui existent entre elles.

5.1. Couplage $l-s$

La fonction d'onde totale est caractérisée par les valeurs du moment cinétique orbital total

$$\bar{L} = \bar{l}_a + \bar{l}_b \quad (5.5)$$

et du moment cinétique de spin total

$$\bar{S} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} . \quad (5.6)$$

Avant l'antisymétrisation, elle est donnée par

$$|n_a l_a \frac{1}{2} n_b l_b \frac{1}{2} L S J M\rangle = \sum_{M_L M_S} \langle L M_L S M_S | J M \rangle$$

$$|n_a l_a n_b l_b L M_L\rangle | \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \rangle, \quad (5.7)$$

où

$$|n_a l_a n_b l_b L M_L\rangle = \sum_{m_{l_a} m_{l_b}} \langle l_a m_{l_a} l_b m_{l_b} | L M_L \rangle |n_a l_a m_{l_a}, n_b l_b m_{l_b}\rangle \quad (5.8)$$

est la fonction d'onde orbitale et

$$| \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \rangle = \sum_{m_{s_a} m_{s_b}} \langle \frac{1}{2} m_{s_a} \frac{1}{2} m_{s_b} | S M_S \rangle | \frac{1}{2} m_{s_a}, \frac{1}{2} m_{s_b} \rangle \quad (5.9)$$

la fonction d'onde de spin des deux particules. L'antisymétrisation conduit à des résultats différents suivant que les particules sont ou non équivalentes, c'est-à-dire suivant que $(n_a l_a)$ et $(n_b l_b)$ sont égaux ou différents.

(i) Particules inéquivalentes

Une fonction d'onde antisymétrique normée s'obtient à partir de (5.7) en lui appliquant l'opérateur $\frac{1}{\sqrt{2}} [1 - P_{12}]$, où P_{12} est l'opérateur de permutation des deux particules. L'action de P_{12} sur les fonctions d'onde orbitale et de spin, prises séparément, est donnée par

$$P_{12} |n_a l_a n_b l_b L M_L\rangle = \sum_{m_{l_a} m_{l_b}} \langle l_a m_{l_a} l_b m_{l_b} | L M_L \rangle |n_b l_b m_{l_b}, n_a l_a m_{l_a}\rangle \quad (5.10)$$

et

$$P_{12} | \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \rangle = \sum_{m_{s_a} m_{s_b}} \langle \frac{1}{2} m_{s_a} \frac{1}{2} m_{s_b} | S M_S \rangle | \frac{1}{2} m_{s_b}, \frac{1}{2} m_{s_a} \rangle. \quad (5.11)$$

Par conséquent

$$|n_a l_a \frac{1}{2}, n_b l_b \frac{1}{2}, LSJM\rangle_A = \sum_{\substack{m_{l_a} m_{l_b} m_{s_a} m_{s_b} \\ M_L M_S}} \langle l_a m_{l_a} l_b m_{l_b} | L M_L \rangle \\ \langle \frac{1}{2} m_{s_a} \frac{1}{2} m_{s_b} | S M_S \rangle \langle L M_L S M_S | J M \rangle |n_a l_a m_{l_a} \frac{1}{2} m_{s_a}, n_b l_b m_{l_b} \frac{1}{2} m_{s_b}\rangle_A \quad (5.12)$$

en tenant compte de (5.2).

Les valeurs possibles de S sont 0 et 1 ; à S = 0 correspond J = L et à S = 1 correspondent J = L et L ± 1. A une valeur donnée de J sont donc associées en général quatre valeurs du couple (L,S) : (J, 0), (J-1, 1), (J, 1) et (J+1, 1).

(ii) Particules équivalentes

Quand $(n_a l_a) = (n_b l_b) = (n l)$, les relations (5.10) et (5.11) deviennent

$$P_{12} |(nl)^2 L M_L \rangle = \sum_{m_l m'_l} \langle l m_l l m'_l | L M_L \rangle |nl m_l, nl m'_l \rangle \\ = \sum_{m_l m'_l} \langle l m'_l l m_l | L M_L \rangle |nl m_l, nl m'_l \rangle \\ = (-1)^{2l-L} \sum_{m_l m'_l} \langle l m_l l m'_l | L M_L \rangle |nl m_l, nl m'_l \rangle \\ = (-1)^{2l-L} |(nl)^2 L M_L \rangle \quad (5.13)$$

et

$$P_{12} |(\frac{1}{2})^2 S M_S \rangle = \sum_{m_s m'_s} \langle \frac{1}{2} m_s \frac{1}{2} m'_s | S M_S \rangle | \frac{1}{2} m'_s, \frac{1}{2} m_s \rangle \\ = \sum_{m_s m'_s} \langle \frac{1}{2} m'_s \frac{1}{2} m_s | S M_S \rangle | \frac{1}{2} m_s, \frac{1}{2} m'_s \rangle \\ = (-1)^{1-S} \sum_{m_s m'_s} \langle \frac{1}{2} m_s \frac{1}{2} m'_s | S M_S \rangle | \frac{1}{2} m_s, \frac{1}{2} m'_s \rangle \\ = (-1)^{1-S} |(\frac{1}{2})^2 S M_S \rangle. \quad (5.14)$$

Dans chacune des relations , on a utilisé successivement une permutation des indices de sommation et la propriété de symétrie (II 4.13) des coefficients de Clebsch-Gordan. On obtient par conséquent

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_{12} \left| (nl \frac{1}{2})^2 LSJM \right\rangle &= (-1)^{2\ell - L + 1 - S} \left| (nl \frac{1}{2})^2 LSJM \right\rangle \\ &= - (-1)^{L+S} \left| (nl \frac{1}{2})^2 LSJM \right\rangle, \end{aligned} \quad (5.15)$$

de telle sorte que la fonction d'onde (5.7) est antisymétrique à condition que $L + S$ soit pair :

$$\left| (nl \frac{1}{2})^2 LSJM \right\rangle_A = \left| (nl \frac{1}{2})^2 LSJM \right\rangle \text{ si } L+S \text{ pair.} \quad (5.16)$$

Ceci réduit donc les valeurs possibles du couple (L, S) pour une valeur donnée de J . Si J est pair, les valeurs admises de (L, S) sont $(J, 0)$, $(J-1, 1)$ et $(J+1, 1)$. Si J est impair, on a seulement $(J, 1)$.

La notation spectroscopique usuelle pour L, S et J est $^{2S+1}L_J$, où l'on utilise, pour indiquer la valeur de L , l'une des lettres S, P, D, F, \dots (cf. chap. II § 1.1). Les exemples du couplage d'une particule dans une orbite d ($\ell = 2$) avec une particule dans une orbite f ($\ell = 3$) et de deux particules dans une orbite f sont donnés dans les tables ci-dessous.

Table des valeurs possibles de L, S et J pour une particule d et une particule f .

L	S	J	$^{2S+1}L_J$
1	0	1	1P_1
	1	0, 1, 2	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
2	0	2	1D_2
	1	1, 2, 3	$^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$
3	0	3	1F_3

	1	2,3,4	${}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$
4	0	4	1G_4
	1	3,4,5	${}^3G_3, {}^3G_4, {}^3G_5$
5	0	5	1H_5
	1	4,5,6	${}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6$

Table des valeurs possibles de L, S et J pour deux particules f

L	S	J	$2S+1L_J$
0	0	0	1S_0
1	1	0,1,2	${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$
2	0	2	1D_2
3	1	2,3,4	${}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$
4	0	4	1G_4
5	1	4,5,6	${}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6$
6	0	6	1I_6

5.2. Couplage j-j

La fonction d'onde totale est caractérisée par les valeurs des moments cinétiques totaux des particules dans les deux orbites

$$\bar{j}_a = \bar{l}_a + \frac{1}{2} \quad , \quad (5.17)$$

$$\bar{j}_b = \bar{l}_b + \frac{1}{2} \quad . \quad (5.18)$$

Avant l'antisymétrisation, elle est donnée par

$$\begin{aligned}
 |n_a l_a \frac{1}{2} j_a m_a n_b l_b \frac{1}{2} j_b m_b JM\rangle &= \sum_{m_a m_b} \langle j_a m_a j_b m_b | JM \rangle \\
 |n_a l_a \frac{1}{2} j_a m_a, n_b l_b \frac{1}{2} j_b m_b\rangle, & \quad (5.19)
 \end{aligned}$$

où

$$|n_a l_a \frac{1}{2} j_a m_a\rangle = \sum_{m_l a m_s a} \langle l_a m_l a \frac{1}{2} m_s a | j_a m_a \rangle |n_a l_a m_l a \frac{1}{2} m_s a\rangle \quad (5.20)$$

est la fonction d'onde totale de la particule 1 dans l'orbite $n_a l_a$ et

$$|n_b l_b \frac{1}{2} j_b m_b\rangle = \sum_{m_l b m_s b} \langle l_b m_l b \frac{1}{2} m_s b | j_b m_b \rangle |n_b l_b m_l b \frac{1}{2} m_s b\rangle \quad (5.21)$$

celle de la particule 2 dans l'orbite $n_b l_b$. Comme pour le couplage $l-s$, l'antisymétrisation conduit à des résultats différents suivant que les particules sont ou non équivalentes, c'est-à-dire suivant que $(n_a l_a j_a)$ et $(n_b l_b j_b)$ sont égaux ou différents.

(i) Particules inéquivalentes

L'action de l'opérateur de permutation P_{12} sur la fonction d'onde (5.19) est donnée par

$$\begin{aligned}
 P_{12} |n_a l_a \frac{1}{2} j_a m_a n_b l_b \frac{1}{2} j_b m_b JM\rangle &= \sum_{m_a m_b} \langle j_a m_a j_b m_b | JM \rangle \\
 |n_b l_b \frac{1}{2} j_b m_b, n_a l_a \frac{1}{2} j_a m_a\rangle. & \quad (5.22)
 \end{aligned}$$

Par conséquent, la fonction d'onde antisymétrique, obtenue par l'application de $\frac{1}{\sqrt{2}} [1 - P_{12}]$, est égale à

$$|n_a l_a \frac{1}{2} j_a n_b l_b \frac{1}{2} j_b JM\rangle_A = \sum_{\substack{m_l a m_{s_a} m_a \\ m_l b m_{s_b} m_b}} \langle l_a m_l a \frac{1}{2} m_{s_a} | j_a m_a \rangle \\ \langle l_b m_l b \frac{1}{2} m_{s_b} | j_b m_b \rangle \langle j_a m_a j_b m_b | JM \rangle |n_a l_a m_l a \frac{1}{2} m_{s_a} n_b l_b m_l b \frac{1}{2} m_{s_b}\rangle_A. \quad (5.23)$$

Les valeurs possibles de j_a et j_b sont $j_a = l_a \pm \frac{1}{2}$ et $j_b = l_b \pm \frac{1}{2}$ respectivement et celles de J sont $|j_a - j_b| + 1, \dots, j_a + j_b$. A une valeur donnée de J sont donc associées en général quatre valeurs du couple (j_a, j_b) : $(l_a - \frac{1}{2}, l_b - \frac{1}{2})$, $(l_a - \frac{1}{2}, l_b + \frac{1}{2})$, $(l_a + \frac{1}{2}, l_b - \frac{1}{2})$ et $(l_a + \frac{1}{2}, l_b + \frac{1}{2})$.

(ii) Particules équivalentes

Quand $(n_a l_a j_a) = (n_b l_b j_b) = (n l j)$, la relation (5.22) devient

$$\begin{aligned} P_{12} |(n l \frac{1}{2} j)^2 JM\rangle &= \sum_{m m'} \langle j m j m' | JM \rangle |n l \frac{1}{2} j m', n l \frac{1}{2} j m\rangle \\ &= \sum_{m m'} \langle j m' j m | JM \rangle |n l \frac{1}{2} j m, n l \frac{1}{2} j m'\rangle \\ &= (-1)^{2j-J} \sum_{m m'} \langle j m j m' | JM \rangle |n l \frac{1}{2} j m, n l \frac{1}{2} j m'\rangle \\ &= -(-1)^J |(n l \frac{1}{2} j)^2 JM\rangle, \end{aligned} \quad (5.24)$$

en utilisant successivement une permutation des indices de sommation et la propriété de symétrie (II 4.13) des coefficients de Clebsch-Gordan. Par conséquent la fonction d'onde (5.19) est antisymétrique à condition que J soit pair :

$$|(n l \frac{1}{2} j)^2 JM\rangle_A = |(n l \frac{1}{2} j)^2 JM\rangle \quad \text{si } J \text{ pair.} \quad (5.25)$$

La notation spectroscopique usuelle pour deux particules en couplage j-j est $n_a l_a j_a n_b l_b j_b J$, où l'on utilise pour indiquer les valeurs de l_a et l_b , l'une quelconque des lettres s, p, d, f, ... (cf. chap. II § 1.1). Les exemples du couplage d'une particule dans une orbite d avec une particule dans une orbite f et de deux particules dans une orbite f sont donnés dans les tables ci-dessous.

Table des valeurs possibles de j_a , j_b et J pour une particule d et une particule f

j_a	j_b	J	l_{aj_a}	l_{bj_b}	J
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	1	$d_{3/2}$	$f_{5/2}$	1
		2	$d_{3/2}$	$f_{5/2}$	2
		3	$d_{3/2}$	$f_{5/2}$	3
		4	$d_{3/2}$	$f_{5/2}$	4
$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$	2	$d_{3/2}$	$f_{7/2}$	2
		3	$d_{3/2}$	$f_{7/2}$	3
		4	$d_{3/2}$	$f_{7/2}$	4
		5	$d_{3/2}$	$f_{7/2}$	5
		6	$d_{3/2}$	$f_{7/2}$	6
$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	0	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	0
		1	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	1
		2	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	2
		3	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	3
		4	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	4
		5	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	5

$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	1	$d_{5/2} f_{7/2}$	1
		2	$d_{5/2} f_{7/2}$	2
		3	$d_{5/2} f_{7/2}$	3
		4	$d_{5/2} f_{7/2}$	4
		5	$d_{5/2} f_{7/2}$	5
		6	$d_{5/2} f_{7/2}$	6

Table des valeurs possibles de j_a , j_b et J pour deux particules f

j_a	j_b	J	l_{aj_a}	l_{bj_b}	J
$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	0	$(f_{5/2})^2$		0
		2	$(f_{5/2})^2$		2
		4	$(f_{5/2})^2$		4
$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	1	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	1
		2	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	2
		3	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	3
		4	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	4
		5	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	5
		6	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	6
$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	0	$(f_{7/2})^2$		0
		2	$(f_{7/2})^2$		2
		4	$(f_{7/2})^2$		4
		6	$(f_{7/2})^2$		6

5.3. Passage d'un mode de couplage à l'autre

L'utilisation de l'un ou de l'autre mode de couplage dans un problème physique particulier dépend de la nature de l'interaction résiduelle W . Il est en effet souvent plus simple de calculer les éléments de matrice de W dans une des représentations plutôt que dans l'autre. Il peut arriver également que W se compose de deux termes et que l'un de ceux-ci ait des éléments de matrice plus simples dans une des représentations alors que pour l'autre terme il soit plus commode d'utiliser l'autre représentation. Il est alors nécessaire de pouvoir passer d'une représentation à l'autre. Cette transformation met en jeu un changement de couplage de quatre moments cinétiques et se fait donc au moyen de symboles $9j$. Pour les fonctions d'onde non antisymétrisées, on a

$$|m_a l_a \frac{1}{2} j_a m_b l_b \frac{1}{2} j_b JM\rangle = \sum_{LS} \left[(2j_a+1)(2j_b+1)(2L+1)(2S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} l_a & \frac{1}{2} & j_a \\ l_b & \frac{1}{2} & j_b \\ L & S & J \end{array} \right\} |m_a l_a \frac{1}{2} m_b l_b \frac{1}{2} LSJM\rangle \quad (5.26)$$

et

$$|m_a l_a \frac{1}{2} m_b l_b \frac{1}{2} LSJM\rangle = \sum_{j_a j_b} \left[(2j_a+1)(2j_b+1)(2L+1)(2S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} l_a & \frac{1}{2} & j_a \\ l_b & \frac{1}{2} & j_b \\ L & S & J \end{array} \right\} |m_a l_a \frac{1}{2} j_a m_b l_b \frac{1}{2} j_b JM\rangle. \quad (5.27)$$

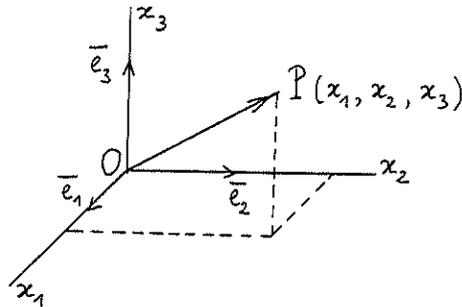
La transformation des fonctions d'onde antisymétrisées se déduit aisément de ces relations.

IV PROPRIETES DE TRANSFORMATION PAR ROTATION

1. Paramétrisations des rotations

Puisque le moment cinétique d'un système est intimement lié à ses propriétés de transformation par rotation, il convient d'étudier celles-ci de manière détaillée. Nous commençons par quelques rappels élémentaires sur la définition des rotations et leurs paramétrisations possibles.

Rapportons l'espace à trois dimensions à un trièdre cartésien dextrogyre $O x y z \equiv O x_1 x_2 x_3$. Désignons par \bar{e}_1 , \bar{e}_2 et \bar{e}_3 les vecteurs unité dirigés suivant les trois axes.



Un point P de coordonnées x_1, x_2, x_3 est repéré par le vecteur

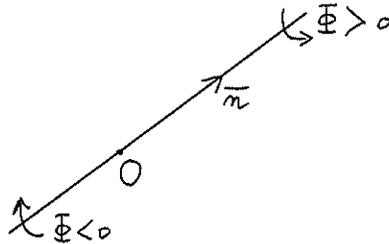
$$\bar{x} \equiv \overline{OP} = \sum_{i=1}^3 x_i \bar{e}_i \quad (1.1)$$

$$\text{ou } \bar{x} = \bar{e} \cdot x, \quad (1.2)$$

en utilisant la notation matricielle $\bar{e} = (\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)$ et $x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$.

Une rotation du système de coordonnées est caractérisée par la donnée de l'axe et de l'angle de rotation. Soient \bar{n} le vecteur unité dirigé suivant l'axe de rotation et $\bar{\Phi}$ la valeur algébrique de l'angle de rotation (par convention, $\bar{\Phi}$ est positif si la rotation fait

progresser une vis à droite dans le sens de \vec{n}). Φ varie dans le domaine $-\pi \leq \Phi \leq \pi$.



Nous désignerons la rotation par $R(\vec{n}, \Phi)$.

Les rotations d'un système de coordonnées satisfont les postulats d'existence d'un groupe :

- (i) l'application successive d'une rotation R_1 et d'une rotation R_2 donne lieu à une rotation R_3 ,

$$R_3 = R_2 R_1 ; \quad (1.3)$$

- (ii) la loi de composition des rotations est associative, c'est-à-dire que

$$(R_1 R_2) R_3 = R_1 (R_2 R_3) ; \quad (1.4)$$

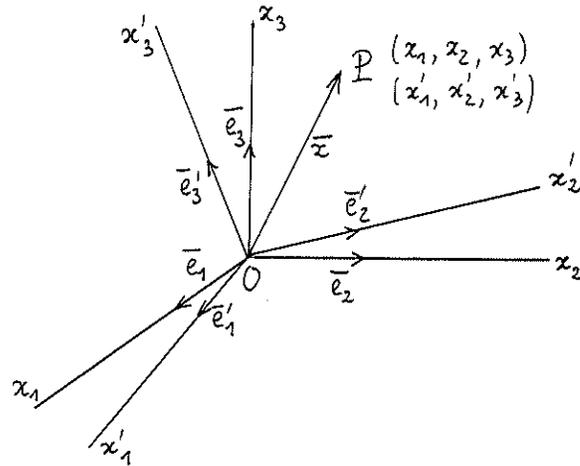
- (iii) le neutre est la transformation identique $\mathbb{1}$ ou rotation d'angle nul,

$$R \mathbb{1} = \mathbb{1} R = R ; \quad (1.5)$$

- (iv) toute rotation possède un inverse, la rotation de même axe et d'angle opposé,

$$R^{-1}(\vec{n}, \Phi) = R(\vec{n}, -\Phi). \quad (1.6)$$

Soient $Ox'_1 \ x'_2 \ x'_3$ le nouveau trièdre de référence, \vec{e}'_1, \vec{e}'_2 et \vec{e}'_3 les vecteurs unité dirigés suivant les nouveaux axes et x'_1, x'_2, x'_3 les coordonnées de P dans le nouveau trièdre.



Tout changement de base se faisant au moyen d'une matrice 3×3 a , réelle et non singulière ($\det a \neq 0$), on a

$$\bar{e}_i = \sum_j \bar{e}'_j a_{ji} \quad (1.7)$$

ou

$$\bar{e} = \bar{e}' \cdot a, \quad (1.8)$$

$$\bar{e}' = \bar{e} \cdot a^{-1}. \quad (1.9)$$

Dans la nouvelle base, le vecteur \bar{x} s'écrit sous la forme

$$\bar{x} = \bar{e}' \cdot x' \quad (1.10)$$

et ses nouvelles coordonnées sont données par

$$x' = a \cdot x. \quad (1.11)$$

Le changement de base induit par une rotation du système de coordonnées a pour propriétés de conserver la longueur des vecteurs et de transformer un trièdre dextrogyre en un autre trièdre dextrogyre. Examinons quelles restrictions imposent ces conditions à la matrice a . La longueur $|\bar{x}|$ du vecteur \bar{x} est définie par

$$|\bar{x}|^2 = \sum_{i=1}^3 (x_i)^2 = \tilde{x} \cdot x, \quad (1.12)$$

où \sim désigne l'opération de transposition. Son invariance, exprimée par

$$\tilde{x}' \cdot x' = \tilde{x} \cdot x, \quad (1.13)$$

entraîne en vertu de (1.11) que

$$\tilde{a} \cdot a = a \cdot \tilde{a} = \mathbb{1}. \quad (1.14)$$

Les matrices qui jouissent de la propriété (1.14) sont dites orthogonales. Comme pour ces matrices $(\det a)^2 = 1$, elles se séparent en deux catégories suivant que $\det a = +1$ ou -1 . Les rotations correspondent à la première classe. En effet, on peut passer d'une manière continue du trièdre $O x_1 x_2 x_3$ au trièdre $O x'_1 x'_2 x'_3$ par une succession de rotations infinitésimales, ce qui revient à dire que l'on peut passer de manière continue de la transformation identique à n'importe quelle rotation. Or la transformation identique correspond à $a = \mathbb{1}$ et à partir d'elle on ne peut aboutir qu'à des transformations pour lesquelles $\det a = +1$. Les transformations pour lesquelles $\det a = -1$ sont les rotations-réflexions, qui combinent les rotations avec l'opération d'inversion $x' = -x$ et qui font passer d'un trièdre dextrogyre à un trièdre lévogyre. Nous avons donc établi que les rotations d'un système de coordonnées correspondent aux matrices orthogonales à déterminant $+1$, appelées aussi matrices orthogonales unimodulaires. La matrice associée à une rotation est définie de façon unique. Réciproquement, à toute matrice réelle, orthogonale, unimodulaire correspond une et une seule rotation. De plus, au produit (1.3) de deux rotations est associé le produit des matrices correspondantes

$$a_3 = a_2 a_1. \quad (1.15)$$

Les matrices 3 x 3 orthogonales dépendent de neuf paramètres qui doivent satisfaire les relations (1.14), c'est-à-dire

$$\sum_{j=1}^3 a_{ji} a_{jk} = \sum_{j=1}^3 a_{ij} a_{kj} = \delta_{ik} . \quad (1.16)$$

Le nombre de relations indépendantes est égal à 6, de telle sorte que les matrices orthogonales ne dépendent en fait que de trois paramètres indépendants. On peut prendre pour ceux-ci deux des composantes n_1, n_2, n_3 de \bar{n} ($n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$) et l'angle de rotation $\bar{\Phi}$. Nous désignerons la matrice a correspondant à une rotation $R(\bar{n}, \bar{\Phi})$ par $a(\bar{n}, \bar{\Phi})$. Notons que

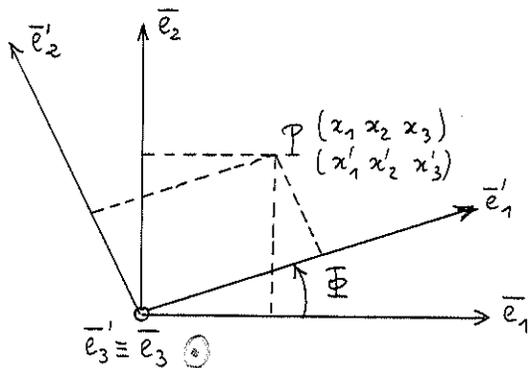
$$a^{-1}(\bar{n}, \bar{\Phi}) = a(\bar{n}, -\bar{\Phi}) = \tilde{a}(n, \Phi) . \quad (1.17)$$

Ecrivons les matrices a correspondant aux rotations autour des axes de coordonnées. Pour une rotation d'angle $\bar{\Phi}$ autour de l'axe \bar{e}_3 , représentée dans la figure ci-dessous, on a

$$\begin{aligned} x'_1 &= x_1 \cos \bar{\Phi} + x_2 \sin \bar{\Phi} , \\ x'_2 &= -x_1 \sin \bar{\Phi} + x_2 \cos \bar{\Phi} , \\ x'_3 &= x_3 , \end{aligned} \quad (1.18)$$

d'où

$$a(\bar{e}_3, \bar{\Phi}) = \begin{pmatrix} \cos \bar{\Phi} & \sin \bar{\Phi} & 0 \\ -\sin \bar{\Phi} & \cos \bar{\Phi} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (1.19)$$



Pour des rotations d'angle $\bar{\Phi}$ autour de \bar{e}_1 ou \bar{e}_2 , on trouve d'une manière analogue que

$$a(\bar{e}_1, \bar{\Phi}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \bar{\Phi} & \sin \bar{\Phi} \\ 0 & -\sin \bar{\Phi} & \cos \bar{\Phi} \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

$$\text{et } a(\bar{e}_2, \bar{\Phi}) = \begin{pmatrix} \cos \bar{\Phi} & 0 & -\sin \bar{\Phi} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \bar{\Phi} & 0 & \cos \bar{\Phi} \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

Pour une rotation infinitésimale autour de l'axe \bar{e}_3 , c'est-à-dire pour une rotation d'angle $d\bar{\Phi}$ infiniment petit autour de \bar{e}_3 , la matrice (1.19) devient

$$a(\bar{e}_3, d\bar{\Phi}) = \begin{pmatrix} 1 & d\bar{\Phi} & 0 \\ -d\bar{\Phi} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

et la transformation (1.11) se récrit

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \left[\mathbb{1} - d\bar{\Phi} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}. \quad (1.23)$$

D'une manière générale, une rotation infinitésimale d'angle $d\bar{\Phi}$ autour de \bar{n} donne lieu à la matrice

$$a(\bar{n}, d\bar{\Phi}) = \begin{pmatrix} 1 & n_3 d\bar{\Phi} & -n_2 d\bar{\Phi} \\ -n_3 d\bar{\Phi} & 1 & n_1 d\bar{\Phi} \\ n_2 d\bar{\Phi} & -n_1 d\bar{\Phi} & 1 \end{pmatrix}, \quad (1.24)$$

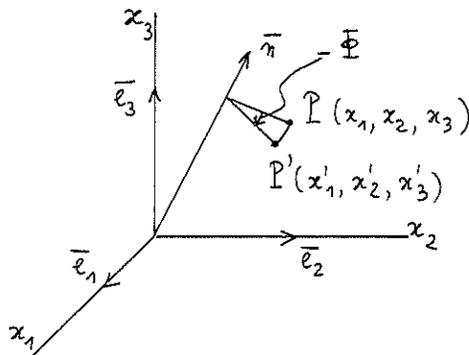
correspondant à la transformation

$$x'_i = x_i - d\Phi (\bar{n} \wedge \bar{x})_i . \quad (1.25)$$

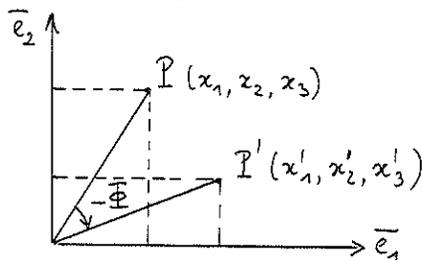
Dans ce qui précède, nous avons étudié les rotations du système de coordonnées tout en maintenant les points fixes. Il est évident qu'il existe une autre manière, complètement équivalente, d'envisager les rotations, qui consiste à faire tourner les points autour du même axe, mais en sens opposé tout en maintenant fixe le trièdre de référence. Si au point P de coordonnées x_1, x_2, x_3 dans le trièdre $O x_1 x_2 x_3$, nous faisons correspondre le point P' , qui s'obtient à partir de P par une rotation d'angle $-\Phi$ autour de \bar{n} , les coordonnées x' de P' dans le même trièdre s'obtiennent à partir de x par l'application d'une matrice $b(\bar{n}_3, -\Phi)$, identique à $a(\bar{n}_3, \Phi)$:

$$x' = b(\bar{n}, -\Phi) x , \quad (1.26)$$

$$b(\bar{n}, -\Phi) = a(\bar{n}, \Phi) . \quad (1.27)$$



A titre d'exemple, considérons le cas d'une rotation des points autour de l'axe \bar{e}_3 , représentée dans la figure ci-dessous.



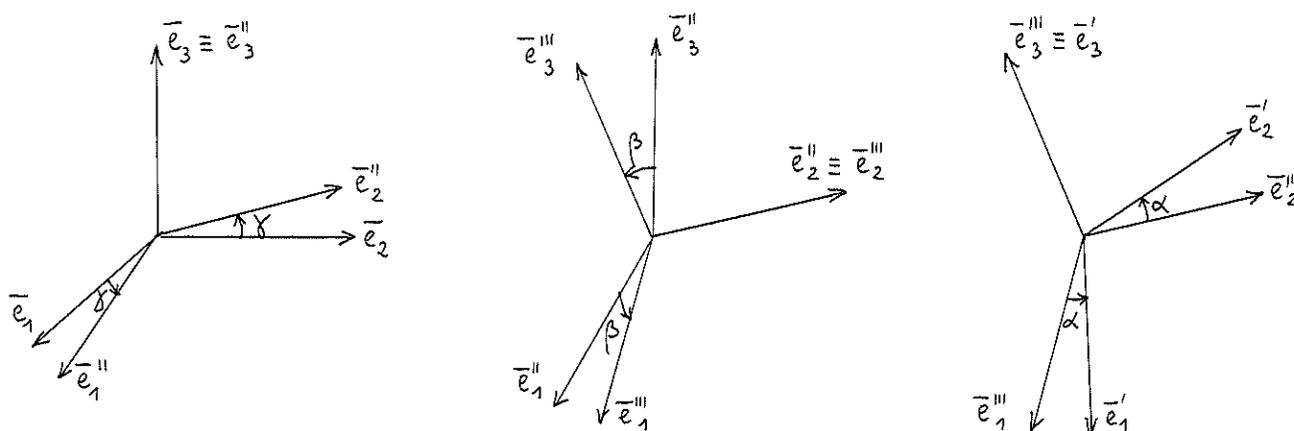
Les coordonnées de P' sont liées à celles de P par des relations identiques à (1.18) et par conséquent

$$b(\bar{e}_3, -\Phi) = a(\bar{e}_3, \Phi) = \begin{pmatrix} \cos \Phi & \sin \Phi & 0 \\ -\sin \Phi & \cos \Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.28)$$

Une rotation donnée $R(\bar{n}, \Phi)$ peut donc être concrétisée de deux manières complètement équivalentes : soit par une rotation du trièdre d'angle Φ autour de \bar{n} , les points restant fixes, soit par une rotation des points d'angle $-\Phi$ autour de \bar{n} , le trièdre restant fixe. Dans le premier cas, lui est associée la matrice $a(\bar{n}, \Phi)$, dans le second cas la matrice $b(\bar{n}, -\Phi)$. Il est donc clair que lorsque l'on donne un axe et un angle de rotation, il y a toujours lieu de préciser si l'on envisage la rotation du trièdre ou celle des points.

Au lieu d'utiliser comme paramètres des rotations deux des composantes de \bar{n} et l'angle de rotation, on peut choisir également les trois angles d'Euler α , β , γ . Il existe diverses conventions pour définir ces angles. Nous adopterons ici celle utilisée par Wigner. Considérons une rotation du trièdre $x_1 x_2 x_3$ conduisant au nouveau trièdre $x_1^i x_2^i x_3^i$. Cette rotation peut être effectuée en trois étapes :

- (i) une rotation de $x_1 x_2 x_3$ d'angle γ autour de \bar{e}_3 conduisant au trièdre $x_1'' x_2'' x_3''$;
- (ii) une rotation de $x_1'' x_2'' x_3''$ d'angle β autour de \bar{e}_2'' conduisant au trièdre $x_1''' x_2''' x_3'''$;
- (iii) une rotation de $x_1''' x_2''' x_3'''$ d'angle α autour de \bar{e}_3''' conduisant au trièdre $x_1^i x_2^i x_3^i$.



Les angles α, β, γ varient entre les bornes $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, $0 \leq \beta \leq \pi$ et $0 \leq \gamma \leq 2\pi$.

Par la rotation $R(\bar{e}_3, \gamma)$, les coordonnées x d'un point P se transforment en

$$x'' = a(\bar{e}_3, \gamma) x, \quad (1.29)$$

où

$$a(\bar{e}_3, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

en vertu de (1.19). Par la rotation $R(\bar{e}_2'', \beta)$, x'' se transforme en

$$x''' = a(\bar{e}_2'', \beta) x'', \quad (1.31)$$

où

$$a(\bar{e}_2'', \beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

en vertu de (1.21). Finalement, par la rotation $R(\bar{e}_3''', \alpha)$, x''' se

transforme en

$$x' = a(\bar{e}_3''', \alpha) x''', \quad (1.33)$$

où

$$a(\bar{e}_3''', \alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.34)$$

Par conséquent, par la rotation résultante

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R(\bar{e}_3''', \alpha) R(\bar{e}_2'', \beta) R(\bar{e}_3, \gamma), \quad (1.35)$$

les coordonnées x de P se transforment en

$$x' = a(\alpha, \beta, \gamma) x, \quad (1.36)$$

où

$$\begin{aligned} a(\alpha, \beta, \gamma) &= a(\bar{e}_3''', \alpha) a(\bar{e}_2'', \beta) a(\bar{e}_3, \gamma) \\ &= \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma + \sin \alpha \cos \gamma & -\cos \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ \sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

La composition de deux rotations d'angles respectifs $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ conduit à une rotation d'angles $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$:

$$R(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) = R(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) R(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1). \quad (1.38)$$

Les relations entre les angles ne sont pas faciles à écrire. Par contre la matrice associée à la rotation résultante est facile à obtenir : c'est le produit des matrices associées aux rotations composantes :

$$a(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) = a(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) a(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1). \quad (1.39)$$

Les relations (1.35) et (1.37) fournissent un exemple de composition de rotations puisqu'elles peuvent se récrire sous la forme

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R(\alpha, 0, 0) R(0, \beta, 0) R(0, 0, \gamma) \quad (1.40)$$

et

$$a(\alpha, \beta, \gamma) = a(\alpha, 0, 0) a(0, \beta, 0) a(0, 0, \gamma). \quad (1.41)$$

Un autre exemple de composition de rotations est

$$R(0, 0, 0) = R(-\gamma, -\beta, -\alpha) R(\alpha, \beta, \gamma) = R(\alpha, \beta, \gamma) R(-\gamma, -\beta, -\alpha), \quad (1.42)$$

qui exprime le fait que la rotation inverse de la rotation d'angles (α, β, γ) est la rotation d'angles $(-\gamma, -\beta, -\alpha)$:

$$R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = R(-\gamma, -\beta, -\alpha) = R(-\gamma, 0, 0) R(0, -\beta, 0) R(0, 0, -\alpha). \quad (1.43)$$

2. Effet d'une rotation sur un système physique

Considérons une rotation $R(\bar{n}, \Phi)$ et visualisons-la par une rotation du système de coordonnées d'angle Φ autour de \bar{n} , les points du système restant fixes. Toutes les grandeurs physiques attachées aux points du système le restent au cours de la rotation.

Considérons d'abord le cas le plus simple qui est celui d'un système physique constitué d'une seule particule dont l'état est représenté par la fonction d'onde $\psi(x)$ dépendant seulement des variables d'espace x ($\psi(x)$ est appelé champ scalaire). Après la rotation, la particule est dans un autre état représenté par la fonction d'onde $\psi'(x)$ qui se déduit de $\psi(x)$ par l'application d'un certain opérateur P_R :

$$\psi'(x) = P_R \psi(x). \quad (2.1)$$

La valeur numérique de la fonction d'onde en un point donné reste constante au cours de la rotation, ce qui signifie que la valeur de ψ en P dans le premier système de coordonnées est égale à celle de ψ' au même point P dans le second système de coordonnées :

$$\psi'(x') = \psi(x) \quad , \quad (2.2)$$

où

$$x' = a(\bar{n}, \bar{\Phi}) x \quad . \quad (2.3)$$

En remplaçant dans (2.2) et (2.3) x par $R^{-1} x$ et en combinant avec (2.1), on obtient

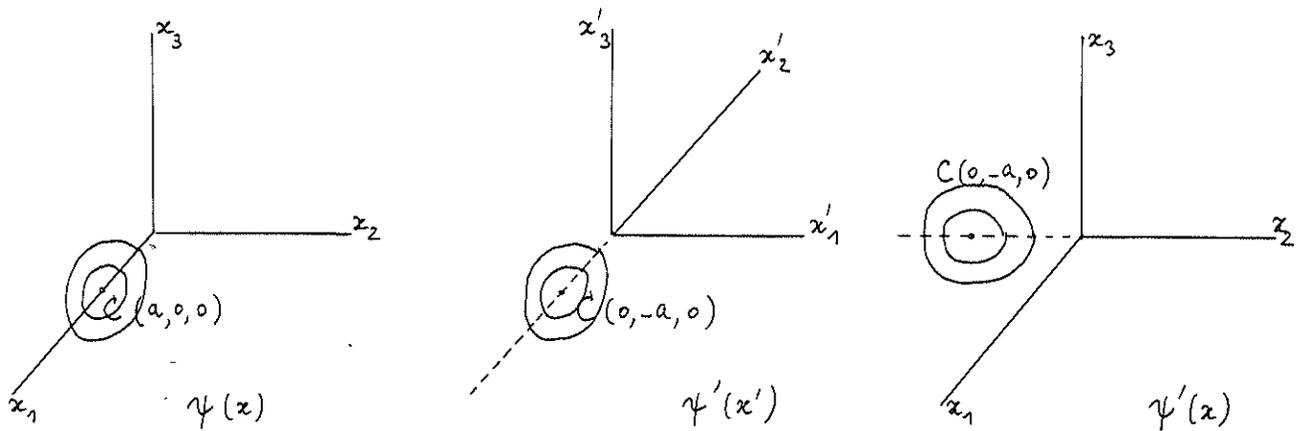
$$\psi'(x) = \mathbb{P}_R \psi(x) = \psi(R^{-1} x) \quad . \quad (2.4)$$

Comme exemple, supposons que

$$\psi(x) = N e^{-\left[(x_1 - a)^2 + x_2^2 + x_3^2 \right]} \quad , \quad (2.5)$$

où a est un paramètre et N la constante de normalisation, et que $R(\bar{n}, \bar{\Phi}) = R(\bar{e}_3, \frac{\pi}{2})$. Un point de coordonnées x avant la rotation a , après la rotation, les coordonnées

$$\begin{aligned} x'_1 &= x_2 \quad , \\ x'_2 &= -x_1 \quad , \\ x'_3 &= x_3 \quad . \end{aligned} \quad (2.6)$$



En vertu de (2.2), (2.5) et (2.6), on a

$$\psi'(x') = \psi(x) = N e^{-\left[(-x'_2 - a)^2 + x'^2_1 + x'^2_3 \right]} \quad (2.7)$$

et par conséquent

$$\psi'(x) = N e^{-[x_1^2 + (x_2+a)^2 + x_3^2]} \quad (2.8)$$

Les surfaces à ψ constante sont des sphères centrées au point C (a,0,0), celles à ψ' constante sont des sphères centrées au point C (0,-a,0).

L'opérateur de rotation P_R est un opérateur linéaire :

$$\begin{aligned} P_R [a_1 \psi_1(x) + a_2 \psi_2(x)] &= a_1 \psi_1(R^{-1}x) + a_2 \psi_2(R^{-1}x) \\ &= a_1 P_R \psi_1(x) + a_2 P_R \psi_2(x). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Il est de plus unitaire :

$$P_R P_R^+ = P_R^+ P_R = 1, \quad (2.10)$$

car les fonctions d'onde $\psi(x)$ et $\psi'(x)$ sont normées.

Si l'on effectue successivement deux rotations R_1 et R_2 et que

$$\begin{aligned} \psi'(x) &= P_{R_1} \psi(x), \\ \psi''(x) &= P_{R_2} \psi'(x), \end{aligned} \quad (2.11)$$

alors à la rotation résultante

$$R_3 = R_2 R_1 \quad (2.12)$$

correspond la transformation

$$\psi''(x) = P_{R_3} \psi(x) = P_{R_2} P_{R_1} \psi(x) \quad (2.13)$$

et par conséquent le produit des opérateurs de rotation

$$P_{R_3} = P_{R_2} P_{R_1}. \quad (2.14)$$

Tout ceci se généralise sans difficulté à un système de n particules, la fonction d'onde $\psi(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(n)})$ se transformant dans la rotation R en

$$\psi'(x^{(1)}, \dots, x^{(n)}) = \mathbb{P}_R \psi(x^{(1)}, \dots, x^{(n)}) = \psi(R^{-1}x^{(1)}, \dots, R^{-1}x^{(n)}). \quad (2.15)$$

L'opérateur de rotation \mathbb{P}_R jouit comme plus haut des propriétés (2.9), (2.10) et (2.14).

Il nous reste maintenant à déterminer la loi de transformation des observables. Soit Q une observable et Q' sa transformée dans la rotation R . Physiquement, l'observable Q représente une opération de mesure et la transformation de Q en Q' correspond à la rotation des axes de coordonnées, le système physique et l'instrument de mesure restant fixes. Par conséquent, la valeur moyenne des mesures de Q effectuées sur le système dans l'état représenté par la fonction d'onde $\psi(x)$ est égale à celle des mesures de Q' effectuées sur le système dans l'état représenté par la fonction d'onde $\psi'(x)$, soit

$$\int \psi^*(x) Q \psi(x) dx = \int \psi'^*(x) Q' \psi'(x) dx. \quad (2.16)$$

En vertu de (2.1), cette relation s'écrit

$$\int \psi^*(x) Q \psi(x) dx = \int \psi^*(x) (\mathbb{P}_R^+ Q' \mathbb{P}_R) \psi(x) dx. \quad (2.17)$$

Comme elle doit être vérifiée quelle que soit $\psi(x)$, on a

$$Q = \mathbb{P}_R^+ Q' \mathbb{P}_R, \quad (2.18)$$

c'est-à-dire

$$Q' = \mathbb{P}_R Q \mathbb{P}_R^+. \quad (2.19)$$

En particulier si une observable S représente une grandeur scalaire, c'est-à-dire une grandeur invariante par rotation, elle possède la propriété

$$S' = \mathbb{P}_R S \mathbb{P}_R^+ = S \quad (2.20)$$

quel que soit R . Puisque \mathbb{P}_R est unitaire, cette relation se réécrit

$$[\mathbb{P}_R, S] = 0. \quad (2.21)$$

Donc une observable invariante par rotation commute avec tous les opérateurs de rotation. C'est le cas notamment pour le hamiltonien d'un système de particules indépendantes dans un potentiel à symétrie sphérique.

Un autre cas intéressant est celui des opérateurs vectoriels. Commençons par étudier la loi de transformation de l'opérateur \bar{x}_{op} de composantes $(x_{op})_i$ $i = 1, 2, 3$. Pour chaque valeur de i , l'opérateur $(x'_{op})_i$ est le transformé par rotation de l'opérateur $(x_{op})_i$ et l'on a donc en vertu de (2.19)

$$(x'_{op})_i = \mathbb{P}_R (x_{op})_i \mathbb{P}_R^+ . \quad (2.22)$$

Pour que la théorie soit consistante, il faut que l'opérateur \bar{x}_{op} se transforme par rotation de la même manière que les états sur lesquels il agit ; par conséquent \bar{x}'_{op} doit être équivalent à $R^{-1}\bar{x}_{op}$ et dès lors

$$(x'_{op})_i = \sum_j (a^{-1})_{ij} (x_{op})_j = \sum_j a_{ji} (x_{op})_j . \quad (2.23)$$

Nous sommes donc arrivés au résultat assez paradoxal suivant lequel l'opérateur de position \bar{x}_{op} se transforme au moyen de la matrice a^{-1} alors que la coordonnée d'un point x se transforme au moyen de la matrice a . En exprimant ceci autrement, cela signifie que les composantes de \bar{x}_{op} se transforment comme des vecteurs dirigés suivant les trois axes de coordonnées (cf. (1.9)).

Par définition, on dira que trois opérateurs V_i $i = 1, 2, 3$ constituent les composantes d'un opérateur vectoriel \bar{V} si les opérateurs transformés V'_i satisfont à une loi analogue à (2.23), c'est-à-dire si

$$V'_i = \mathbb{P}_R V_i \mathbb{P}_R^+ = \sum_j a^{-1}_{ij} V_j = \sum_j a_{ji} V_j . \quad (2.24)$$

A titre d'illustration, considérons la transformation de l'opérateur gradient $\bar{\nabla}$. Posons

$$\phi_i(x) = \nabla_i \psi(x) \quad (2.25)$$

et appliquons à cette relation l'opérateur P_R . On obtient

$$P_R \phi_i(x) = \left(P_R \nabla_i P_R^+ \right) \left(P_R \psi(x) \right) \quad (2.26)$$

ou

$$\phi_i(R^{-1}x) = \nabla'_i \psi(R^{-1}x). \quad (2.27)$$

Mais en vertu de (2.25)

$$\phi_i(R^{-1}x) = \nabla_{(R^{-1}x)_i} \psi(R^{-1}x), \quad (2.28)$$

d'où l'on conclut que

$$\nabla'_i = \nabla_{(R^{-1}x)_i} = \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial (R^{-1}x)_i} \nabla_j = \sum_j a_{ji} \nabla_j \quad (2.29)$$

en accord avec la relation (2.24). Dans la dernière étape, on a utilisé la propriété

$$x_j = \sum_i a_{ji} (R^{-1}x)_i. \quad (2.30)$$

Il est important de noter que

$$\nabla'_i \neq \frac{\partial}{\partial x'_i} = \frac{\partial}{\partial (Rx)_i}. \quad (2.31)$$

3. Opérateur de rotation infinitésimale

Une rotation quelconque peut s'obtenir par l'application d'une succession de rotations infinitésimales, c'est-à-dire de rotations pour lesquelles l'angle Φ est un infiniment petit. Pour cette raison, nous allons d'abord chercher la forme explicite de l'opérateur de rotation pour une rotation infinitésimale.

Considérons le cas d'une seule particule envisagé dans le § 2. Suivant la loi (2.4), la rotation $R(\bar{e}_3, \Phi)$ d'angle Φ autour de \bar{e}_3 transforme la fonction d'onde $\psi(x)$ en

$$P_R \psi(x) = \psi(a(e_3, -\Phi).x), \quad (3.1)$$

c'est-à-dire

$$\mathbb{P}_R \psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1 \cos \Phi - x_2 \sin \Phi, x_1 \sin \Phi + x_2 \cos \Phi, x_3). \quad (3.2)$$

En particulier, la rotation infinitésimale $R(\bar{e}_3, d\Phi)$ donne, si l'on s'en tient aux termes du premier ordre en $d\Phi$ dans le développement de Taylor du second membre autour du point (x_1, x_2, x_3) :

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_R \psi(x_1, x_2, x_3) &\simeq \psi(x_1 - x_2 d\Phi, x_1 d\Phi + x_2, x_3) \\ &\simeq \psi(x_1, x_2, x_3) - d\Phi \left(x_2 \frac{\partial \psi}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \right) \\ &\simeq (1 + i d\Phi l_3) \psi(x_1, x_2, x_3), \end{aligned} \quad (3.3)$$

où l_3 est la composante suivant x_3 du moment cinétique orbital de la particule. L'opérateur de rotation infinitésimale se met donc sous la forme

$$\mathbb{P}_{R(\bar{e}_3, d\Phi)} = 1 + i d\Phi l_3. \quad (3.4)$$

Le même argument appliqué à la rotation infinitésimale autour de \bar{n} donne

$$\mathbb{P}_{R(\bar{n}, d\Phi)} = 1 + i d\Phi \bar{n} \cdot \bar{l}. \quad (3.5)$$

On trouve le même résultat pour un système de n particules. Il suffit de faire sur la loi (2.15), la même manipulation que celle qui vient d'être faite sur la loi (2.4). On trouve

$$\mathbb{P}_{R(\bar{e}_3, d\Phi)} = 1 + i d\Phi L_3 \quad (3.6)$$

et plus généralement

$$\mathbb{P}_{R(\bar{n}, d\Phi)} = 1 + i d\Phi \bar{n} \cdot \bar{L}, \quad (3.7)$$

expressions dans lesquelles \bar{L} est le moment cinétique orbital total du système.

Lorsque le système physique possède d'autres moments cinétiques que des moments cinétiques orbitaux, c'est-à-dire des moments cinétiques de spin, l'analogie de la relation (3.7) est

$$\mathcal{P}_{R(\bar{n}, d\Phi)} = 1 + id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}. \quad (3.8)$$

Cette relation sert de définition au moment cinétique total \bar{J} du système. Pour montrer qu'il n'y a pas d'inconsistance dans cette définition, il faut prouver que l'opérateur vectoriel \bar{J} satisfait à la définition d'un moment cinétique donnée antérieurement, c'est-à-dire que ses composantes sont hermitiques et satisfont aux relations de commutation (I 8.1).

L'hermiticité de J_1 , J_2 et J_3 résulte directement de l'unitarité de l'opérateur de rotation, exprimée dans la relation (2.10). On a en effet

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{R(\bar{n}, d\Phi)} \mathcal{P}_{R(\bar{n}, d\Phi)}^+ &= (1 + id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J})(1 - id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}^+) \\ &= 1 + id\Phi \bar{n} \cdot (\bar{J} - \bar{J}^+) \\ &= 1, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\text{d'où} \quad \bar{J} = \bar{J}^+. \quad (3.10)$$

La démonstration des relations de commutation est reportée à la fin du paragraphe où elles apparaîtront comme cas particulier de relations plus générales.

Pour une observable invariante par rotation, la relation (2.21) se réécrit pour une rotation infinitésimale

$$\left[1 + id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J} \right] S - S \left[1 + id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J} \right] = 0, \quad (3.11)$$

d'où l'on déduit que

$$\left[J_i, S \right] = 0 \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.12)$$

Par conséquent toute observable invariante par rotation commute avec les composantes du moment cinétique total du système. Il en est ainsi entre autres pour le hamiltonien d'un système de particules indépendantes dans un potentiel à symétrie sphérique.

La loi de transformation (2.24) d'un opérateur vectoriel \bar{V} se réécrit pour une rotation infinitésimale sous la forme

$$V'_i = [1 + i d\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}] V_i [1 - i d\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}] = \sum_j (a(\bar{n}, -d\Phi))_{ij} V_j \quad (3.13)$$

ou en tenant compte de la relation (1.25)

$$V'_i = V_i + i d\Phi [\bar{n} \cdot \bar{J}, V_i] = V_i + d\Phi (\bar{n} \wedge \bar{V})_i. \quad (3.14)$$

Par conséquent

$$[\bar{n} \cdot \bar{J}, V_i] = -i (\bar{n} \wedge \bar{V})_i = -i (\bar{n} \wedge \bar{V}) \cdot \bar{e}_i = i (\bar{n} \wedge \bar{e}_i) \cdot \bar{V}. \quad (3.15)$$

En particulierisant aux rotations autour des axes du trièdre, on obtient

$$[J_i, V_j] = i (\bar{e}_i \wedge \bar{e}_j) \cdot \bar{V} = i V_k, \quad (3.16)$$

où $(i j k)$ désigne une permutation circulaire quelconque de (123).

L'opérateur \bar{J} étant lui-même un opérateur vectoriel, les relations de commutation (3.16) deviennent en y remplaçant \bar{V} par \bar{J}

$$[J_i, J_j] = i J_k. \quad (3.17)$$

Ceci démontre que l'opérateur \bar{J} de la relation (3.8) satisfait aux relations de commutation usuelles d'un moment cinétique.

4. Opérateur de rotation finie

Toute rotation finie peut être considérée comme une succession de rotations infinitésimales. En vertu de la propriété (2.14), l'opérateur de rotation correspondant à une rotation finie est égal au produit des opérateurs de rotation infinitésimale correspondants.

Considérons la rotation $R(\bar{n}, \Phi)$. C'est une succession de rotations infinitésimales autour de l'axe \bar{n} . On a :

$$R(\bar{n}, \Phi + d\Phi) = R(\bar{n}, d\Phi) R(\bar{n}, \Phi), \quad (4.1)$$

d'où par application de (2.14) et (3.8)

$$\begin{aligned}
 \mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi + d\Phi)} &= \mathbb{P}_{R(\bar{n}, d\Phi)} \mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi)} \\
 &= (1 + i d\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}) \mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi)},
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

ce qui donne l'équation différentielle

$$\frac{d}{d\Phi} \mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi)} = i \bar{n} \cdot \bar{J} \mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi)}. \tag{4.3}$$

La condition initiale est

$$\mathbb{P}_{R(\bar{n}, 0)} = 1, \tag{4.4}$$

ce qui traduit le fait que toute rotation d'angle nul laisse inchangées les fonctions d'onde. L'équation (4.3), complétée par la condition (4.4), s'intègre aisément et donne

$$\mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi)} = e^{i\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}}. \tag{4.5}$$

Notons que l'opérateur e^A est défini par

$$e^A \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} A^m \tag{4.6}$$

$$\text{et } A^m \equiv A \cdot A \dots A \quad (\text{m fois}). \tag{4.7}$$

Lorsque la rotation est paramétrisée par les angles d'Euler (α, β, γ) , l'opérateur de rotation correspondant est donné par

$$\begin{aligned}
 \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} &= \mathbb{P}_{R(\alpha, 0, 0)} \mathbb{P}_{R(0, \beta, 0)} \mathbb{P}_{R(0, 0, \gamma)} \\
 &= \mathbb{P}_{R(\bar{e}_3, \alpha)} \mathbb{P}_{R(\bar{e}_2, \beta)} \mathbb{P}_{R(\bar{e}_3, \gamma)} \\
 &= e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3}.
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

5. Matrices de rotation

Examinons l'effet de l'opérateur de rotation (4.5) sur les vec-

teurs propres $|JM\rangle$ du moment cinétique total. Après rotation, les nouveaux vecteurs sont en vertu de (2.1)

$$|JM\rangle' = \mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi)} |JM\rangle = e^{i\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}} |JM\rangle. \quad (5.1)$$

L'action de l'opérateur \bar{J}^2 sur ceux-ci est donnée par

$$\begin{aligned} \bar{J}^2 e^{i\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}} |JM\rangle &= \bar{J}^2 \left[\sum_n \frac{(i\Phi \bar{n} \cdot \bar{J})^n}{n!} \right] |JM\rangle \\ &= \left(\sum_n \frac{(i\Phi \bar{n} \cdot \bar{J})^n}{n!} \right) \bar{J}^2 |JM\rangle = J(J+1) e^{i\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}} |JM\rangle, \end{aligned} \quad (5.2)$$

car \bar{J}^2 commute avec n'importe quelle composante de \bar{J} . Par conséquent les vecteurs transformés sont vecteurs propres de \bar{J}^2 correspondant à la valeur propre avant rotation $J(J+1)$. Par contre, excepté quand la rotation se fait autour de \bar{e}_3 , ils ne diagonalisent pas J_0 car cet opérateur ne commute pas en général avec $\bar{n} \cdot \bar{J}$. Les vecteurs (5.1) sont donc une superposition des vecteurs propres $|JM'\rangle$ avec différentes valeurs du nombre quantique M' mais la même valeur du moment cinétique total J :

$$\mathbb{P}_{R(\bar{n}, \Phi)} |JM\rangle = \sum_{M'} |JM'\rangle \langle JM'| e^{i\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}} |JM\rangle. \quad (5.3)$$

Lorsque la rotation est paramétrisée par les angles d'Euler (α, β, γ) , la relation (5.3) se réécrit en vertu de (4.8)

$$\mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} |JM\rangle = \sum_{M'} \mathcal{D}_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma) |JM'\rangle, \quad (5.4)$$

où

$$\mathcal{D}_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \equiv \langle JM'| e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3} |JM\rangle \quad (5.5)$$

sont les éléments de la matrice de rotation $\mathcal{D}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ de dimen-

sion $2J + 1$, suivant la notation de Wigner. Les \mathcal{D}^J sont des matrices numériques et les $\mathcal{D}_{M'M}^J$ sont des nombres, indépendants des coordonnées dont dépendent les fonctions d'onde. Comme les opérateurs P_R sont unitaires, les matrices \mathcal{D}^J sont des matrices unitaires et satisfont donc aux relations

$$\sum_{M'} \mathcal{D}_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{M''M'}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{MM''}, \quad (5.6 a)$$

$$\sum_{M'} \mathcal{D}_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{M'M''}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{MM''}. \quad (5.6 b)$$

Pour un J donné, les éléments de matrice $\mathcal{D}_{M'M}^J$ sont des fonctions de α, β, γ qui peuvent être évaluées explicitement. La dépendance en α, β, γ se factorise car

$$e^{i\gamma J_3} |JM\rangle = e^{iM\gamma} |JM\rangle \quad (5.7)$$

et

$$\langle JM'| e^{i\alpha J_3} = \left(e^{-i\alpha J_3} |JM\rangle \right)^+ = \left(e^{-iM'\alpha} |JM'\rangle \right)^+ = e^{iM'\alpha} \langle JM'|, \quad (5.8)$$

d'où

$$\mathcal{D}_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma) = e^{iM'\alpha} d_{M'M}^J(\beta) e^{iM\gamma}, \quad (5.9)$$

en posant

$$d_{M'M}^J(\beta) \equiv \langle JM'| e^{i\beta J_2} |JM\rangle. \quad (5.10)$$

L'évaluation de $\mathcal{D}_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ se réduit donc à celle de $d_{M'M}^J(\beta)$. Par des méthodes de théorie des groupes, Wigner a montré que

$$d_{M'M}^J(\beta) = \left[(J+M)! (J-M)! (J+M')! (J-M')! \right]^{\frac{1}{2}} \\ \times \sum_k \frac{(-1)^k}{(J-M'-k)! (J+M-k)! k! (k+M'-M)!} \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{2J+M-M'-2k} \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{2k+M'-M}, \quad (5.11)$$

où la sommation se fait sur toutes les valeurs de k pour lesquelles les arguments des factorielles sont non négatifs. Nous ne démontrons pas cette formule ici. Une preuve à posteriori de sa validité sera donnée dans la théorie du rotateur. Dans le paragraphe suivant, nous traitons à titre d'exemples, les cas où $J = \frac{1}{2}$ et $J = 1$, dans lesquels la matrice $d^J(\beta)$ peut être évaluée par une méthode directe.

6. Matrices de rotation pour $J = \frac{1}{2}$ et $J = 1$

Quand $J = \frac{1}{2}$, l'opérateur J_2 est égal à $s_2 = \frac{1}{2} \sigma_2$, où σ_2 a pour représentation matricielle la matrice de Pauli $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ et jouit de la propriété $\sigma_2^2 = \mathbb{1}$. Nous devons donc évaluer

$$d_{M'M}^{\frac{1}{2}}(\beta) = \left\langle \frac{1}{2} M' \right| e^{\frac{1}{2} i \beta \sigma_2} \left| \frac{1}{2} M \right\rangle. \quad (6.1)$$

On a

$$\begin{aligned} e^{\frac{1}{2} i \beta \sigma_2} &= 1 + \frac{1}{2} i \beta \sigma_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{i \beta}{2} \right)^2 \sigma_2^2 + \dots + \frac{1}{(2n)!} \left(\frac{i \beta}{2} \right)^{2n} \sigma_2^{2n} \\ &\quad + \frac{1}{(2n+1)!} \left(\frac{i \beta}{2} \right)^{2n+1} \sigma_2^{2n+1} + \dots \\ &= \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{2} \right)^2 + \dots + \frac{(-1)^n}{(2n)!} \left(\frac{\beta}{2} \right)^{2n} + \dots \right] \\ &\quad + i \sigma_2 \left[\frac{\beta}{2} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\beta}{2} \right)^3 + \dots + \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left(\frac{\beta}{2} \right)^{2n+1} + \dots \right] \\ &= \cos \frac{\beta}{2} + i \sigma_2 \sin \frac{\beta}{2}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

La représentation matricielle de cet opérateur est donc

$$d^{\frac{1}{2}}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & \sin \frac{\beta}{2} \\ -\sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

dans laquelle la première ligne (ou colonne) correspond à la projection $+\frac{1}{2}$ et la deuxième ligne (ou colonne) à la projection $-\frac{1}{2}$.

Quand $J = 1$, il est commode de déterminer la matrice $d^1(\beta)$ en étudiant les propriétés de transformation par rotation des harmoniques sphériques d'ordre 1, $Y_{1m}(\theta, \varphi)$, qui sont les fonctions propres du moment cinétique orbital pour $l = 1$. En vertu de la définition des Y_{lm} , on trouve que

$$Y_{1m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \times \begin{cases} -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\varphi} & m = 1 \\ \cos \theta & m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\varphi} & m = -1 \end{cases} \quad (6.4)$$

ou encore

$$Y_{1m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x_m}{r}, \quad (6.5)$$

où

$$x_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + i x_2),$$

$$x_0 = x_3, \quad (6.5a)$$

$$x_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - i x_2).$$

Ici x_1, x_2, x_3 sont les composantes cartésiennes et x_{+1}, x_0, x_{-1} les composantes sphériques du vecteur $\vec{r} = \vec{x}$ repéré par les coordonnées sphériques r, θ, φ . Le facteur $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r}$ est invariant dans une rotation quelconque, par conséquent les propriétés de transformation de $Y_{1m}(\theta, \varphi)$ sont directement déterminées par celles de x_m . Comme les propriétés de transformation des coordonnées cartésiennes d'un point sont bien connues, il est aisé d'en déduire celles de $Y_{1m}(\theta, \varphi)$.

Considérons une rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ du système de coordonnées et soient $(x'_1, x'_2, x'_3), (r, \theta', \varphi')$ les coordonnées cartésiennes et sphériques après la rotation d'un point de coordonnées (x_1, x_2, x_3)

et (α, β, γ) avant la rotation. La définition (5.4) des matrices de rotation donne

$$\mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell m'}(\theta, \varphi), \quad (6.6)$$

pour un moment cinétique orbital ℓ arbitraire. Comme les arguments θ, φ sont arbitraires, on a aussi

$$\mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} Y_{\ell m}(\theta', \varphi') = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell m'}(\theta', \varphi'). \quad (6.7)$$

Mais en vertu de (2.1) et (2.2),

$$\mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} Y_{\ell m}(\theta', \varphi') = Y'_{\ell m}(\theta', \varphi') = Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (6.8)$$

d'où

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell m'}(\theta', \varphi'). \quad (6.9)$$

Utilisant la propriété d'unitarité (5.6a) de \mathcal{D}^{ℓ} , on obtient la relation inverse de (6.9) :

$$Y_{\ell m'}(\theta', \varphi') = \sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{\ell *}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (6.10)$$

Désignons par x_s le vecteur colonne dont les composantes sont x_m $m = +1, 0, -1$, soit

$$x_s = \mu x, \quad (6.11)$$

où

$$\mu = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

est une matrice unitaire ($u u^\dagger = \mathbb{1}$). Le transformé de x_s par rotation est

$$x'_s = u x' , \quad (6.13)$$

dans lequel

$$x' = a(\alpha, \beta, \gamma) x \quad (6.14)$$

et $a(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice (1.37). Par conséquent

$$x'_s = u x' = u a(\alpha, \beta, \gamma) x = u a(\alpha, \beta, \gamma) u^\dagger x_s \quad (6.15)$$

et le vecteur x_s se transforme donc par rotation au moyen de la matrice $u a(\alpha, \beta, \gamma) u^\dagger$. Mais d'autre part, la proportionnalité de x_m et $Y_{1m}(\theta, \varphi)$ et la loi de transformation (6.10) indiquent que

$$(x'_s)_{m'} = \sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{1*}(\alpha, \beta, \gamma) (x_s)_m , \quad (6.16)$$

$$\text{c'est-à-dire } x'_s = \mathcal{D}^{1*}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot x_s . \quad (6.17)$$

La comparaison de (6.15) et (6.17) montre que

$$\mathcal{D}^{1*}(\alpha, \beta, \gamma) = u a(\alpha, \beta, \gamma) u^\dagger . \quad (6.18)$$

Effectuant les multiplications matricielles, on obtient

$$\mathcal{D}^{1*}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & e^{-i\alpha} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta & e^{-i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta e^{-i\gamma} & \cos\beta & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta e^{i\gamma} \\ e^{i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & -e^{i\alpha} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta & e^{i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \end{pmatrix} , \quad (6.19)$$

d'où en vertu de (5.9)

$$d^1(\beta) = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\beta}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta & \frac{1-\cos\beta}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta & \cos\beta & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta \\ \frac{1-\cos\beta}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta & \frac{1+\cos\beta}{2} \end{pmatrix}. \quad (6.20)$$

On vérifie aisément que les expressions (6.3) et (6.20) de $d^{\frac{1}{2}}(\beta)$ et $d^1(\beta)$ sont en accord avec la formule générale (5.11).

7. Propriétés de symétrie des matrices de rotation

Les matrices de rotation $\mathcal{D}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ étant des matrices unitaires satisfont à la relation

$$\mathcal{D}^{J-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathcal{D}^{J+}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (7.1)$$

Mais $\mathcal{D}^{J-1}(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de l'opérateur

$$\mathbb{P}^{-1} R(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbb{P} R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbb{P} R(-\gamma, -\beta, -\alpha) \quad (7.2)$$

en vertu de (2.14) et (1.43). Par conséquent

$$\mathcal{D}^{J+}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathcal{D}^J(-\gamma, -\beta, -\alpha) \quad (7.3)$$

ou

$$\mathcal{D}_{MM'}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathcal{D}_{M'M}^J(-\gamma, -\beta, -\alpha). \quad (7.4)$$

Cette relation entraîne pour la matrice réelle $d^J(\beta)$ la propriété

$$d_{MM'}^J(\beta) = d_{M'M}^J(-\beta). \quad (7.5)$$

Lorsqu'on change β en $-\beta$ dans l'expression (5.11) de

$d_{M'M}^J(\beta)$, chaque terme de la somme sur κ est multiplié par $(-1)^{2\kappa+M'-M} = (-1)^{M'-M}$. Par conséquent

$$d_{M'M}^J(-\beta) = (-1)^{M'-M} d_{M'M}^J(\beta). \quad (7.6)$$

En combinant (7.5) et (7.6), on obtient

$$d_{MM'}^J(\beta) = (-1)^{M'-M} d_{M'M}^J(\beta). \quad (7.7)$$

L'inspection de (5.11) montre également que $d_{M'M}^J(\beta)$ est invariant pour la permutation de M et M' accompagnée d'un changement de signe de ceux-ci, c'est-à-dire

$$d_{M'M}^J(\beta) = d_{-M, -M'}^J(\beta). \quad (7.8)$$

La combinaison de (7.7) et (7.8) conduit à

$$d_{M'M}^J(\beta) = (-1)^{M'-M} d_{-M', -M}^J(\beta). \quad (7.9)$$

La généralisation de cette relation à $\mathcal{D}_{M'M}^J$ est obtenue de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{M'M}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) &= e^{-iM'\alpha} d_{M'M}^J(\beta) e^{-iM\gamma} \\ &= (-1)^{M'-M} e^{-iM'\alpha} d_{-M', -M}^J(\beta) e^{-iM\gamma}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Par conséquent

$$\mathcal{D}_{M'M}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{M'-M} \mathcal{D}_{-M', -M}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (7.11)$$

La matrice $d^J(\beta)$ possède une forme particulièrement simple pour $\beta = \pi$. Pour la déterminer, il est plus commode d'effectuer auparavant un changement d'indice de sommation dans (5.11). Posons $2J-M'-2\kappa = M' + 2t$ ou $\kappa = J-M'-t$. On obtient

$$d_{M'M}^J(\beta) = \left[(J+M)! (J-M)! (J+M')! (J-M')! \right]^{\frac{1}{2}} \\ \times \sum_t \frac{(-1)^{J-M-t}}{t! (M+M'+t)! (J-M'-t)! (J-M-t)!} \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{M+M'+2t} \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{2J-M-M'-2t}, \quad (7.12)$$

où t prend seulement les valeurs entières pour lesquelles les arguments des factorielles sont non négatifs. Pour $\beta = \pi$, $\cos \frac{\beta}{2} = 0$ et seul le terme pour lequel $M+M'+2t = 0$ contribue dans (7.12). Mais comme par ailleurs $M+M'+t \geq 0$ et $t \geq 0$, la seule possibilité d'obtenir un résultat non nul est que $t = 0$ et $M' = -M$. Par conséquent

$$d_{M'M}^J(\pi) = (-1)^{J-M'} \delta_{M', -M} \quad d_{M'M}^J(-\pi) = (-1)^{J-M} \delta_{M', -M} \quad (7.13)$$

Cette relation permet d'écrire une autre propriété des matrices $d^J(\beta)$. On a en effet

$$d^J(\pi - \beta) = d^J(\pi) \cdot d^J(-\beta), \quad (7.14)$$

qui est la représentation matricielle de l'égalité

$$e^{i(\pi - \beta) J_2} = e^{i\pi J_2} \times e^{-i\beta J_2}. \quad (7.15)$$

On en déduit que

$$d_{M'M}^J(\pi - \beta) = \sum_{M''} d_{M'M''}^J(\pi) d_{M''M}^J(-\beta) \\ = \sum_{M''} (-1)^{J-M'} \delta_{M', -M''} d_{M''M}^J(-\beta) \\ = (-1)^{J-M'} d_{-M', M}^J(-\beta) = (-1)^{J-2M-M'} d_{-M', M}^J(\beta) \quad (7.16)$$

A titre d'exemple, on vérifie aisément sur la matrice (6.20) que

$$d_{10}^1(\beta) = d_{01}^1(-\beta) = -d_{01}^1(\beta) = d_{0-1}^1(\beta) = -d_{-10}^1(\beta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta,$$

$$d_{10}^1(\pi) = 0$$

$$d_{10}^1(\pi-\beta) = d_{-1,0}^1(-\beta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(\pi-\beta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\beta.$$
(7.17)

8. Propriétés de couplage des matrices de rotation

On peut obtenir une règle pour le couplage de deux matrices de rotation $\mathcal{D}^{j_1}(\alpha, \beta, \gamma)$ et $\mathcal{D}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma)$ à partir de celle qui régit le couplage des fonctions propres de deux moments cinétiques \underline{j}_1 et \underline{j}_2 pour former les fonctions propres du moment cinétique résultant \underline{J} . On a en vertu de (II 2.10)

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = \sum_{JM} |JM\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM\rangle. \quad (8.1)$$

Si l'on effectue une rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ du système de coordonnées, chaque fonction propre d'un moment cinétique se transforme au moyen de la matrice de rotation appropriée suivant l'équation (5.4), de telle sorte que la relation (8.1) se transforme en

$$\sum_{\mu_1 \mu_2} \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{j_2} |j_1 \mu_1\rangle |j_2 \mu_2\rangle = \sum_{\mu} \sum_{JM} \mathcal{D}_{\mu M}^J |J\mu\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM\rangle. \quad (8.2)$$

Toutes les matrices de rotation dépendent des mêmes arguments α, β, γ , que nous n'avons pas écrits pour simplifier l'écriture. Nous pouvons exprimer $|J\mu\rangle$ dans la base non couplée en utilisant la relation inverse de (8.1), de telle sorte que l'équation (8.2) devient

$$\sum_{\mu_1 \mu_2} \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{j_2} |j_1 \mu_1\rangle |j_2 \mu_2\rangle$$

$$= \sum_{\mu_1 \mu_2 \mu} \sum_{JM} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | J \mu \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle \mathcal{D}_{\mu M}^J | j_1 \mu_1 \rangle | j_2 \mu_2 \rangle. \quad (8.3)$$

En égalant les coefficients de $| j_1 \mu_1 \rangle | j_2 \mu_2 \rangle$ dans les deux membres, on obtient

$$\mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{j_2} = \sum_{JM \mu} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | J \mu \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle \mathcal{D}_{\mu M}^J. \quad (8.4)$$

Les règles de sélection (II 2.4) et (II 2.5) des coefficients de Clebsch-Gordan réduisent cette relation à

$$\mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{j_2} = \sum_J \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | J \mu_1 + \mu_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J m_1 + m_2 \rangle \mathcal{D}_{\mu_1 + \mu_2, m_1 + m_2}^J, \quad (8.5)$$

où la sommation se fait sur les valeurs de J qui satisfont les inégalités triangulaires $\delta(j_1 j_2 J)$. La relation (8.5) est la règle de couplage des matrices de rotation, connue aussi sous le nom de série de Clebsch-Gordan.

L'inverse de la série de Clebsch-Gordan, qui exprime une matrice de rotation en fonction de produits de matrices de rotation, peut s'obtenir soit en partant de la relation inverse de (8.1), soit en transformant (8.5) au moyen des relations d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan. Nous allons utiliser cette deuxième voie. Multiplions (8.5) par $\langle j_1 \mu_1 j_2 \mu - \mu_1 | \lambda \mu \rangle$ et sommons sur μ_1 en laissant fixe la somme $\mu = \mu_1 + \mu_2$. On obtient en vertu de (II 2.8) :

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu_1} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu - \mu_1 | \lambda \mu \rangle \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{\mu - \mu_1, m_2}^{j_2} \\ &= \sum_J \left[\sum_{\mu_1} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu - \mu_1 | \lambda \mu \rangle \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu - \mu_1 | J \mu \rangle \right] \\ & \quad \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J m_1 + m_2 \rangle \mathcal{D}_{\mu, m_1 + m_2}^J \end{aligned}$$

$$= \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | \lambda m_1 + m_2 \rangle \mathcal{D}_{\mu, m_1 + m_2}^{\lambda} \quad (8.6)$$

Remplaçons dans (8.6) λ par J , multiplions par $\langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | J M \rangle$ et sommions sur m_1 en laissant fixe la somme $M = m_1 + m_2$. On obtient

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu_1 m_1} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu - \mu_1 | J \mu \rangle \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | J M \rangle \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{\mu - \mu_1, M - m_1}^{j_2} \\ &= \left[\sum_{m_1} \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | J M \rangle^2 \right] \mathcal{D}_{\mu M}^J, \end{aligned} \quad (8.7)$$

d'où le résultat final

$$\mathcal{D}_{\mu M}^J = \sum_{\mu_1 m_1} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu - \mu_1 | J \mu \rangle \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | J M \rangle \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{\mu - \mu_1, M - m_1}^{j_2} \quad (8.8)$$

Si, dans les relations (8.5) et (8.8), on remplace les matrices \mathcal{D} par leur expression (5.9) factorisée par rapport à α , β et γ , on trouve les règles de couplage des matrices $d(\beta)$,

$$d_{\mu_1 m_1}^{j_1} d_{\mu_2 m_2}^{j_2} = \sum_J \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | J \mu_1 + \mu_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J m_1 + m_2 \rangle d_{\mu_1 + \mu_2, m_1 + m_2}^J \quad (8.9)$$

et

$$d_{\mu M}^J = \sum_{\mu_1 m_1} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu - \mu_1 | J \mu \rangle \langle j_1 m_1 j_2 M - m_1 | J M \rangle d_{\mu_1 m_1}^{j_1} d_{\mu - \mu_1, M - m_1}^{j_2} \quad (8.10)$$

La relation (8.10) permet en principe la construction de la matrice $d(\beta)$ pour un moment cinétique arbitraire J à partir des matrices correspondant à deux moments cinétiques quelconques j_1 et j_2 tels que $\delta(j_1 j_2 J)$ soit satisfait. Partant de la connaissance de d^{j_2} , que nous avons déterminée en (6.3), toutes les autres matrices d^J peuvent être obtenues par applications successives de (8.10). A titre

d'exemple, calculons d_{10}^1 par couplage de deux matrices $d_{\frac{1}{2}}$. En vertu de (8.10), on a :

$$d_{10}^1 = \sum_{\mu_1, m_1} \langle \frac{1}{2} \mu_1 \frac{1}{2} 1-\mu_1 | 11 \rangle \langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} -m_1 | 10 \rangle d_{\mu_1, m_1}^{\frac{1}{2}} d_{1-\mu_1, -m_1}^{\frac{1}{2}} \quad (8.11)$$

Les valeurs possibles de μ_1 et m_1 sont $\mu_1 = \frac{1}{2}$ et $m_1 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Par conséquent

$$d_{10}^1 = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} | 11 \rangle \left[\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | 10 \rangle d_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} d_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} + \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} | 10 \rangle d_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} d_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (8.12)$$

Les valeurs des coefficients de Clebsch-Gordan sont (cf. table dans chap. II § 7.1) :

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} | 11 \rangle = 1,$$

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | 10 \rangle = \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} | 10 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (8.13)$$

celles des éléments de matrice de $d_{\frac{1}{2}}$ (cf. (6.3)) :

$$d_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = \cos \frac{\beta}{2}, \quad (8.14)$$

$$d_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = \sin \frac{\beta}{2}.$$

$$\text{Donc } d_{10}^1 = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta, \quad (8.15)$$

en accord avec (6.20).

9. Matrices de rotation et harmoniques sphériques

Pour les valeurs entières du moment cinétique, il existe un lien entre les matrices de rotation et les harmoniques sphériques, fonctions propres du moment cinétique orbital, que nous avons étudiées dans le chapitre I.

Nous allons d'abord établir une relation très utile, connue sous le nom de théorème d'addition des harmoniques sphériques. Considérons l'expression

$$K = \sum_m Y_{lm}^* (\theta_1, \varphi_1) Y_{lm} (\theta_2, \varphi_2), \quad (9.1)$$

où (θ_1, φ_1) et (θ_2, φ_2) sont les coordonnées sphériques de deux points P_1 et P_2 sur la sphère unité. Montrons que cette expression peut être évaluée dans n'importe quel système de coordonnées, c'est-à-dire est invariante dans les rotations du système de coordonnées.

Dans un nouveau système de coordonnées obtenu par la rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$, les points P_1 et P_2 ont les coordonnées sphériques (θ'_1, φ'_1) et (θ'_2, φ'_2) respectivement. On a montré en (6.9) que

$$Y_{lm} (\theta_1, \varphi_1) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^l (\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm'} (\theta'_1, \varphi'_1) \quad (9.2)$$

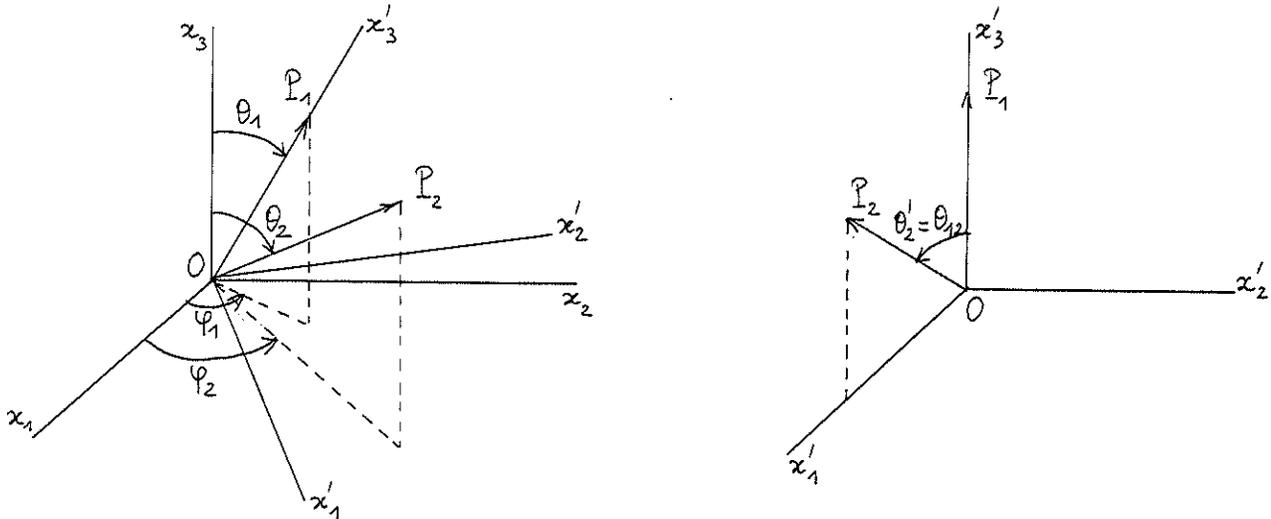
et une relation analogue pour $Y_{lm} (\theta_2, \varphi_2)$. Par conséquent

$$\begin{aligned} K &= \sum_m \left[\sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^l (\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm'} (\theta'_1, \varphi'_1) \right]^* \left[\sum_{m''} \mathcal{D}_{m''m}^l (\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm''} (\theta'_2, \varphi'_2) \right] \\ &= \sum_{m'm''} \left[\sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{l*} (\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{m''m}^l (\alpha, \beta, \gamma) \right] Y_{lm'}^* (\theta'_1, \varphi'_1) Y_{lm''} (\theta'_2, \varphi'_2) \\ &= \sum_{m'} Y_{lm'}^* (\theta'_1, \varphi'_1) Y_{lm'} (\theta'_2, \varphi'_2) \end{aligned} \quad (9.3)$$

en vertu de la propriété d'unitarité (5.6a) de la matrice \mathcal{D}^l , ce qui démontre l'invariance de K .

Pour l'évaluation de K , choisissons le nouveau système de

coordonnées de telle manière que P_1 soit sur l'axe x'_3 et P_2 dans le plan $x'_1x'_3$.



Dans ces conditions, $\theta'_1 = 0$, φ'_1 est arbitraire, $\varphi'_2 = 0$ et $\theta'_2 = \theta_{12}$ est l'angle entre les vecteurs \overline{OP}_1 et \overline{OP}_2 . Par conséquent

$$K = \sum_m Y_{lm}^* (0, \varphi'_1) Y_{lm} (\theta_{12}, 0). \quad (9.4)$$

Dans cette expression, la première harmonique sphérique est donnée par

$$Y_{lm} (0, \varphi'_1) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(1) e^{im\varphi'_1}, \quad (9.5)$$

$$\text{où } P_l^m(1) = \delta_{m0}, \quad (9.6)$$

résultat que l'on peut montrer aisément en faisant $t = 1$ dans la relation (I 3.41). On en déduit que

$$\sum_m Y_{lm}^* (\theta_1, \varphi_1) Y_{lm} (\theta_2, \varphi_2) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{l0} (\theta_{12}, 0). \quad (9.7)$$

Il est plus fréquent d'utiliser à la place de Y_{l0} , le polynôme de Legendre $P_l(\cos \theta_{12})$ qui lui est lié par la relation (cf. (I 3.43) et (I 3.47))

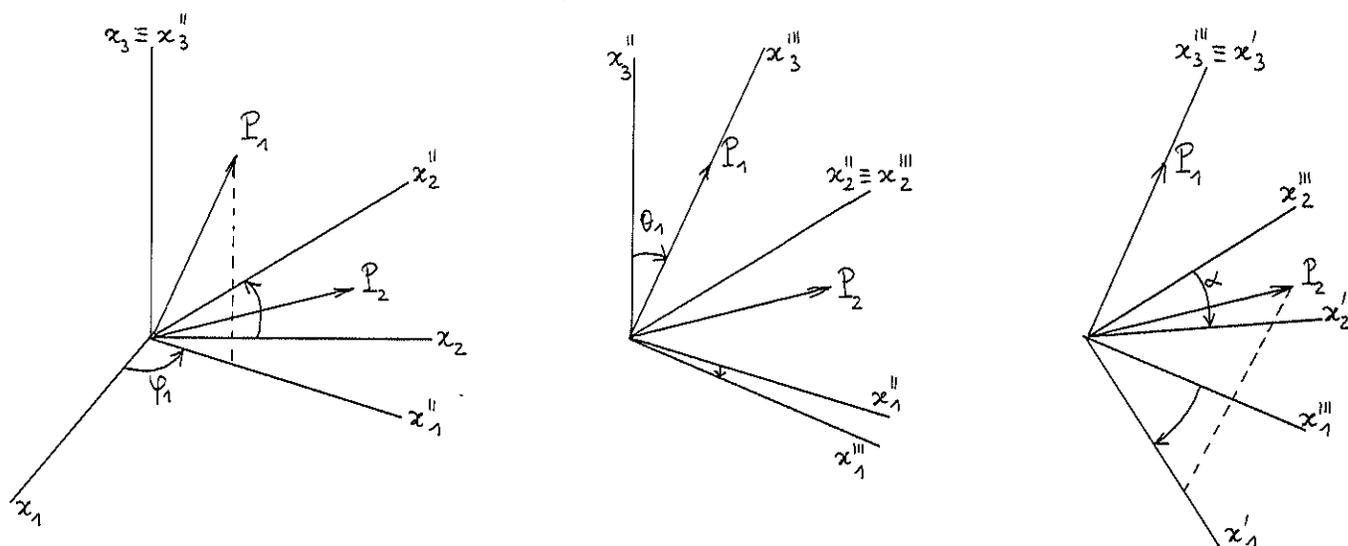
$$Y_{l_0}(\theta_{12}, 0) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} P_l(\cos \theta_{12}). \quad (9.8)$$

On aboutit ainsi au théorème d'addition des harmoniques sphériques

$$P_l(\cos \theta_{12}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2), \quad (9.9)$$

dans lequel θ_{12} représente l'angle que font entre elles les directions d'angles polaires (θ_1, φ_1) et (θ_2, φ_2) .

Nous allons maintenant utiliser l'expression (9.9) pour déduire le lien existant entre les matrices de rotation et les harmoniques sphériques. Déterminons d'abord les angles d'Euler de la rotation qui transforme le trièdre $x_1 x_2 x_3$ en $x_1' x_2' x_3'$. L'examen des figures ci-dessous montre que ces angles sont $\gamma = \varphi_1$, $\beta = \theta_1$ et α une fonction compliquée de (θ_1, φ_1) et (θ_2, φ_2) . Par les deux rotations d'angle φ_1 et θ_1 , l'axe x_3 est amené en coïncidence avec x_3' , tandis que la rotation d'angle α amène le plan $x_1'' x_3''$ en coïncidence avec le plan $x_1' x_3'$ ou $P_1 \cap P_2$.



La relation (6.10) prise au point P_2 devient

$$Y_{lm'}(\theta_{12}, 0) = \sum_m D_{m'm}^{l*}(\alpha, \theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2). \quad (9.10)$$

Pour $m' = 0$, $\mathcal{D}_{m'm}^{l*}(\alpha, \theta_1, \varphi_1)$ ne dépend pas de α que l'on peut donc tout aussi bien annuler. Dans ce cas

$$Y_{l_0}(\theta_{12}, 0) = \sum_m \mathcal{D}_{0m}^{l*}(0, \theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2). \quad (9.11)$$

La comparaison des relations (9.7) et (9.11), qui doivent être vérifiées quels que soient $\theta_1, \varphi_1, \theta_2$ et φ_2 , indique que

$$\mathcal{D}_{0m}^l(0, \theta_1, \varphi_1) = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1), \quad (9.12)$$

qui est la relation cherchée entre les éléments de matrice de \mathcal{D}^l et les harmoniques sphériques Y_{lm} .

Une relation équivalente peut être déduite de (9.12) en utilisant les propriétés de symétrie de la matrice \mathcal{D}^l . En vertu de (7.4), on a

$$\mathcal{D}_{m_0}^l(-\varphi_1, -\theta_1, 0) = \mathcal{D}_{0m}^{l*}(0, \theta_1, \varphi_1), \quad (9.13)$$

d'où

$$\mathcal{D}_{m_0}^l(-\varphi_1, -\theta_1, 0) = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} (-1)^m Y_{l-m}(\theta_1, \varphi_1), \quad (9.14)$$

en utilisant les relations (9.12) et (I 3.49). Mais d'autre part

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m_0}^l(-\varphi_1, -\theta_1, 0) &= e^{-im\varphi_1} d_{m_0}^l(-\theta_1) \\ &= (-1)^m e^{-im\varphi_1} d_{m_0}^l(\theta_1) \\ &= e^{-im\varphi_1} d_{-m,0}^l(\theta_1) \\ &= \mathcal{D}_{-m,0}^l(\varphi_1, \theta_1, 0) \end{aligned} \quad (9.15)$$

en vertu de (5.9), (7.6), (7.9) et (5.9) respectivement. En conclusion,

$$\mathcal{D}_{m_0}^{\ell}(\varphi_1, \theta_1, 0) = (-1)^m \left[\frac{4\pi}{2\ell+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{\ell m}(\theta_1, \varphi_1). \quad (9.16)$$

A titre d'exemple, notons que d'après (6.4) et (6.19)

$$Y_{11}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}, \quad (9.17)$$

$$\mathcal{D}_{01}^1(\alpha, \beta, \gamma) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta e^{i\gamma}, \quad (9.18)$$

$$\mathcal{D}_{10}^1(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\alpha} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta, \quad (9.19)$$

$$\text{d'où } \mathcal{D}_{01}^1(0, \theta, \varphi) = -\mathcal{D}_{10}^1(\varphi, \theta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{11}(\theta, \varphi). \quad (9.20)$$

10. Propriétés d'orthogonalité des matrices de rotation

Nous avons vu dans (5.6) que les matrices \mathcal{D} pour des angles d'Euler fixes sont unitaires. Nous allons maintenant calculer des intégrales sur les angles d'Euler de produits d'éléments de matrice de \mathcal{D} .

Considérons l'intégrale suivante de deux matrices de rotation

$$\mathcal{J} = \int d\Omega \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{\mathcal{J}_1}(\alpha, \beta, \gamma)^* \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{\mathcal{J}_2}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (10.1)$$

Le symbole $\int d\Omega$ représente une intégration sur le domaine complet des trois angles d'Euler, c'est-à-dire

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} d\gamma. \quad (10.2)$$

La relation de symétrie (7.11) permet de récrire l'intégrale sous la forme

$$\mathcal{J} = (-1)^{\mu_1 - m_1} \int d\Omega \mathcal{D}_{-\mu_1, -m_1}^{\mathcal{J}_1}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{\mathcal{J}_2}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (10.3)$$

L'utilisation de la série de Clebsch-Gordan (8.5) conduit à l'expression

$$\mathbb{J} = \sum_J (-1)^{\mu_1 - m_1} \langle j_1 - \mu_1 \ j_2 \ \mu_2 \mid J \ -\mu_1 + \mu_2 \rangle \langle j_1 - m_1 \ j_2 \ m_2 \mid J \ -m_1 + m_2 \rangle$$

$$\int d\Omega \mathcal{D}_{-\mu_1 + \mu_2, -m_1 + m_2}^J(\alpha, \beta, \gamma), \quad (10.4)$$

dans laquelle on s'est ramené au calcul de l'intégrale d'une seule matrice de rotation.

Dans (10.4), l'intégration sur α et γ est immédiate et conduit à

$$\int d\Omega \mathcal{D}_{-\mu_1 + \mu_2, -m_1 + m_2}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \int_0^{2\pi} d\alpha e^{i(-\mu_1 + \mu_2)\alpha} \int_0^{2\pi} d\gamma e^{i(-m_1 + m_2)\gamma}$$

$$\times \int_0^\pi d\beta \sin\beta d_{-\mu_1 + \mu_2, -m_1 + m_2}^J(\beta)$$

$$= (2\pi)^2 \delta_{\mu_1, \mu_2} \delta_{m_1, m_2} \int_0^\pi d\beta \sin\beta d_{0,0}^J(\beta), \quad (10.5)$$

où, en vertu de (9.12) et (9.8),

$$d_{0,0}^J(\beta) = \mathcal{D}_{0,0}^J(0, \beta, 0) = \left[\frac{4\pi}{2\ell+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{J_0}(\beta, 0) = P_J(\cos\beta). \quad (10.6)$$

Par conséquent

$$\int d\Omega \mathcal{D}_{-\mu_1 + \mu_2, -m_1 + m_2}^J(\alpha, \beta, \gamma) = (2\pi)^2 \delta_{\mu_1, \mu_2} \delta_{m_1, m_2} \int_{-1}^{+1} dt P_J(t)$$

$$= (2\pi)^2 \delta_{\mu_1, \mu_2} \delta_{m_1, m_2} \times 2 \delta_{J_0}, \quad (10.7)$$

où l'on a utilisé la relation d'orthogonalité des polynômes de Legendre (cf. (I 3.46))

$$\int_{-1}^{+1} dt P_\ell(t) P_{\ell'}(t) = \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell\ell'} \quad (10.8)$$

et le fait que $P_0(t) = 1$.

Introduisant la relation (10.7) dans (10.4), on obtient

$$Y = 2(2\pi)^2 \sum_{\mu_1 \mu_2} \sum_{m_1 m_2} (-1)^{\mu_1 - m_1} \langle j_1 - \mu_1 j_2 \mu_2 | 00 \rangle \langle j_1 - m_1 j_2 m_2 | 00 \rangle. \quad (10.9)$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan qui apparaissent dans cette expression ont une valeur très simple, donnée par la relation (II 5.27) :

$$\langle j_1 - \mu_1 j_2 \mu_2 | 00 \rangle = \frac{(-1)^{j_1 + \mu_1}}{\sqrt{2j_1 + 1}} \delta_{j_1 j_2}. \quad (10.10)$$

En remplaçant dans l'expression (10.9), on a

$$Y = 8\pi^2 \frac{(-1)^{\mu_1 - m_1 + j_1 + \mu_1 + j_1 + m_1}}{2j_1 + 1} \sum_{\mu_1 \mu_2} \sum_{m_1 m_2} \delta_{j_1 j_2}. \quad (10.11)$$

Le facteur de phase vaut $(-1)^{2j_1 + 2\mu_1} = +1$. On a donc démontré que

$$\int d\Omega \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{8\pi^2}{2j_1 + 1} \delta_{\mu_1 \mu_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{j_1 j_2}, \quad (10.12)$$

de telle sorte que les matrices \mathcal{D} sont orthogonales sur la sphère unité. La normalisation $8\pi^2/(2j_1+1)$ possède une signification simple: le facteur $8\pi^2$ est le volume de la région d'intégration et le facteur $2j_1+1$ est la dimension de la matrice \mathcal{D}^{j_1} . On peut montrer également que les matrices \mathcal{D} constituent un système complet de fonctions définies sur la sphère unité.

A titre d'exemple, considérons le cas $j_1 = j_2 = 1$, $\mu_1 = \mu_2 = 1$, $m_1 = m_2 = 0$. On a en vertu de (6.20)

$$\int d\Omega \mathcal{D}_{10}^{1*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{10}^1(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^{2\pi} d\alpha e^{-i\alpha} e^{i\alpha} \int_0^\pi d\beta \sin\beta \left[d_{10}^1(\beta) \right]^2 \int_0^{2\pi} d\gamma \\
&= (2\pi)^2 \int_0^\pi d\beta \sin\beta \left(\frac{1}{2} \sin^2\beta \right) \\
&= (2\pi)^2 \int_{-1}^{+1} d(\cos\beta) \frac{1-\cos^2\beta}{2} = (2\pi)^2 \left[\frac{1}{2} \cos\beta - \frac{1}{6} \cos^3\beta \right]_{-1}^{+1} \\
&= (2\pi)^2 \left[1 - \frac{1}{3} \right] = \frac{8\pi^2}{3} \quad , \tag{10.13}
\end{aligned}$$

en accord avec (10.12).

La relation (10.12) entraîne comme cas particulier la propriété d'orthonormalité des harmoniques sphériques. En effet pour

$\mu_1 = \mu_2 = 0$, elle devient

$$\begin{aligned}
&\int d\Omega \mathcal{D}_{0m_1}^{l_1*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{0m_2}^{l_2}(\alpha, \beta, \gamma) \\
&= \left[\frac{(4\pi)^2}{(2l_1+1)(2l_2+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^\pi d\gamma Y_{l_1 m_1}^*(\beta, \gamma) Y_{l_2 m_2}(\beta, \gamma) \\
&= \frac{8\pi^2}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}} \int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} d\gamma Y_{l_1 m_1}^*(\beta, \gamma) Y_{l_2 m_2}(\beta, \gamma) \\
&= \frac{8\pi^2}{2l_1+1} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \tag{10.14}
\end{aligned}$$

d'où

$$\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \quad , \tag{10.15}$$

en accord avec (I 3.48) .

Avec l'aide de la propriété d'orthogonalité (10.12) et de la

série de Clebsch-Gordan (8.5), on peut évaluer l'intégrale de trois matrices \mathcal{D} :

$$\begin{aligned}
 & \int d\Omega \mathcal{D}_{\mu_3 m_3}^{j_3*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma) \\
 &= \sum_J \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | J \mu_1 + \mu_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J m_1 + m_2 \rangle \\
 & \quad \times \int d\Omega \mathcal{D}_{\mu_3 m_3}^{j_3*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{\mu_1 + \mu_2, m_1 + m_2}^J(\alpha, \beta, \gamma) \\
 &= \sum_J \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | J \mu_1 + \mu_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J m_1 + m_2 \rangle \\
 & \quad \times \frac{8\pi^2}{2j_3 + 1} \delta_{\mu_1 + \mu_2, \mu_3} \delta_{m_1 + m_2, m_3} \delta_{J, j_3} . \tag{10.16}
 \end{aligned}$$

Par conséquent

$$\begin{aligned}
 & \int d\Omega \mathcal{D}_{\mu_3 m_3}^{j_3*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{\mu_1 m_1}^{j_1}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{\mu_2 m_2}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma) \\
 &= \frac{8\pi^2}{2j_3 + 1} \delta_{\mu_1 + \mu_2, \mu_3} \delta_{m_1 + m_2, m_3} \langle j_1 \mu_1 j_2 \mu_2 | j_3 \mu_1 + \mu_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_1 + m_2 \rangle . \tag{10.17}
 \end{aligned}$$

Un cas spécial est celui de l'intégrale de trois harmoniques sphériques. Pour $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 0$, l'intégrale dans la relation (10.17) devient

$$\begin{aligned}
 & \int d\Omega \mathcal{D}_{0 m_3}^{l_3*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{0 m_1}^{l_1}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{D}_{0 m_2}^{l_2}(\alpha, \beta, \gamma) \\
 &= \left[\frac{(4\pi)^3}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \int d\Omega Y_{l_3 m_3}^*(\beta, \gamma) Y_{l_1 m_1}(\beta, \gamma) Y_{l_2 m_2}(\beta, \gamma) \\
 &= \left[\frac{(4\pi)^3}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} 2\pi \int_0^\pi d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} d\gamma Y_{l_3 m_3}^*(\beta, \gamma) Y_{l_1 m_1}(\beta, \gamma) Y_{l_2 m_2}(\beta, \gamma) , \tag{10.18}
 \end{aligned}$$

d'où

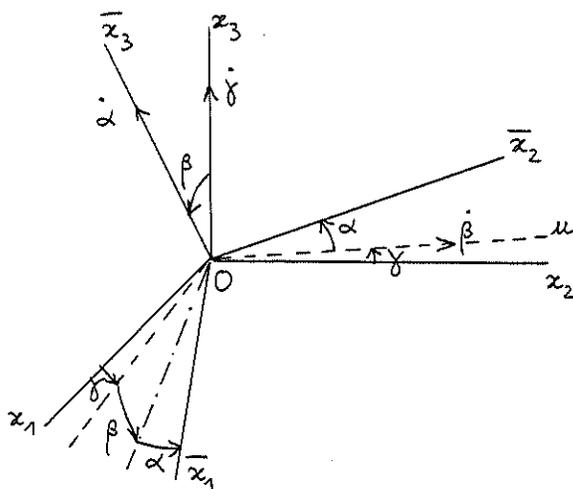
$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l_3 m_3}^*(\theta, \varphi) Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi)$$

$$= \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{m_1+m_2, m_3} \langle l_1 0 l_2 0 | l_3 0 \rangle \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_3 m_1+m_2 \rangle. \quad (10.19)$$

11. Application : rotation d'un corps rigide

11.1. Hamiltonien classique du rotateur

Considérons un corps rigide, fixé en son centre de masse O , en l'absence de force et de moment extérieurs. Soient $Ox_1x_2x_3$ un système de coordonnées fixe par rapport au laboratoire (nous supposons qu'il constitue un système de référence d'inertie) et $O\bar{x}_1\bar{x}_2\bar{x}_3$ un système de coordonnées fixe par rapport au corps (nous supposons qu'il s'agit du trièdre principal d'inertie). La position instantanée du trièdre $O\bar{x}_1\bar{x}_2\bar{x}_3$ par rapport au trièdre $Ox_1x_2x_3$ peut être décrite par les angles d'Euler α, β, γ de la rotation qui amène les axes x_1, x_2, x_3 en coïncidence avec $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$. Notons que physiquement la rotation d'angles α, β, γ correspond ici à une rotation des points du système par rapport au trièdre $Ox_1x_2x_3$ supposé fixe.



Le mouvement du corps rigide est décrit classiquement par son lagrangien, qui se réduit à l'énergie cinétique de rotation

$$L = T = \frac{1}{2} \left(\mathcal{J}_1 \omega_1^2 + \mathcal{J}_2 \omega_2^2 + \mathcal{J}_3 \omega_3^2 \right), \quad (11.1)$$

où $\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2, \mathcal{J}_3$ sont les moments d'inertie du corps par rapport aux axes $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$ et $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ sont les composantes de la vitesse angulaire sur ces axes.

La vitesse angulaire $\bar{\omega}$ résulte de la composition des vitesses angulaires correspondant aux trois rotations successives d'angles γ, β et α respectivement : la vitesse $\dot{\gamma}$ dirigée suivant x_3 , la vitesse $\dot{\beta}$ dirigée suivant u (la ligne des noeuds) et la vitesse $\dot{\alpha}$ dirigée suivant \bar{x}_3 . Ses composantes sur les axes intrinsèques $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$ se déduisent aisément par application de la transformation (1.37):

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -\dot{\gamma} \cos \alpha \sin \beta + \dot{\beta} \sin \alpha, \\ \omega_2 &= \dot{\gamma} \sin \alpha \sin \beta + \dot{\beta} \cos \alpha, \\ \omega_3 &= \dot{\gamma} \cos \beta + \dot{\alpha}. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Le moment cinétique de rotation du corps rigide a pour composantes sur les axes intrinsèques

$$L_i = \mathcal{J}_i \omega_i \quad i = 1, 2, 3, \quad (11.3)$$

de telle sorte que le lagrangien(11.1) se réécrit en fonction du moment cinétique sous la forme

$$L = \frac{L_1^2}{2\mathcal{J}_1} + \frac{L_2^2}{2\mathcal{J}_2} + \frac{L_3^2}{2\mathcal{J}_3}. \quad (11.4)$$

Les moments conjugués de Lagrange sont donnés par

$$\begin{aligned} p_\alpha &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\alpha}} = \mathcal{J}_1 \omega_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \dot{\alpha}} + \mathcal{J}_2 \omega_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial \dot{\alpha}} + \mathcal{J}_3 \omega_3 \frac{\partial \omega_3}{\partial \dot{\alpha}} \\ &= \mathcal{J}_3 \omega_3, \end{aligned} \quad (11.5a)$$

$$\begin{aligned}
 p_\beta &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\beta}} = \mathcal{J}_1 \omega_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \dot{\beta}} + \mathcal{J}_2 \omega_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial \dot{\beta}} + \mathcal{J}_3 \omega_3 \frac{\partial \omega_3}{\partial \dot{\beta}} \\
 &= \mathcal{J}_1 \omega_1 \sin \alpha + \mathcal{J}_2 \omega_2 \cos \alpha,
 \end{aligned}
 \tag{11.5b}$$

$$\begin{aligned}
 p_\gamma &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\gamma}} = \mathcal{J}_1 \omega_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \dot{\gamma}} + \mathcal{J}_2 \omega_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial \dot{\gamma}} + \mathcal{J}_3 \omega_3 \frac{\partial \omega_3}{\partial \dot{\gamma}} \\
 &= -\mathcal{J}_1 \omega_1 \cos \alpha \sin \beta + \mathcal{J}_2 \omega_2 \sin \alpha \sin \beta + \mathcal{J}_3 \omega_3 \cos \beta.
 \end{aligned}
 \tag{11.5c}$$

L'inversion de ces relations conduit à l'expression des composantes de la vitesse angulaire en fonction des moments conjugués, qui, introduite dans la relation (11.4), donne le hamiltonien du rotateur

$$H = \frac{\mathcal{L}_1^2}{2\mathcal{J}_1} + \frac{\mathcal{L}_2^2}{2\mathcal{J}_2} + \frac{\mathcal{L}_3^2}{2\mathcal{J}_3}, \tag{11.6}$$

où

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_1 &= \cos \alpha \cotg \beta p_\alpha + \sin \alpha p_\beta - \cos \alpha \operatorname{cosec} \beta p_\gamma, \\
 \mathcal{L}_2 &= -\sin \alpha \cotg \beta p_\alpha + \cos \alpha p_\beta + \sin \alpha \operatorname{cosec} \beta p_\gamma, \\
 \mathcal{L}_3 &= p_\alpha.
 \end{aligned}
 \tag{11.7}$$

Les composantes du vecteur de moment cinétique $\vec{\mathcal{L}}$ sur les axes fixes x_1, x_2, x_3 se déduisent de celles sur les axes intrinsèques par l'inverse de la relation (1.36):

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_i &= \sum_j a_{ij}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{L}_j \\
 &= \sum_j a_{ij}(-\gamma, -\beta, -\alpha) \mathcal{L}_j.
 \end{aligned}
 \tag{11.8}$$

En effectuant la multiplication matricielle, on trouve

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_1 &= \operatorname{cosec} \beta \cos \gamma p_\alpha - \sin \gamma p_\beta - \cotg \beta \cos \gamma p_\gamma, \\
 \mathcal{L}_2 &= \operatorname{cosec} \beta \sin \gamma p_\alpha + \cos \gamma p_\beta - \cotg \beta \sin \gamma p_\gamma, \\
 \mathcal{L}_3 &= p_\gamma.
 \end{aligned}
 \tag{11.9}$$

11.2. Hamiltonien quantique du rotateur

Le hamiltonien quantique du rotateur s'obtient à partir du

hamiltonien classique en remplaçant les moments conjugués $p_\alpha, p_\beta, p_\gamma$ par les opérateurs (en faisant $\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} p_\alpha &= -i \partial_\alpha, \\ p_\beta &= -i \partial_\beta, \\ p_\gamma &= -i \partial_\gamma. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Il est donné par

$$H = \frac{p_1^2}{2J_1} + \frac{p_2^2}{2J_2} + \frac{p_3^2}{2J_3}, \quad (11.11)$$

où

$$\begin{aligned} L_1 &= -i \left[\cos \alpha \cot \beta \partial_\alpha + \sin \alpha \partial_\beta - \cos \alpha \operatorname{cosec} \beta \partial_\gamma \right], \\ L_2 &= -i \left[-\sin \alpha \cot \beta \partial_\alpha + \cos \alpha \partial_\beta + \sin \alpha \operatorname{cosec} \beta \partial_\gamma \right], \\ L_3 &= -i \partial_\alpha. \end{aligned} \quad (11.12)$$

Notons qu'en effectuant la substitution (11.10) dans (11.9), les composantes du moment cinétique dans le trièdre fixe deviennent les opérateurs quantiques

$$\begin{aligned} L_1 &= -i \left[\operatorname{cosec} \beta \cos \gamma \partial_\alpha - \sin \gamma \partial_\beta - \cot \beta \cos \gamma \partial_\gamma \right], \\ L_2 &= -i \left[\operatorname{cosec} \beta \sin \gamma \partial_\alpha + \cos \gamma \partial_\beta - \cot \beta \sin \gamma \partial_\gamma \right], \\ L_3 &= -i \partial_\gamma. \end{aligned} \quad (11.13)$$

Le carré du moment cinétique de rotation s'obtient aisément soit à partir de (11.12), soit à partir de (11.13), sous la forme

$$\begin{aligned} \bar{L}^2 &= L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 \\ &= - \left\{ \frac{1}{\sin^2 \beta} \partial_\beta \sin \beta \partial_\beta + \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\partial_{\alpha\alpha}^2 - 2 \cos \beta \partial_{\alpha\gamma}^2 + \partial_{\gamma\gamma}^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Dans le but d'obtenir les valeurs propres et fonctions propres de H, nous allons étudier au préalable les propriétés des opérateurs (11.12), composantes du moment cinétique du rotateur dans le

trièdre en rotation.

11.3. Relations de commutation des composantes du moment cinétique

Les composantes du moment cinétique de rotation sur les axes fixes satisfont aux relations de commutation usuelles d'un moment cinétique

$$[L_i, L_j] = i L_k, \quad (11.15)$$

où $(i j k)$ représente une permutation circulaire de $(1 2 3)$. Le calcul explicite, utilisant les opérateurs différentiels (11.13), permet de s'en convaincre aisément.

A première vue, on s'attendrait à ce que les composantes du moment cinétique sur les axes intrinsèques satisfassent les mêmes relations de commutation. En fait, il n'en est rien. Une inspection des relations (11.12) et (11.13) montre qu'une permutation des variables α et $-\gamma$ changent les opérateurs L_1, L_2 et L_3 en $L_{\bar{1}}, L_{\bar{2}}$ et $-L_{\bar{3}}$ respectivement. Par conséquent cette permutation transforme la relation de commutation

$$[L_1, L_2] = i L_3 \quad (11.16)$$

en

$$[L_{\bar{1}}, L_{\bar{2}}] = -i L_{\bar{3}} \quad (11.17)$$

et d'une manière générale les relations de commutation (11.15) en

$$[L_{\bar{i}}, L_{\bar{j}}] = -i L_{\bar{k}}. \quad (11.18)$$

Les composantes du moment cinétique de rotation sur les axes du trièdre intrinsèque satisfont donc des relations de commutation qui diffèrent en signe par rapport aux relations de commutation usuelles des composantes d'un moment cinétique.

Le résultat assez paradoxal que nous venons d'obtenir a pour origine le fait que le trièdre intrinsèque, contrairement au trièdre

fixe, n'est pas un trièdre d'inertie. En mécanique classique, lorsqu'on travaille dans un trièdre qui n'est pas un trièdre d'inertie, divers effets curieux apparaissent (citons entre autres l'existence de forces centrifuges, de forces de Coriolis, etc.). Un de ces effets a trait aux parenthèses de Poisson des composantes du moment cinétique. Pour les composantes (11.9) dans le trièdre fixe,

$$\{L_i, L_j\} = \sum_{\nu=\alpha,\beta,\gamma} \left[\frac{\partial L_i}{\partial \nu} \frac{\partial L_j}{\partial p_\nu} - \frac{\partial L_i}{\partial p_\nu} \frac{\partial L_j}{\partial \nu} \right] = L_k, \quad (11.19)$$

tandis que pour les composantes (11.7) dans le trièdre en rotation

$$\{L_{\bar{i}}, L_{\bar{j}}\} = -L_{\bar{k}}. \quad (11.20)$$

Les relations (11.15) et (11.18) ne sont autres que l'analogie quantique de (11.19) et (11.20) lorsque l'on remplace $\{, \}$ par $\frac{1}{i} [,]$. En conclusion, il faut toujours avoir bien présent à l'esprit que les relations de commutation usuelles du moment cinétique ne sont valables que dans un trièdre d'inertie.

Lorsqu'on effectue une rotation du trièdre du laboratoire $x_1 x_2 x_3$, le vecteur \bar{L} ainsi que le trièdre intrinsèque $\bar{x}_1 \bar{x}_2 \bar{x}_3$ sont laissés invariants ; par conséquent les composantes de \bar{L} sur les axes intrinsèques se comportent comme des scalaires dans les rotations des axes $x_1 x_2 x_3$ et de ce fait commutent, en vertu de (3.12), avec les composantes de \bar{L} sur les axes fixes :

$$[L_i, L_{\bar{j}}] = 0 \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (11.21)$$

L'application des relations de commutation (11.15) et (11.18) montre que le carré du moment cinétique \bar{L}^2 , défini par (11.14), commute avec les composantes de \bar{L} sur les axes fixes et sur les axes intrinsèques :

$$[\bar{L}^2, L_i] = [\bar{L}^2, L_{\bar{i}}] = 0 \quad i = 1, 2, 3. \quad (11.22)$$

Il en résulte que les opérateurs \bar{L}^2 , L_3 et $L_{\bar{3}}$ constituent un ensemble

d'observables commutables et peuvent donc être diagonalisés simultanément. Nous allons montrer que les fonctions propres simultanées de ces opérateurs ne sont autres que les éléments des matrices de rotation $\mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)$.

11.4. Action du moment cinétique de rotation sur les matrices de rotation

Les composantes du moment cinétique de rotation étant des opérateurs différentiels agissant sur les variables α, β, γ , commençons par étudier l'effet des opérateurs $\partial_\alpha, \partial_\beta$ et ∂_γ sur les matrices de rotation. L'action de ∂_α et ∂_γ est triviale si l'on tient compte de la factorisation (5.9) des matrices de rotation :

$$\partial_\alpha \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \partial_\alpha e^{iK\alpha} d_{KM}^J(\beta) e^{iM\gamma} = iK \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma), \quad (11.23)$$

$$\partial_\gamma \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \partial_\gamma e^{iK\alpha} d_{KM}^J(\beta) e^{iM\gamma} = iM \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (11.24)$$

En vertu de (11.12) et (11.13), on en déduit immédiatement que

$$L_3 \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = M \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (11.25)$$

et

$$L_{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = K \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (11.26)$$

Plus généralement l'action d'un opérateur différentiel $\partial_\alpha, \partial_\beta$ ou ∂_γ sur une matrice de rotation se réduit à son effet sur l'opérateur de rotation $P_R(\alpha, \beta, \gamma)$, les bras et les kets entre lesquels ce dernier opérateur agit étant fonctions seulement des coordonnées dans le trièdre fixe. L'application de $\partial_\alpha, \partial_\beta$ et ∂_γ sur $P_R(\alpha, \beta, \gamma)$ donne

$$\partial_\gamma P_R(\alpha, \beta, \gamma) = \partial_\gamma e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3}$$

$$\begin{aligned}
&= e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3} (iJ_3) \\
&= i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} J_3, \quad (11.27a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\partial_\beta \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} &= e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} (iJ_2) e^{i\gamma J_3} \\
&= i e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3} e^{-i\gamma J_3} J_2 e^{i\gamma J_3} \\
&= i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \left[\mathbb{P}_{R(-\gamma, 0, 0)} J_2 \mathbb{P}_{R(-\gamma, 0, 0)}^+ \right] \\
&= i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \left[\sum_j (a(0, 0, \gamma))_{2j} J_j \right] \\
&= i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \left[-\sin \gamma J_1 + \cos \gamma J_2 \right], \quad (11.27b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\partial_\alpha \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} &= e^{i\alpha J_3} (iJ_3) e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3} \\
&= i e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3} e^{-i\gamma J_3} e^{-i\beta J_2} J_3 e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3} \\
&= i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \left[\mathbb{P}_{R(-\gamma, -\beta, 0)} J_3 \mathbb{P}_{R(-\gamma, -\beta, 0)}^+ \right] \\
&= i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \left[\sum_j (a(0, \beta, \gamma))_{3j} J_j \right] \\
&= i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \left[\sin \beta \cos \gamma J_1 + \sin \beta \sin \gamma J_2 + \cos \beta J_3 \right], \quad (11.27c)
\end{aligned}$$

en utilisant la loi de transformation (2.24) des opérateurs vectoriels et l'expression (1.37) de la matrice $a(\alpha, \beta, \gamma)$.

L'effet sur \mathbb{P}_R des composantes de $\mathcal{L}^{\mathbb{P}}$ sur les axes fixes résulte des relations (11.13) et (11.27). Pour \mathcal{L}_1 on trouve :

$$\mathcal{L}_1 \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} = \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \left\{ \operatorname{cosec} \beta \cos \gamma \left[\sin \beta \cos \gamma J_1 + \sin \beta \sin \gamma J_2 \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \omega \beta J_3 \Big] - \sin \gamma \left[-\sin \gamma J_1 + \cos \gamma J_2 \right] - \cot \gamma \beta \cos \gamma J_3 \Big\} \\
& = \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} J_1 \quad , \quad (11.28)
\end{aligned}$$

et un calcul similaire pour les autres composantes montre qu'on a d'une manière générale

$$\mathcal{L}_i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} = \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} J_i \quad i=1, 2, 3. \quad (11.29)$$

Par conséquent, l'action de \mathcal{L}_i sur les matrices de rotation est donnée par

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_i \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle JK | (\mathcal{L}_i \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)}) | JM \rangle \\
&= \langle JK | \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} J_i | JM \rangle \quad (11.30)
\end{aligned}$$

et, en vertu des relations (I 8.29), (I 8.32) et (I 8.33), on obtient

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_1 \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{1}{2} \left[(J+M)(J-M+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K, M-1}^J(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[(J-M)(J+M+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K, M+1}^J(\alpha, \beta, \gamma), \quad (11.31a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_2 \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{i}{2} \left[(J+M)(J-M+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K, M-1}^J(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\quad - \frac{i}{2} \left[(J-M)(J+M+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K, M+1}^J(\alpha, \beta, \gamma), \quad (11.31b)
\end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_3 \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = M \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (11.31c)$$

Un raisonnement analogue permet d'obtenir l'effet des opérateurs \mathcal{L}_i sur les matrices de rotation. On a d'abord

$$\mathcal{L}_\alpha \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} = i J_3 e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3}$$

$$\begin{aligned} &= i J_3 \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \quad , \quad (11.32a) \\ \partial_\beta \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} &= e^{i\alpha J_3} (i J_2) e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3} \end{aligned}$$

$$= i e^{i\alpha J_3} J_2 e^{-i\alpha J_3} e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3}$$

$$= i \left[\mathbb{P}_{R(\alpha, 0, 0)} J_2 \mathbb{P}_{R(\alpha, 0, 0)}^+ \right] \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)}$$

$$= i \left[\sum_j (a(0, 0, -\alpha))_{2j} J_j \right] \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)}$$

$$= i \left[\sin \alpha J_1 + \cos \alpha J_2 \right] \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \quad , \quad (11.32b)$$

$$\partial_\gamma \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} = e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} (i J_3) e^{i\gamma J_3}$$

$$= i e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} J_3 e^{-i\beta J_2} e^{-i\alpha J_3} e^{i\alpha J_3} e^{i\beta J_2} e^{i\gamma J_3}$$

$$= i \left[\mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, 0)} J_3 \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, 0)}^+ \right] \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)}$$

$$= i \left[\sum_j (a(0, -\beta, -\alpha))_{3j} J_j \right] \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)}$$

$$= i \left[-\cos \alpha \sin \beta J_1 + \sin \alpha \sin \beta J_2 + \cos \beta J_3 \right] \mathbb{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \cdot$$

(11.32c)

En combinant ces relations avec les relations (11.12), on obtient

$$\begin{aligned}
L_{\frac{1}{2}} P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} &= \left\{ \cos \alpha \cot \beta J_3 + \sin \alpha \left[\sin \alpha J_1 + \cos \alpha J_2 \right] \right. \\
&\quad \left. - \cos \alpha \cos \beta \left[-\cos \alpha \sin \beta J_1 + \sin \alpha \sin \beta J_2 + \cos \beta J_3 \right] \right\} P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \\
&= J_1 P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \quad , \tag{11.33}
\end{aligned}$$

et un calcul similaire pour les autres composantes montre qu'on a d'une manière générale

$$L_{\frac{i}{2}} P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} = J_i P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \quad i=1, 2, 3. \tag{11.34}$$

Par conséquent, l'action de $L_{\frac{i}{2}}$ sur les matrices de rotation est donnée par

$$\begin{aligned}
L_{\frac{i}{2}} \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle JK | (L_{\frac{i}{2}} P_{R(\alpha, \beta, \gamma)}) | JM \rangle \\
&= \langle JK | J_i P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} | JM \rangle. \tag{11.35}
\end{aligned}$$

En vertu des relations (I 8.29), (I 8.32) et (I 8.33) et de la propriété

$$\langle JK | J_i = \langle JK | J_i^+ = (J_i | JK \rangle^+ \quad , \tag{11.36}$$

on obtient :

$$\begin{aligned}
L_{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{1}{2} \left[(J+K)(J-K+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K-1, M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[(J-K)(J+K+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K+1, M}^J(\alpha, \beta, \gamma), \tag{11.37a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{\frac{2}{2}} \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) &= -\frac{i}{2} \left[(J+K)(J-K+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K-1, M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\quad + \frac{i}{2} \left[(J-K)(J+K+1) \right]^{\frac{1}{2}} \mathcal{D}_{K+1, M}^J(\alpha, \beta, \gamma), \tag{11.37b}
\end{aligned}$$

$$\mathcal{L}_3^J \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = K \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (11.37c)$$

La comparaison des relations (11.31) et (11.37) montre que les matrices représentant \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_1^- , \mathcal{L}_3 et \mathcal{L}_3^- sont les mêmes (quand on remplace M par K), tandis que celles représentant \mathcal{L}_2 et \mathcal{L}_2^- ont un signe différent. Ce résultat est consistant avec la différence de signe dans les relations de commutation des opérateurs \mathcal{L}_i^- par rapport à celles des opérateurs \mathcal{L}_i .

Finalement, l'action de $\bar{\mathcal{L}}^2$ sur les matrices de rotation s'obtient par application répétée de la relation (11.29) ou (11.34) :

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{L}}^2 \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle JK | (\bar{\mathcal{L}}^2 \mathcal{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)}) | JM \rangle \\ &= \langle JK | \mathcal{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} \bar{\mathcal{J}}^2 | JM \rangle \\ &= \langle JK | \bar{\mathcal{J}}^2 \mathcal{P}_{R(\alpha, \beta, \gamma)} | JM \rangle, \end{aligned} \quad (11.38)$$

d'où l'on déduit que

$$\bar{\mathcal{L}}^2 \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = J(J+1) \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma). \quad (11.39)$$

Les relations (11.39), (11.25) et (11.26) expriment que les fonctions $\mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ sont les fonctions propres simultanées de $\bar{\mathcal{L}}^2$, \mathcal{L}_3 et \mathcal{L}_3^- correspondant aux valeurs propres $J(J+1)$, M et K respectivement.

11.5. Equation différentielle à laquelle satisfont les fonctions

$$\underline{\mathcal{D}_{KM}^J(\beta)}$$

La relation (11.39), dans laquelle $\bar{\mathcal{L}}^2$ est l'opérateur différentiel (11.14), est une équation aux dérivées partielles pour les fonctions $\mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)$:

$$\left\{ \frac{1}{\sin \beta} \partial_{\beta} \sin \beta \partial_{\beta} + \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\partial_{\alpha\alpha}^2 - 2 \cos \beta \partial_{\alpha\gamma}^2 + \partial_{\gamma\gamma}^2 \right] + J(J+1) \right\} \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = 0. \quad (11.40)$$

On en déduit une équation différentielle pour les fonctions $d_{KM}^J(\beta)$:

$$\left\{ d_{\beta\beta}^2 + \cot \beta d_{\beta} - \left[K^2 - 2KM \cos \beta + M^2 \right] \operatorname{cosec}^2 \beta + J(J+1) \right\} d_{KM}^J(\beta) = 0. \quad (11.41)$$

La résolution de cette équation fournit une preuve a posteriori de la validité de la formule (5.11) pour les fonctions $d_{KM}^J(\beta)$, que Wigner a démontrée par un autre procédé.

Cherchons donc les fonctions $F(\beta)$ qui satisfont l'équation (11.41). Le changement de variable

$$t = - \operatorname{tg}^2 \frac{\beta}{2} \quad (11.42)$$

transforme l'équation en

$$\left\{ t d_{tt}^2 + d_t + \frac{(K+M)^2 t - (K-M)^2}{4t(1-t)} - \frac{J(J+1)}{(1-t)^2} \right\} F(t) = 0. \quad (11.43)$$

Cherchons une solution du type

$$F(t) = t^{\lambda} (1-t)^{\mu} f(t), \quad (11.44)$$

où λ et μ sont des constantes encore indéterminées. L'équation pour $f(t)$ est la suivante :

$$\left\{ t(1-t) d_{tt}^2 + \left[2\lambda + 1 - (2\lambda + 2\mu + 1)t \right] d_t + \frac{A + Bt + Ct^2}{t(1-t)} \right\} f(t) = 0, \quad (11.45)$$

où A , B et C sont les constantes

$$A = \lambda^2 - \frac{1}{4} (K-M)^2, \quad (11.46)$$

$$B = -2\lambda^2 - (2\lambda + 1)\mu + \frac{1}{4} (K-M)^2 + \frac{1}{4} (K+M)^2 - J(J+1), \quad (11.47)$$

$$C = (\lambda + \mu)^2 - \frac{1}{4} (K + M)^2. \quad (11.48)$$

L'équation (11.45) se réduit à celle de la fonction hypergéométrique ${}_2F_1(a, b, c, t)$,

$$\left\{ t(1-t) d_{tt}^2 + [c - (a+b+1)t] d_t - ab \right\} {}_2F_1(a, b, c, t) = 0, \quad (11.49)$$

à condition de choisir λ et μ de telle manière que

$$A = 0 \quad (11.50)$$

et
$$B + C = 0. \quad (11.51)$$

La condition (11.50) est satisfaite si

$$\lambda = \frac{1}{2} (K - M); \quad (11.52)$$

la condition (11.51) s'écrit

$$-\lambda^2 + \mu(\mu-1) + \frac{1}{4} (M-K)^2 - J(J+1) = \mu(\mu-1) - J(J+1) = 0 \quad (11.53)$$

et est satisfaite si

$$\mu = -J. \quad (11.54)$$

La solution de l'équation (11.43) est donc

$$F(t) = N t^{\frac{1}{2}(K-M)} (1-t)^{-J} {}_2F_1(K-J, -M-J, K-M+1, t) \quad (11.55)$$

et celle de l'équation (11.41) est

$$F(\beta) = N \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{K-M} \left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{2J+M-K} {}_2F_1\left(K-J, -M-J, K-M+1, -\cos^2 \frac{\beta}{2}\right), \quad (11.56)$$

où N est une constante de normalisation. Le développement en puissances de la fonction hypergéométrique

$${}_2F_1(a, b, c, t) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{t^n}{n!}, \quad (11.57)$$

où $\Gamma(m) = (m-1)!$ pour m entier > 0 , conduit à l'expression

$$F(\beta) = N (J-K)! (J+M)! \sum_n \frac{(-1)^n}{(J-K-n)! (J+M-n)! n! (K-M+n)!} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2J+M-K-2n} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2n+K-M}, \quad (11.58)$$

qui comparée à la relation (5.11) montre que

$$F(\beta) \propto d_{KM}^J(\beta). \quad (11.59)$$

Notons que la sommation dans (11.58) est finie, la fonction hypergéométrique se réduisant à un polynôme de degré égal à $J + p = \min(J - K, J + M)$ et proportionnel à un polynôme de Jacobi :

$$\begin{aligned} & {}_2F_1\left(K-J, -M-J, K-M+1, -\tan^2 \frac{\beta}{2}\right) \\ &= \frac{(J+p)! (K-M)!}{(J+K-M+p)!} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{-2J-2p} P_{J+p}^{(K-M, M-K-2p)}(\cos \beta). \end{aligned} \quad (11.60)$$

11.6. Niveaux d'énergie et fonctions propres du rotateur

Nous allons considérer successivement les cas où les trois moments principaux d'inertie sont égaux (rotateur sphérique), deux seulement des moments d'inertie sont égaux (rotateur symétrique) et les moments d'inertie sont différents (rotateur asymétrique).

Lorsque les trois moments d'inertie sont égaux, $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2 = \mathcal{J}_3 = \mathcal{J}$, le hamiltonien (11.11) du rotateur est égal à

$$H = \frac{\bar{L}^2}{2\mathcal{J}} \quad (11.61)$$

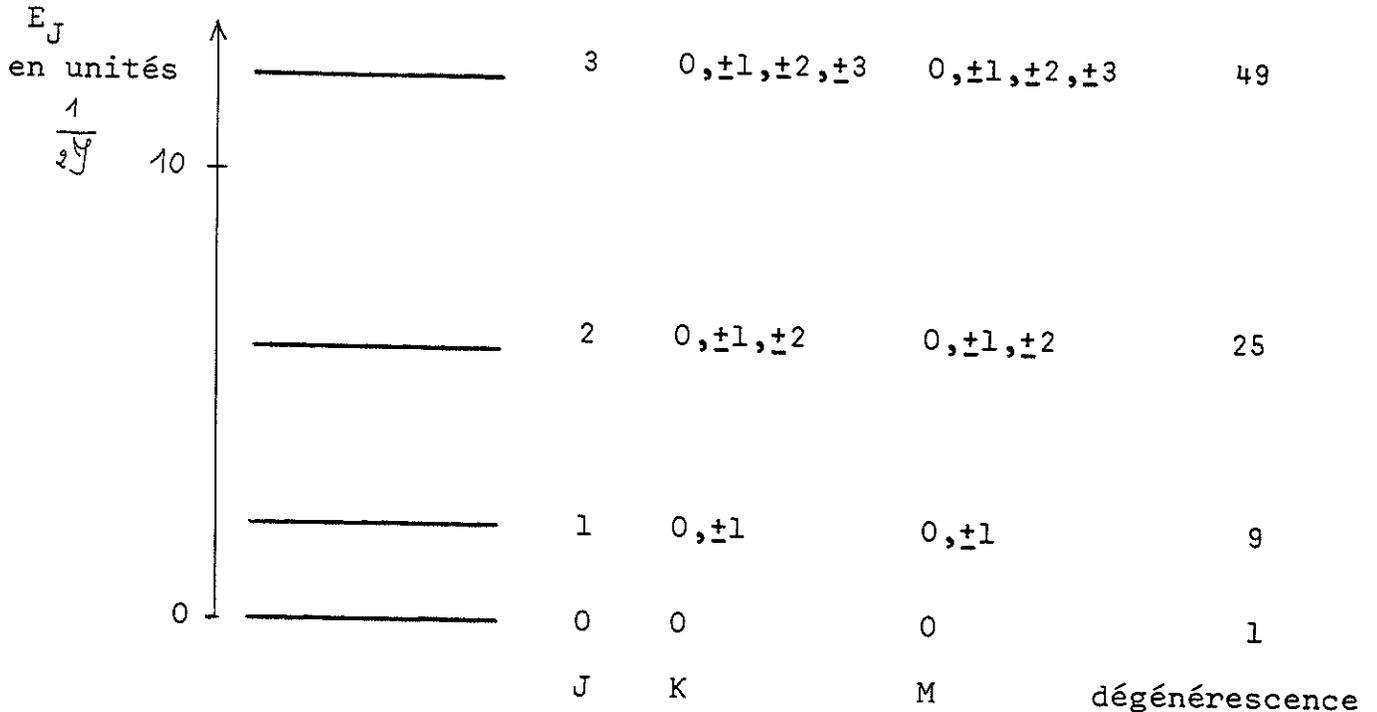
et ses fonctions propres se réduisent à celles de l'opérateur \bar{L}^2 . Les valeurs propres de H sont égales à

$$E_J = \frac{J(J+1)}{2\mathcal{J}}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (11.62)$$

A chaque valeur propre correspondent $(2J+1)^2$ vecteurs propres

$$|JMK\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma), \quad K, M = 0, \pm 1, \dots, \pm J. \quad (11.63)$$

Le facteur $\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}$ a été introduit pour normaliser les vecteurs $|JMK\rangle$ tenant compte de la propriété (10.12) des matrices de rotation.



Spectre du rotateur sphérique

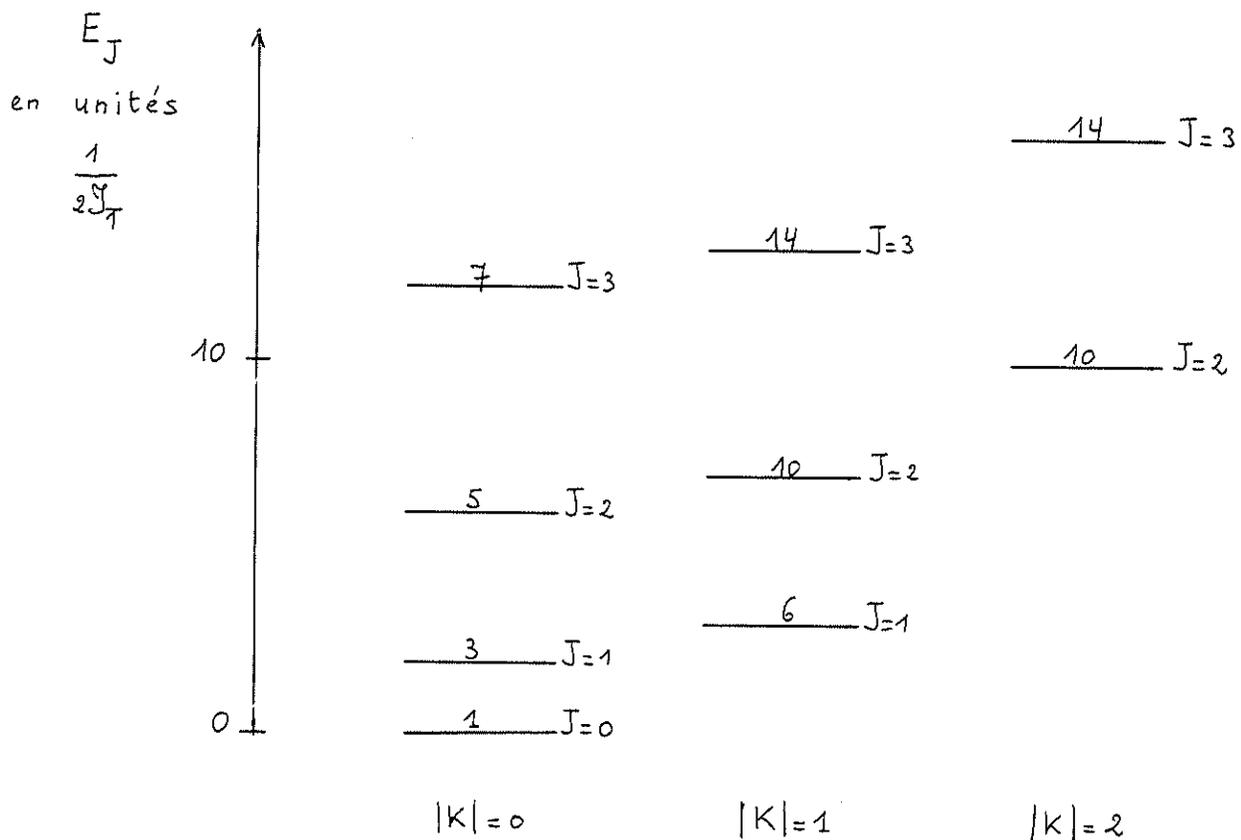
Lorsque deux seulement des moments d'inertie sont égaux, par exemple $I_1 = I_2 \neq I_3$, le hamiltonien (11.11) du rotateur devient

$$H = \frac{\bar{L}^2}{2I_1} + \left(\frac{1}{2I_3} - \frac{1}{2I_1} \right) L_3^2. \quad (11.64)$$

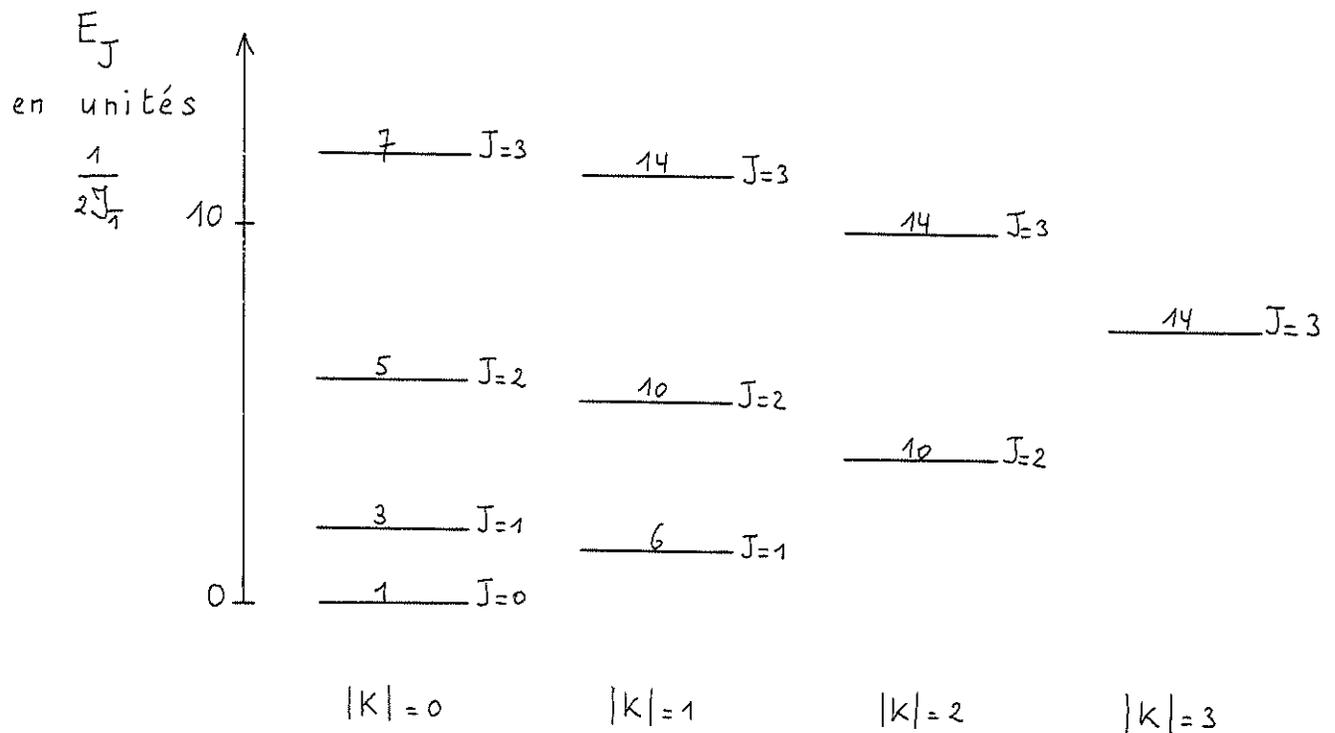
Il commute avec les opérateurs \bar{L}^2 , L_3 et L_3^2 et par conséquent, ses fonctions propres sont encore du type (11.63). Les valeurs propres de l'énergie sont

$$E_{J|K|} = \frac{J(J+1)}{2I_1} + \left(\frac{1}{2I_3} - \frac{1}{2I_1} \right) K^2, \quad \begin{array}{l} J = 0, 1, 2, \dots \\ |K| = 0, 1, 2, \dots, J. \end{array} \quad (11.65)$$

A chaque valeur de J correspondent $(J+1)$ niveaux d'énergie différente, associés aux différentes valeurs possibles de $|K|$. Les niveaux d'énergie ne dépendent pas de la valeur de M ni du signe de K . Ils sont donc entachés d'une dégénérescence égale à $2(2J+1)$ si $K \neq 0$ et à $(2J+1)$ si $K = 0$. Ils se groupent en bandes de rotation caractérisées par une valeur donnée de $|K|$ et des valeurs croissantes de J ($J = |K|, |K| + 1, \dots$). On distingue les rotateurs allongés pour lesquels $\mathcal{J}_3 < \mathcal{J}_1$ et les rotateurs aplatis pour lesquels $\mathcal{J}_3 > \mathcal{J}_1$.



Spectre du rotateur symétrique allongé ($\mathcal{J}_3 = \frac{1}{2} \mathcal{J}_1$)



Spectre du rotateur symétrique aplati ($J_3 = 2J_1$)

La dégénérescence double par rapport au signe de K , c'est-à-dire le signe de la composante du moment cinétique sur l'axe de symétrie du rotateur, est liée à l'invariance du hamiltonien (11.64) par rapport à une réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie. Désignons par P_V l'opérateur qui correspond à cette réflexion. Puisque deux applications successives de P_V correspondent à la transformation identique, les valeurs propres de P_V sont égales à ± 1 . Les fonctions d'onde (11.63) ne sont pas fonctions propres de P_V , mais il est facile de construire des combinaisons linéaires des fonctions (11.63) qui sont simultanément fonctions propres du hamiltonien et de l'opérateur P_V . Pour $K > 0$, ces combinaisons linéaires sont

$$|JMK+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|JMK\rangle + |JM-K\rangle] \quad (11.66a)$$

$$\text{et } |JMK-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|JMK\rangle - |JM-K\rangle]. \quad (11.66b)$$

Les vecteurs $|JMK+\rangle$ restent inchangés tandis que les vecteurs $|JMK-\rangle$ changent de signe dans une réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie. Pour $K = 0$, il y a un seul type de vecteur

$$|JM0+\rangle = |JM0\rangle. \quad (11.67)$$

Lorsque les trois moments d'inertie sont différents, le hamiltonien du rotateur commute avec les opérateurs \bar{L}^2 et L_3 , mais non avec L_3 . Ses états propres sont caractérisés par les nombres quantiques J et M et sont des combinaisons linéaires des vecteurs (11.63),

$$\psi_{JM} = \sum_K a_K |JMK\rangle. \quad (11.68)$$

En introduisant cette expression dans l'équation de Schrödinger

$$(H - E_J) \psi_{JM} = 0, \quad (11.69)$$

où H est le hamiltonien (11.11), on obtient le système de $2J + 1$ équations

$$\sum_{K'} [\langle JMK | H | JMK' \rangle - E_J \delta_{KK'}] a_{K'} = 0 \quad K=0, \pm 1, \dots, \pm J. \quad (11.70)$$

La condition de solubilité de ce système fournit une équation de degré $2J + 1$ en E_J . Les racines de l'équation donnent les niveaux d'énergie du rotateur asymétrique correspondant au moment cinétique J . En fait nous allons voir ci-dessous que le problème est plus simple que cela car la matrice de H dans les états de moment cinétique J, M se sépare en quatre sous-matrices qui peuvent être traitées séparément et par conséquent l'équation de degré $2J + 1$ en E_J se sépare en quatre équations indépendantes de degré inférieur.

Récrivons H sous la forme

$$H = a L_1^2 + b L_2^2 + c L_3^2, \quad (11.71)$$

$$\text{où } a = \frac{1}{2J_7}, \quad b = \frac{1}{2J_2}, \quad c = \frac{1}{2J_3}. \quad (11.72)$$

Les éléments de matrice de H dans les états (11.63) s'obtiennent par deux applications successives des relations (11.37). On trouve :

$$\langle JMK' | H | JMK \rangle = 0 \quad \text{si } K' \neq K, K \pm 2, \quad (11.73a)$$

$$\langle JMK | H | JMK \rangle = \frac{1}{2} \left\{ (a+b) [J(J+1) - K^2] + 2c K^2 \right\}, \quad (11.73b)$$

$$\begin{aligned} \langle JM K_{+2} | H | JMK \rangle &= \langle JMK | H | JM K_{+2} \rangle \\ &= \frac{1}{4} (a-b) \sqrt{(J-K)(J-K-1)(J+K+1)(J+K+2)}. \end{aligned} \quad (11.73c)$$

De la relation (11.73a), il résulte que l'opérateur H ne peut connecter que des états pour lesquels K diffère de deux unités. Par conséquent les états propres de H se séparent en deux classes indépendantes, correspondant aux combinaisons linéaires d'états $|J M K\rangle$ à K pair (classe E) ou à K impair (classe O) :

$$\psi_{JM}^E = \sum_{K \text{ pair}} a_K |JMK\rangle, \quad (11.74a)$$

$$\psi_{JM}^O = \sum_{K \text{ impair}} a_K |JMK\rangle. \quad (11.74b)$$

D'autre part, les relations (11.73b,c) montrent que

$$\langle JM -K | H | JM -K \rangle = \langle JMK | H | JMK \rangle \quad (11.75a)$$

$$\text{et } \langle JM -K-2 | H | JM -K \rangle = \langle JM -K | H | JM -K-2 \rangle$$

$$= \langle JMK_{+2} | H | JMK \rangle = \langle JMK | H | JMK_{+2} \rangle, \quad (11.75b)$$

d'où l'on déduit que

$$\langle JM K'_+ | H | JMK_- \rangle = \langle JMK_- | H | JM K'_+ \rangle = 0 \quad (11.76)$$

quels que soient K et $K' \geq 0$, les éléments de matrice de H étant pris entre les états (11.66). Par conséquent, chacune des classes E et O se sépare en deux sous-classes indépendantes, correspondant aux combinaisons linéaires $|JMK+\rangle$ ou $|JMK-\rangle$:

$$\psi_{JM}^{E+} = \sum_{K \text{ pair} \geq 0} a_K |JMK+\rangle, \quad (11.77a)$$

$$\psi_{JM}^{E-} = \sum_{K \text{ pair} > 0} a_K |JMK-\rangle, \quad (11.77b)$$

$$\psi_{JM}^{O+} = \sum_{K \text{ impair} > 0} a_K |JMK+\rangle, \quad (11.77c)$$

$$\psi_{JM}^{O-} = \sum_{K \text{ impair} > 0} a_K |JMK-\rangle. \quad (11.77d)$$

Considérons les premières valeurs de J . Pour $J = 0$, il y a un seul état

$$\psi_{00}^{E+} = |000+\rangle = |000\rangle, \quad (11.78)$$

$$\text{d'énergie } E_0 = 0. \quad (11.79)$$

Pour $J = 1$, il y a trois états

$$\psi_{1M}^{E+} = |1M0+\rangle = |1M0\rangle, \quad (11.80a)$$

$$\psi_{1M}^{O+} = |1M1+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1M1\rangle + |1M-1\rangle], \quad (11.80b)$$

$$\psi_{1M}^{O-} = |1M1-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1M1\rangle - |1M-1\rangle], \quad (11.80c)$$

qui, appartenant à des classes distinctes, ne se mélangent pas. Leur énergie est donc simplement la valeur moyenne de H :

$$E_{1E+} = \langle 1M0 | H | 1M0 \rangle = a + b, \quad (11.81a)$$

$$E_{1O+} = \langle 1M1 | H | 1M1 \rangle + \langle 1M1 | H | 1M-1 \rangle = a + c, \quad (11.81b)$$

$$E_{10-} = \langle 1M_1 | H | 1M_1 \rangle - \langle 1M_1 | H | 1M_{-1} \rangle = b + c. \quad (11.81c)$$

Pour $J = 2$, il y a cinq états

$$\begin{aligned} \psi_{2M}^{E+(i)} &= a_0^{(i)} |2M_0+\rangle + a_2^{(i)} |2M_2+\rangle \\ &= a_0^{(i)} |2M_0\rangle + a_2^{(i)} \frac{1}{\sqrt{2}} [|2M_2\rangle + |2M_{-2}\rangle] \quad i=1,2, \end{aligned} \quad (11.82a)$$

$$\psi_{2M}^{E-} = |2M_2-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2M_2\rangle - |2M_{-2}\rangle], \quad (11.82b)$$

$$\psi_{2M}^{0+} = |2M_1+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2M_1\rangle + |2M_{-1}\rangle], \quad (11.82c)$$

$$\psi_{2M}^{0-} = |2M_1-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2M_1\rangle - |2M_{-1}\rangle]. \quad (11.82d)$$

Les trois derniers, appartenant à des classes distinctes, correspondent aux énergies

$$E_{2E-} = \langle 2M_2 | H | 2M_2 \rangle = a + b + 4c, \quad (11.83a)$$

$$E_{20+} = \langle 2M_1 | H | 2M_1 \rangle + \langle 2M_1 | H | 2M_{-1} \rangle = 4a + b + c, \quad (11.83b)$$

$$E_{20-} = \langle 2M_1 | H | 2M_1 \rangle - \langle 2M_1 | H | 2M_{-1} \rangle = a + 4b + c. \quad (11.83c)$$

Pour trouver les énergies des deux premiers états, il faut résoudre le système d'équations

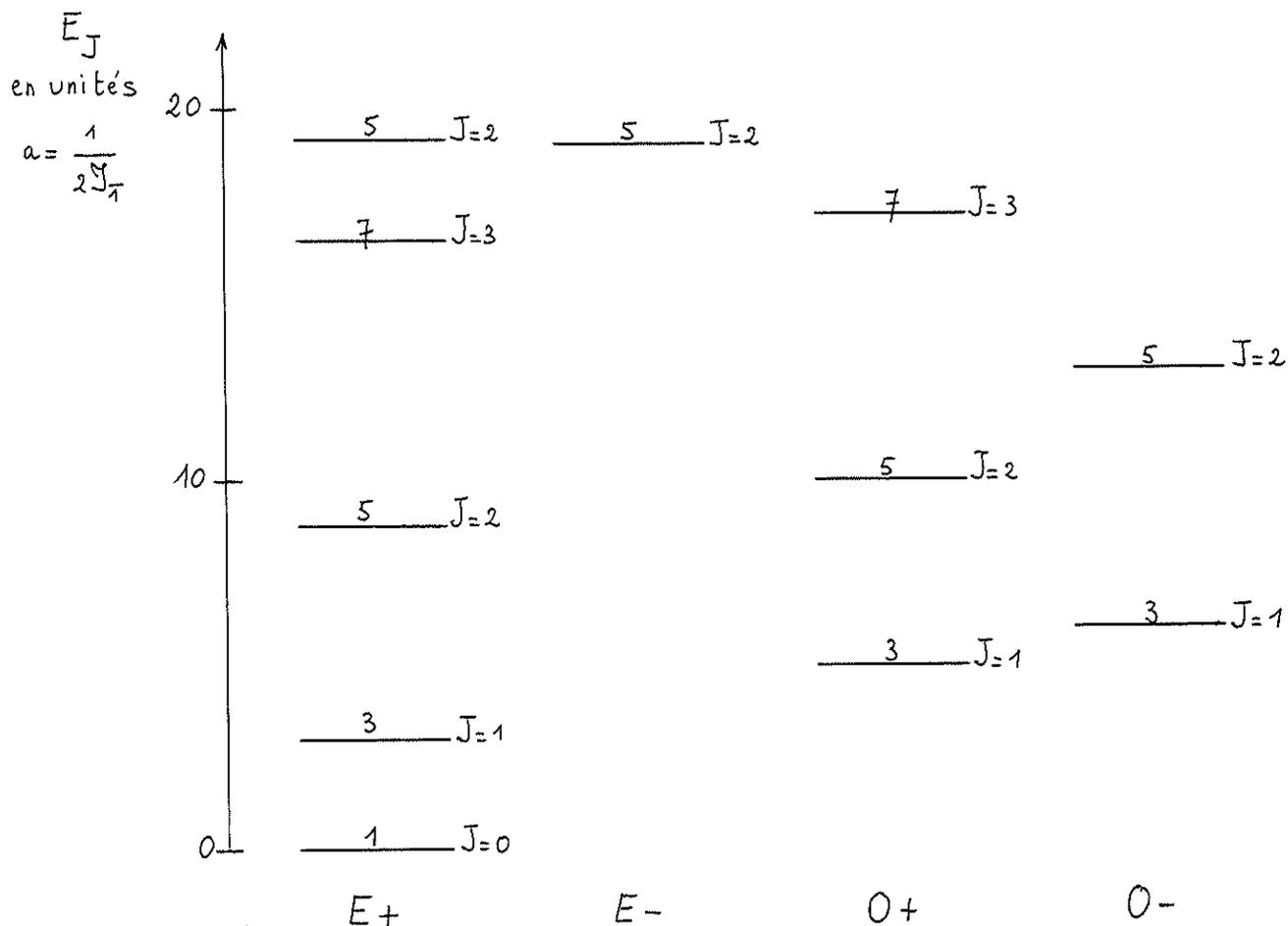
$$\left[\langle 2M_0 | H | 2M_0 \rangle - E \right] a_0 + \sqrt{2} \langle 2M_0 | H | 2M_2 \rangle a_2 = 0, \quad (11.84)$$

$$\sqrt{2} \langle 2M_0 | H | 2M_2 \rangle a_0 + \left[\langle 2M_2 | H | 2M_2 \rangle - E \right] a_2 = 0,$$

qui fournit une équation du second degré en E . Sa résolution conduit au résultat

$$E_{2E+}^{(i)} = 2(a+b+c) \pm 2\sqrt{(a+b+c)^2 - 3(ab+ac+bc)} \quad i=1,2. \quad (11.85)$$

Le spectre obtenu pour $c = 2b = 4a$ est représenté dans la figure ci-dessous.



Spectre du rotateur asymétrique $(J_3 = \frac{1}{2} J_2 = \frac{1}{4} J_1)$

La théorie quantique du rotateur trouve une application directe dans les spectres de rotation des molécules et des noyaux.

V OPERATEURS TENSORIELS IRREDUCTIBLES

1. Définition des opérateurs tensoriels irréductibles

Lorsqu'on étudie les changements (linéaires) de système de coordonnées, on est amené à la notion de tenseur. Le type le plus familier de tenseur est le tenseur cartésien. Sous l'effet d'une transformation linéaire quelconque

$$x' = a x, \quad (1.1)$$

les composantes $T_{i_1 i_2 \dots i_n}$ d'un tenseur cartésien de rang n (nous ne faisons pas de différence entre tenseurs covariants et tenseurs contravariants) se transforment en *

$$T'_{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{j_1 j_2 \dots j_n} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \dots a_{i_n j_n} T_{j_1 j_2 \dots j_n}. \quad (1.2)$$

Dans l'étude des rotations, on se restreint aux transformations linéaires orthogonales. Considérons par exemple le tenseur de rang 2 obtenu en prenant les neuf produits des composantes de deux vecteurs \bar{x} et \bar{y} . Les composantes de ce tenseur sont donc

$$T_{ij} = x_i y_j \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (1.3)$$

Il est bien connu que sous l'effet des transformations linéaires générales, le tenseur se sépare en un tenseur symétrique

$$S_{ij} = \frac{1}{2} (x_i y_j + x_j y_i) \quad (1.4)$$

et un tenseur antisymétrique

$$A_{ij} = \frac{1}{2} (x_i y_j - x_j y_i), \quad (1.5)$$

* Ceci est la définition usuelle d'un tenseur. Pour être en accord avec la loi de transformation (IV 2.4) des fonctions d'onde, il faut remplacer dans (1.2) toutes les matrices a par des matrices a^{-1} . C'est ce que nous ferons dans la suite.

qui se transforment séparément. Lorsqu'on se restreint aux transformations orthogonales, le produit scalaire

$$S = \bar{x} \cdot \bar{y} = \sum_i S_{ii} \quad (1.6)$$

est invariant. Le tenseur symétrique est dit réductible : il se sépare en un scalaire S et un tenseur symétrique de trace nulle

$$S'_{ij} = \frac{1}{2} \left(x_i y_j + x_j y_i - \frac{2}{3} \bar{x} \cdot \bar{y} \delta_{ij} \right), \quad (1.7)$$

qui se transforment séparément. Ces derniers ont comme propriété qu'il est impossible de trouver des combinaisons linéaires de leurs composantes qui se transforment entre elles : on dit qu'ils sont irréductibles. La décomposition du tenseur T_{ij} en composantes irréductibles est donc

$$T_{ij} = \frac{1}{3} S \delta_{ij} + S'_{ij} + A_{ij}. \quad (1.8)$$

De cette manière, on peut en principe construire à partir de vecteurs des tenseurs irréductibles de n'importe quel rang. Il suffit de soustraire toutes les quantités qui restent invariantes dans les transformations orthogonales.

Cette représentation des tenseurs irréductibles n'est cependant pas très commode car leurs propriétés de transformation ne s'écrivent pas de manière simple. Par exemple, x_1 , x_2 et x_3 sont les composantes d'un tenseur irréductible de rang 1, mais il est plus commode de considérer le tenseur de composantes x_{+1} , x_0 et x_{-1} données par (IV 6.5a) et proportionnelles à $r Y_{1m}(\theta, \varphi)$ $m = +1, 0, -1$, car il se transforme au moyen de la matrice \mathcal{D}^1 . Pour cette raison il est plus utile d'étudier les tenseurs irréductibles dans la représentation des coordonnées sphériques, plutôt que sous la forme cartésienne. Les tenseurs exprimés de cette manière sont appelés tenseurs sphériques. Ils ont pour propriété de se transformer par rotation de la même manière que les fonctions $r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Le concept de tenseur sphérique est étendu à celui d'opérateur tensoriel irréductible.

Par définition, un opérateur tensoriel irréductible de rang k

est un ensemble de $2k+1$ opérateurs T_q^k ($q = -k, -k+1, \dots, k$) qui se transforment par rotation de la même manière que les états $|k q\rangle$, c'est-à-dire tels que

$$T_q'^k = P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} T_q^k P_{R(\alpha, \beta, \gamma)}^+ = \sum_{q'} T_{q'}^k D_{q'q}^k(\alpha, \beta, \gamma). \quad (1.9)$$

Comme conséquence de la définition, si T_q^k se transforme en $T_q'^k$ par la rotation R_1 et que $T_q'^k$ se transforme en $T_q''^k$ par la rotation R_2 , alors T_q^k se transforme en $T_q''^k$ par la rotation $R_2 R_1$ (cf. IV 2.14).

En particulier toute observable invariante par rotation est un opérateur tensoriel de rang nul

$$S = T_0^0. \quad (1.10)$$

En effet, en tenant compte de ce que $D_{00}^0(\alpha, \beta, \gamma) = 1$, la relation (1.9) devient pour $k = q = 0$

$$T_0'^0 = P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} T_0^0 P_{R(\alpha, \beta, \gamma)}^+ = T_0^0, \quad (1.11)$$

ce qui coïncide avec la relation (IV 2.20) qui sert de définition aux opérateurs invariants par rotation.

D'autre part, tout opérateur vectoriel est un opérateur tensoriel irréductible de rang 1

$$V_q = T_q^1 \quad q = -1, 0, +1. \quad (1.12)$$

Montrons que la loi de transformation (IV 2.24) des composantes cartésiennes d'un opérateur vectoriel

$$V_i' = P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} V_i P_{R(\alpha, \beta, \gamma)}^+ = \sum_j a_{ij}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) V_j \quad i=1,2,3, \quad (1.13)$$

induit la loi de transformation

$$V_q' = P_{R(\alpha, \beta, \gamma)} V_q P_{R(\alpha, \beta, \gamma)}^+ = \sum_{q'} D_{q'q}^1(\alpha, \beta, \gamma) V_{q'} \quad q = +1, 0, -1, \quad (1.14)$$

pour ses composantes sphériques. En vertu de la relation (IV 6.11) et de son inverse, on a

$$V'_q = \sum_{q'} \left(u a^{-1(\alpha, \beta, \gamma)} u^+ \right)_{qq'} V_{q'} \quad (1.15)$$

où u est la matrice (IV 6.12) qui transforme les composantes cartésiennes d'un vecteur en ses composantes sphériques. Par conséquent

$$\begin{aligned} V'_q &= \sum_{q'} \left[\mathcal{D}^{1* -1}(\alpha, \beta, \gamma) \right]_{qq'} V_{q'} \\ &= \sum_{q'} \tilde{\mathcal{D}}^1_{qq'}(\alpha, \beta, \gamma) V_{q'} \quad (1.16) \end{aligned}$$

en utilisant la relation (IV 6.18) et la propriété d'unitarité de la matrice \mathcal{D}^1 . La relation (1.16) coïncide avec (1.14).

2. Addition, multiplication et contraction d'opérateurs tensoriels irréductibles

L'algèbre des tenseurs sphériques présente certaines analogies avec celle des tenseurs cartésiens. Rappelons que pour des tenseurs cartésiens, la somme de deux tenseurs de rang donné est un tenseur de même rang. Par exemple, pour des tenseurs de rang 3

$$T_{ijk} + U_{ijk} = V_{ijk} \quad (2.1)$$

Le produit de deux tenseurs est un tenseur dont le rang est la somme des rangs des facteurs. Par exemple, le produit de deux tenseurs de rang 3 est un tenseur de rang 6 :

$$W_{ijklmn} = T_{ijk} U_{lmn} \quad (2.2)$$

Enfin, le rang d'un tenseur peut être réduit d'un nombre pair par le procédé de contraction qui consiste à évaluer des couples d'indices et à sommer sur les indices répétés. Par exemple, un tenseur de rang 3 peut être contracté en un tenseur de rang 1, dont les composantes sont

$$\sum_j T_{ijj} \quad \text{ou} \quad \sum_j T_{jij} \quad \text{ou} \quad \sum_j T_{jji} \quad (2.3)$$

Etudions maintenant ce que deviennent ces opérations pour les

tenseurs sphériques. Soient $T_{q_1}^{k_1}$ (1) et $T_{q_2}^{k_2}$ (2) deux opérateurs tensoriels irréductibles de rang k_1 et k_2 respectivement. Les symboles 1 et 2 désignent toutes les variables dont dépendent les tenseurs $*$. Pour des harmoniques sphériques par exemple, ils représentent les coordonnées angulaires de deux points sur la sphère unité, θ_1, φ_1 et θ_2, φ_2 . L'addition des tenseurs sphériques est la même que pour les tenseurs cartésiens: la somme de deux tenseurs de rang k , T_q^k (1) et T_q^k (2) est un autre tenseur de rang k , T_q^k (1) + T_q^k (2). Ceci est une conséquence directe du caractère linéaire de la transformation (1.9).

La multiplication et la contraction, cependant, sont un peu différentes pour les tenseurs sphériques. La règle de multiplication est la suivante : à partir de deux opérateurs tensoriels irréductibles de rang k_1 et k_2 , on peut construire un opérateur tensoriel irréductible de rang k pourvu que les inégalités triangulaires $\delta(k_1 k_2 k)$ soient satisfaites et que les nombres quantiques magnétiques s'ajoutent algébriquement. Elle s'exprime par la relation

$$T_q^k(1,2) = \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle T_{q_1}^{k_1}(1) T_{q - q_1}^{k_2}(2). \quad (2.4)$$

En multipliant des tenseurs sphériques, les rangs s'additionnent donc vectoriellement plutôt qu'algébriquement, comme ils le font pour les tenseurs cartésiens. On utilise souvent pour le produit tensoriel (2.4) la notation abrégée

$$T_q^k(1,2) = \left[T_{q_1}^{k_1}(1) \times T_{q - q_1}^{k_2}(2) \right]_q^k. \quad (2.5)$$

Démontrons maintenant que l'opérateur défini par (2.4) est effectivement la composante q d'un opérateur tensoriel irréductible de rang k si $T_{q_1}^{k_1}$ et $T_{q_2}^{k_2}$ sont les composantes d'opérateurs tensoriels irréductibles de rang k_1 et k_2 respectivement. Il faut donc montrer que l'opérateur défini par (2.4) satisfait à la relation (1.9).

* Les variables 1 et 2 peuvent être identiques.

La rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ du système de coordonnées transforme la relation (2.4) en

$$P_R T_q^k (1,2) P_R^+ = \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle \left(P_R T_{q_1}^{k_1} (1) P_R^+ \right) \left(P_R T_{q_2}^{k_2} (2) P_R^+ \right) \quad (2.6)$$

ou, en appliquant la relation (1.9) au membre de droite,

$$P_R T_q^k (1,2) P_R^+ = \sum_{q'_1 q'_2} T_{q'_1}^{k_1} (1) T_{q'_2}^{k_2} (2) \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle \mathcal{D}_{q'_1 q_1}^{k_1} \mathcal{D}_{q'_2, q - q_1}^{k_2} \quad (2.7)$$

Remplaçons les deux fonctions \mathcal{D} par la série de Clebsch-Gordan (IV 8.5). On obtient :

$$\begin{aligned} & P_R T_q^k (1,2) P_R^+ \\ &= \sum_{q'_1 q'_2} T_{q'_1}^{k_1} (1) T_{q'_2}^{k_2} (2) \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle \\ & \quad \times \sum_{k'} \langle k_1 q'_1 k_2 q'_2 | k' q'_1 + q'_2 \rangle \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k' q \rangle \mathcal{D}_{q'_1 + q'_2, q}^{k'} \\ &= \sum_{q'_1 q'_2} T_{q'_1}^{k_1} (1) T_{q'_2}^{k_2} (2) \sum_{k'} \langle k_1 q'_1 k_2 q'_2 | k' q'_1 + q'_2 \rangle \mathcal{D}_{q'_1 + q'_2, q}^{k'} \\ & \quad \times \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k' q \rangle. \end{aligned} \quad (2.8)$$

La somme sur q_1 donne $\delta_{kk'}$, en vertu de la propriété d'orthogonalité (II 2.8) des coefficients de Clebsch-Gordan. Par conséquent

$$P_R T_q^k (1,2) P_R^+ = \sum_{q'_1 q'_2} \mathcal{D}_{q'_1 + q'_2, q}^k \langle k_1 q'_1 k_2 q'_2 | k q'_1 + q'_2 \rangle T_{q'_1}^{k_1} (1) T_{q'_2}^{k_2} (2). \quad (2.9)$$

En posant $q' = q'_1 + q'_2$, on élimine q'_2 de telle sorte que

$$\begin{aligned}
P_R T_q^k (1,2) P_R^+ &= \sum_{q'} \mathcal{D}_{q'q}^k \sum_{q'_1} \langle k_1 q'_1 k_2 q - q'_1 | k q \rangle T_{q'_1}^{k_1} (1) T_{q - q'_1}^{k_2} (2) \\
&= \sum_{q'} \mathcal{D}_{q'q}^k T_{q'}^k (1,2)
\end{aligned} \tag{2.10}$$

en utilisant la définition (2.4). L'expression (2.4) satisfait donc la relation de définition (1.9) d'un opérateur tensoriel irréductible de rang k , ce qui termine la démonstration.

Comme exemple de produit tensoriel, considérons le cas où les variables 1 et 2 sont les coordonnées angulaires d'un même point sur la sphère unité et les opérateurs tensoriels irréductibles sont des harmoniques sphériques. La relation (2.4) s'écrit alors

$$T_q^k (\theta, \varphi) = \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle Y_{k_1 q_1} (\theta, \varphi) Y_{k_2, q - q_1} (\theta, \varphi). \tag{2.11}$$

La forme explicite de l'opérateur produit $T_q^k (\theta, \varphi)$ est facile à déterminer. C'est en effet une fonction définie sur la sphère unité qui possède les propriétés d'un tenseur de rang k . Or les harmoniques sphériques constituent un système complet de fonctions définies sur la sphère unité et possèdent un caractère tensoriel bien défini. Dès lors $T_q^k (\theta, \varphi)$ doit être proportionnel à $Y_{kq} (\theta, \varphi)$, la constante de proportionnalité étant indépendante de q :

$$T_q^k (\theta, \varphi) = C(k_1, k_2, k) Y_{kq} (\theta, \varphi). \tag{2.12}$$

On obtient la valeur de la constante de proportionnalité en multipliant la relation (2.11) par $Y_{kq}^* (\theta, \varphi)$, en intégrant par rapport à θ et φ et en tenant compte des relations (I 3.48) et (IV 10.19) :

$$\begin{aligned}
C(k_1, k_2, k) &= \left[\frac{(2k_1+1)(2k_2+1)}{4\pi(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle k_1 0 k_2 0 | k 0 \rangle \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle^2 \\
&= \left[\frac{(2k_1+1)(2k_2+1)}{4\pi(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle k_1 0 k_2 0 | k 0 \rangle.
\end{aligned} \tag{2.13}$$

On a donc établi que

$$\begin{aligned} \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_2 q - q_1 | k q \rangle Y_{k_1 q_1}(\theta, \varphi) Y_{k_2 q - q_1}(\theta, \varphi) \\ = \left[\frac{(2k_1+1)(2k_2+1)}{4\pi(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle k_1 0 k_2 0 | k 0 \rangle Y_{k q}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (2.14)$$

L'inverse de la relation (2.4) permet de développer le produit ordinaire d'opérateurs tensoriels irréductibles en une somme d'opérateurs tensoriels irréductibles :

$$\begin{aligned} T_{q_1}^{k_1(1)} T_{q_2}^{k_2(2)} &= \sum_k \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q_1 + q_2 \rangle T_{q_1 + q_2}^k(1, 2) \\ &= \sum_q \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q_1 + q_2 \rangle \left[T_{q_1}^{k_1(1)} \times T_{q_2}^{k_2(2)} \right]_{q_1 + q_2}^k. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Par exemple, pour un produit d'harmoniques sphériques calculées au même point, on a :

$$\begin{aligned} Y_{k_1 q_1}(\theta, \varphi) Y_{k_2 q_2}(\theta, \varphi) &= \sum_k \left[\frac{(2k_1+1)(2k_2+1)}{4\pi(2k+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle k_1 0 k_2 0 | k 0 \rangle \\ &\quad \times \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q_1 + q_2 \rangle Y_{k, q_1 + q_2}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Dans le produit tensoriel (2.4), le rang du tenseur résultant peut varier par pas de 1 entre les limites $k = k_1 - k_2$ et $k = k_1 + k_2$. Si $k_1 = k_2$, il est possible de construire un invariant, c'est-à-dire un tenseur de rang nul :

$$\begin{aligned} T_0^{(1,2)} &= \sum_{q_1} \langle k_1 q_1 k_1 - q_1 | 0 0 \rangle T_{q_1}^{k_1(1)} T_{-q_1}^{k_1(2)} \\ &= \sum_{q_1} \frac{(-1)^{k_1 - q_1}}{\sqrt{2k_1+1}} T_{q_1}^{k_1(1)} T_{-q_1}^{k_1(2)}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

en tenant compte de la valeur explicite du coefficient de Clebsch-Gordan. Dans (2.17), le facteur $(-1)^{k_1} (2k_1+1)^{-\frac{1}{2}}$ peut être sorti de la sommation et absorbé dans $T_0^0(1, 2)$. On obtient alors un invariant proportionnel à (2.17), qui est par définition le produit scalaire $*$ des tenseurs $T^{k_1}(1)$ et $T^{k_1}(2)$:

$$T^{k_1}_{(1)} \cdot T^{k_1}_{(2)} = \sum_{q_1} (-1)^{q_1} T^{k_1}_{q_1}(1) T^{k_1}_{-q_1}(2). \quad (2.18)$$

Cet invariant a été obtenu en contractant deux tenseurs de même rang d'après la loi de multiplication (2.4). Pour $k_1 = 1$, le produit scalaire de tenseurs se réduit au produit scalaire ordinaire de vecteurs.

Un exemple d'application du processus de contraction (2.18) est fourni par le théorème d'addition des harmoniques sphériques (IV 9.9). En effet, en tenant compte de la propriété (I 3. 49) des harmoniques sphériques, ce théorème se réécrit

$$\begin{aligned} \sum_m Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) &= \sum_m (-1)^m Y_{l-m}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \\ &= \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_{12}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Il exprime le fait que le produit scalaire des deux opérateurs tensoriels irréductibles de rang l , $Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$ et $Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$, est un invariant dont la valeur est égale à $\frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_{12})$, où θ_{12} représente l'angle que font entre elles les directions d'angles polaires (θ_1, φ_1) et (θ_2, φ_2) .

* On n'utilise la notion de produit scalaire que pour des opérateurs tensoriels de rang entier, pour lesquels la phase $(-1)^{q_1}$ est réelle. Pour les opérateurs de rang demi-entier, il est plus commode de continuer à travailler avec le produit tensoriel de rang nul, dans lequel la phase $(-1)^{k_1 - q_1}$ est réelle.

3. Définition de Racah des opérateurs tensoriels irréductibles

Dans le paragraphe 1, nous avons défini les opérateurs tensoriels irréductibles par leurs propriétés de transformation par rotation. Racah a donné une autre définition au moyen des relations de commutation des composantes tensorielles avec les opérateurs de moment cinétique : l'ensemble des $2k+1$ opérateurs T_q^k ($q = -k, -k+1, \dots, k$) constitue un opérateur tensoriel irréductible si les relations de commutation

$$[J_{\pm}, T_q^k] = [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{\frac{1}{2}} T_{q \pm 1}^k, \quad (3.1a)$$

$$[J_0, T_q^k] = q T_q^k \quad (3.1b)$$

sont satisfaites. Nous allons montrer maintenant que cette définition est équivalente à celle contenue dans la relation (1.9).

Récrivons la relation (1.9) pour une rotation infinitésimale d'angle $d\Phi$ autour de \bar{n} :

$$e^{id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}} T_q^k e^{-id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}} = \sum_{q'} T_{q'}^k \langle kq' | e^{id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}} | kq \rangle, \quad (3.2)$$

ou en se limitant aux termes du premier ordre en $d\Phi$

$$(1 + id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}) T_q^k (1 - id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}) = \sum_{q'} T_{q'}^k \langle kq' | (1 + id\Phi \bar{n} \cdot \bar{J}) | kq \rangle. \quad (3.3)$$

Il en résulte que

$$[\bar{n} \cdot \bar{J}, T_q^k] = \sum_{q'} T_{q'}^k \langle kq' | \bar{n} \cdot \bar{J} | kq \rangle. \quad (3.4)$$

Prenons successivement $\bar{n} = \bar{e}_1, \bar{e}_2$ et \bar{e}_3 et utilisons la valeur explicite des éléments de matrice de $\bar{n} \cdot \bar{J}$, contenue dans les relations (I 8.32), (I 8.33) et (I 8.29). On trouve :

$$[J_1, T_q^k] = \frac{1}{2} [(k-q)(k+q+1)]^{\frac{1}{2}} T_{q+1}^k + \frac{1}{2} [(k+q)(k-q+1)]^{\frac{1}{2}} T_{q-1}^k, \quad (3.5a)$$

$$[J_2, T_q^k] = -\frac{i}{2} [(k-q)(k+q+1)]^{\frac{1}{2}} T_{q+1}^k + \frac{i}{2} [(k+q)(k-q+1)]^{\frac{1}{2}} T_{q-1}^k, \quad (3.5b)$$

$$[J_3, T_q^k] = q T_q^k. \quad (3.5c)$$

En se servant des relations (3.5a) et (3.5b), on trouve pour les combinaisons $J_1 \pm i J_2$ le résultat contenu dans la relation (3.1a). On a donc montré que la définition des opérateurs tensoriels irréductibles par leurs propriétés de transformation par rotation implique les relations de commutation avec les opérateurs de moment cinétique données dans (3.1). La propriété inverse suivant laquelle les relations de commutation (3.1) imposent les propriétés de transformation (1.9) est liée au fait que les relations de commutation (3.1) expriment la validité des propriétés de transformation (1.9) pour des rotations infinitésimales et à la possibilité d'engendrer toute rotation finie au moyen d'une succession de rotations infinitésimales.

Un exemple de relations de commutation (3.1) est fourni par les opérateurs de moment cinétique total eux-mêmes. Dans la base sphérique, les trois composantes J_q ($q = +1, 0, -1$) du moment cinétique sont

$$\begin{aligned} J_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (J_1 + i J_2) = -\frac{1}{\sqrt{2}} J_+, \\ J_0 &= J_3, \\ J_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (J_1 - i J_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} J_-. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Les relations de commutation (I 8.1) se récrivent sous la forme

$$\begin{aligned} [J_+, J_{+1}] &= 0, & [J_0, J_{+1}] &= J_{+1}, & [J_-, J_{+1}] &= \sqrt{2} J_0, \\ [J_+, J_0] &= \sqrt{2} J_{+1}, & [J_0, J_0] &= 0, & [J_-, J_0] &= \sqrt{2} J_{-1}, \\ [J_+, J_{-1}] &= \sqrt{2} J_0, & [J_0, J_{-1}] &= -J_{-1}, & [J_-, J_{-1}] &= 0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Ce sont les relations de commutation (3.1) pour un opérateur tensoriel irréductible de rang 1. Lorsqu'on contracte l'opérateur J_q avec lui-

même, on obtient le scalaire

$$\bar{J}^2 = \sum_q (-1)^q J_q J_{-q}, \quad (3.8)$$

qui satisfait les relations de commutation

$$[J_{\pm}, \bar{J}^2] = [J_0, \bar{J}^2] = 0 \quad (3.9)$$

d'un opérateur tensoriel irréductible de rang nul.

Il est utile d'écrire les relations de commutation (3.1) complètement dans la base sphérique. En multipliant (3.1a) par $\mp 1/\sqrt{2}$, on obtient

$$[J_{\pm 1}, T_q^k] = \mp \left[\frac{1}{2} (k \mp q)(k \pm q + 1) \right]^{\frac{1}{2}} T_{q \pm 1}^k, \quad (3.10a)$$

$$[J_0, T_q^k] = q T_q^k. \quad (3.10b)$$

Le premier membre de ces relations contient le produit ordinaire des composantes de deux opérateurs tensoriels irréductibles de rang 1 et k respectivement. En vertu de la relation (2.15), le coefficient qui apparaît dans le deuxième membre doit être proportionnel au coefficient de Clebsch-Gordan qui effectue le couplage des moments cinétiques 1 et k pour former le moment cinétique k. En consultant une table de coefficients de Clebsch-Gordan ou en appliquant la formule générale (II 5.20), on trouve que

$$\langle k q 1 \mu | k q + \mu \rangle = \frac{1}{\sqrt{k(k+1)}} \times \begin{cases} - \left[\frac{1}{2} (k - q)(k + q + 1) \right]^{\frac{1}{2}} & \mu = 1 \\ q & \mu = 0 \\ \left[\frac{1}{2} (k + q)(k - q + 1) \right]^{\frac{1}{2}} & \mu = -1 \end{cases} \quad (3.11)$$

Par conséquent, les relations (3.10) peuvent se récrire sous la forme

$$[J_{\mu}, T_q^k] = \langle k q 1 \mu | k q + \mu \rangle \sqrt{k(k+1)} T_{q+\mu}^k \quad \mu = +1, 0, -1. \quad (3.12)$$

De la même manière, on peut récrire les éléments de matrice des opéra-

teurs de moment cinétique, donnés dans les relations (I 8.28) et (I 8.29), sous la forme

$$\langle j' m' | j_{\mu} | j m \rangle = \delta_{j' j} \delta_{m', m+\mu} \sqrt{j(j+1)} \langle j m-1 \mu | j m+\mu \rangle. \quad (3.13)$$

4. Théorème de Wigner-Eckart

Ayant établi dans le paragraphe précédent les relations de commutation des composantes d'un opérateur tensoriel irréductible avec les opérateurs de moment cinétique, nous allons maintenant examiner les propriétés des éléments de matrice de ces composantes tensorielles entre des états propres du moment cinétique.

Suivant le théorème de Wigner-Eckart, que nous allons démontrer, la dépendance de l'élément de matrice $\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle$ en les nombres quantiques magnétiques M' , q et M est entièrement contenue dans le coefficient de Clebsch-Gordan $\langle J M k q | J' M' \rangle$:

$$\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle = \langle J M k q | J' M' \rangle \langle \gamma' J' || T^k || \gamma J \rangle. \quad (4.1)$$

La quantité $\langle \gamma' J' || T^k || \gamma J \rangle$ est appelée l'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel irréductible T^k . Comme l'indique la notation, elle est indépendante de M' , q et M . La présence du coefficient de Clebsch-Gordan dans (4.1) indique que l'élément de matrice

$\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle$ s'annule sauf si

$$\delta(J k J') \quad \text{et} \quad M' = M + q. \quad (4.2)$$

La démonstration du théorème de Wigner-Eckart est basée sur les relations de commutation des composantes T_q^k avec les opérateurs de moment cinétique. Les éléments de matrice de la relation (3.1b) sont

$$\langle \gamma' J' M' | J_0 T_q^k | \gamma J M \rangle - \langle \gamma' J' M' | T_q^k J_0 | \gamma J M \rangle = q \langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle. \quad (4.3)$$

Faisons opérer J_0 à gauche dans le premier élément de matrice et à droite dans le second. On obtient :

$$(M' - M - q) \langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle = 0, \quad (4.4)$$

d'où il résulte que

$$\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle = 0 \quad \text{sauf si} \quad M' = M + q. \quad (4.5)$$

C'est la règle de conservation des nombres quantiques magnétiques.

Les éléments de matrice du commutateur (3.1a) sont

$$\begin{aligned} & \langle \gamma' J' M' | J_{\pm} T_q^k | \gamma J M \rangle - \langle \gamma' J' M' | T_q^k J_{\pm} | \gamma J M \rangle \\ &= [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma' J' M' | T_{q \pm 1}^k | \gamma J M \rangle. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Faisons opérer J_{\pm} à gauche dans le premier élément de matrice (où il a le même effet que $J_{\pm}^+ = J_{\mp}$ sur $|\gamma' J' M'\rangle$) et à droite dans le second. On a en vertu de la relation (I 8.28) :

$$\begin{aligned} & [(J' \pm M') (J' \mp M' + 1)]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma' J' M' \mp 1 | T_q^k | \gamma J M \rangle \\ & - [(J \mp M) (J \pm M + 1)]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \pm 1 \rangle \\ &= [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma' J' M' | T_{q \pm 1}^k | \gamma J M \rangle. \end{aligned} \quad (4.7)$$

La comparaison des relations (4.7) et (II 3.4), (II 3.5) montre que l'élément de matrice $\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle$ satisfait aux mêmes relations de récurrence que le coefficient de Clebsch-Gordan $\langle J M k q | J' M' \rangle$. Dès lors la dépendance de ces deux quantités en les nombres quantiques M' , q , M doit être la même, ce qui démontre la relation de proportionnalité (4.1).

Le théorème de Wigner-Eckart est très important pour diverses raisons. En premier lieu, il permet une séparation des caractéristiques d'un processus physique qui dépendent de la géométrie et des propriétés de symétrie du système, qui sont contenues dans le coefficient de Clebsch-Gordan, de celles qui dépendent de la description physique détaillée du système (apparaissant par l'intermédiaire des nombres quan-

tiques γ et γ'), qui sont contenues dans l'élément de matrice réduit. En second lieu, le théorème constitue une expression formelle des lois de conservation du moment cinétique (4.2), dans la mesure où ces lois sont entièrement contenues dans le coefficient de Clebsch-Gordan. Quand T_q^k représente un opérateur de transition qui fait passer d'un état initial $|\gamma J M\rangle$ à un état final $|\gamma' J' M'\rangle$ par absorption d'une radiation, les lois (4.2) expriment simplement le fait que la somme (vectorielle) des moments cinétiques de l'état initial et de la radiation est égale au moment cinétique de l'état final. Finalement d'un point de vue pratique, le théorème de Wigner-Eckart permet de calculer tous les éléments de matrice d'un opérateur tensoriel irréductible à partir de l'un quelconque d'entre eux. On a en effet d'après (4.1)

$$\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle = \frac{\langle J M k q | J' M' \rangle}{\langle J \bar{M} k \bar{q} | J' \bar{M}' \rangle} \langle \gamma' J' \bar{M}' | T_{\bar{q}}^k | \gamma J \bar{M} \rangle, \quad (4.8)$$

pourvu que $\langle J \bar{M} k \bar{q} | J' \bar{M}' \rangle \neq 0$.

Comme exemple, considérons les éléments de matrice d'une harmonique sphérique entre des états propres du moment cinétique orbital. D'après la relation (IV 10.19) :

$$\begin{aligned} \langle l' m' | Y_{k q}(\theta, \varphi) | l m \rangle &= \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l' m'}^*(\theta, \varphi) Y_{k q}(\theta, \varphi) Y_{l m}(\theta, \varphi) \\ &= \langle l m k q | l' m' \rangle \langle l_0 k_0 | l'_0 \rangle \left[\frac{(2l+1)(2k+1)}{4\pi(2l'+1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Le théorème de Wigner-Eckart indique que les éléments de matrice réduits des harmoniques sphériques sont donnés par

$$\langle l' || Y_k || l \rangle = \langle l_0 k_0 | l'_0 \rangle \left[\frac{(2l+1)(2k+1)}{4\pi(2l'+1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.10)$$

Comme autre exemple, considérons les éléments de matrice des opérateurs de moment cinétique donnés dans la relation (3.13) :

$$\langle j'm' | j_\mu | j^m \rangle = \langle j^m 1\mu | j'm' \rangle \sqrt{j(j+1)} \delta_{jj'} . \quad (4.11)$$

L'élément de matrice réduit du moment cinétique est donc

$$\langle j' || j || j \rangle = \sqrt{j(j+1)} \delta_{jj'} . \quad (4.12)$$

On trouve en particulier pour le moment cinétique orbital

$$\langle l' || l || l \rangle = \sqrt{l(l+1)} \delta_{ll'} \quad (4.13)$$

et pour le moment cinétique de spin

$$\langle \frac{1}{2} || s || \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} || \sigma || \frac{1}{2} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} . \quad (4.14)$$

5. Adjoint hermitique d'un opérateur tensoriel irréductible

Prenons l'adjoint hermitique des relations de commutation (3.1) des composantes d'un opérateur tensoriel irréductible avec les opérateurs de moment cinétique. En tenant compte des propriétés $J_\pm^+ = J_\mp^-$ et $J_0^+ = J_0^-$, on trouve

$$[J_\pm, T_q^k]^+ = - [J_\mp, T_q^{k+}] = [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{\frac{1}{2}} T_{q \pm 1}^{k+} , \quad (5.1a)$$

$$[J_0, T_q^k]^+ = - [J_0, T_q^{k+}] = q T_q^{k+} . \quad (5.1b)$$

Ces relations se récrivent en changeant le signe de q sous la forme

$$[J_\pm, T_{-q}^k]^+ = - [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{\frac{1}{2}} T_{-(q \pm 1)}^{k+} , \quad (5.2a)$$

$$[J_0, T_{-q}^k]^+ = q T_{-q}^{k+} . \quad (5.2b)$$

La présence du signe moins dans la relation (5.2a) empêche T_{-q}^{k+} d'être

la composante d'un opérateur tensoriel irréductible. Ce problème est facilement surmonté en introduisant dans l'opérateur une phase $(-1)^q$. L'opérateur de composantes $\varphi(k) (-1)^q T_{-q}^{k+}$, où $\varphi(k)$ est une phase arbitraire dépendant seulement de k , satisfait les mêmes relations de commutation avec les opérateurs de moment cinétique que l'opérateur de composantes T_q^k : $\varphi(k) (-1)^q T_{-q}^{k+}$ est donc la composante q d'un opérateur tensoriel irréductible de rang k que l'on appelle l'adjoint hermitique T^+ de l'opérateur T . Le choix de la phase $\varphi(k)$ varie suivant les auteurs. Nous prendrons

$$T_q^+ \equiv (-1)^{k-q} T_{-q}^k \quad (5.3)$$

définition qui a l'avantage d'avoir un sens bien défini pour les rangs demi-entiers aussi bien que pour les rangs entiers.

Un opérateur tensoriel irréductible auto-adjoint est défini par la propriété

$$T_q^+ = T_q^k = (-1)^{k-q} T_{-q}^k \quad (5.4)$$

Le produit tensoriel de deux opérateurs auto-adjoints qui commutent est lui-même auto-adjoint. Pour le prouver, il faut montrer que si

$$T_{q_1}^{k_1(1)} = (-1)^{k_1-q_1} T_{-q_1}^{k_1(1)+} \quad , \quad T_{q_2}^{k_2(2)} = (-1)^{k_2-q_2} T_{-q_2}^{k_2(2)+} \quad (5.5)$$

$$\text{et} \quad [T_{q_1}^{k_1(1)}, T_{q_2}^{k_2(2)}] = 0 \quad , \quad (5.6)$$

$$\text{alors} \quad [T_{q_1}^{k_1(1)} \times T_{q_2}^{k_2(2)}]_q^k = (-1)^{k-q} [T_{q_1}^{k_1(1)} \times T_{q_2}^{k_2(2)}]_{-q}^{k+} \quad (5.7)$$

Développons le second membre de la relation (5.7). On a :

$$\begin{aligned} & (-1)^{k-q} [T_{q_1}^{k_1(1)} \times T_{q_2}^{k_2(2)}]_{-q}^{k+} \\ &= (-1)^{k-q} \sum_{q_1} \langle k_1 - q_1, k_2 - q + q_1 | k - q \rangle [T_{-q_1}^{k_1(1)} T_{-q+q_1}^{k_2(2)}]_{-q}^+ \end{aligned} \quad \text{en vertu de (2.4)}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^{k-q} \sum_{q_1} \langle k_1 - q_1 \ k_2 - q + q_1 | k - q \rangle T_{-q_1}^{k_1 (1)} + T_{-q+q_1}^{k_2 (2)} \quad \text{en vertu de (5.6)} \\
&= (-1)^{k-q} \sum_{q_1} (-1)^{k_1+k_2-k} \langle k_1 \ q_1 \ k_2 \ q - q_1 | k \ q \rangle (-1)^{k_1-q_1} T_{q_1}^{k_1 (1)} \\
&\quad (-1)^{k_2-q+q_1} T_{q-q_1}^{k_2 (2)} \quad \text{en vertu de (II 4.28) et (5.5)} \\
&= (-1)^{2k_1+2k_2-2q} \left[T_{(1)}^{k_1} \times T_{(2)}^{k_2} \right]_q^k \\
&= \left[T_{(1)}^{k_1} \times T_{(2)}^{k_2} \right]_q^k,
\end{aligned}$$

ce qui démontre la relation (5.7).

Ecrivons le théorème de Wigner-Eckart pour l'adjoint d'un opérateur tensoriel irréductible :

$$\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle = \langle J M \ k \ q | J' M' \rangle \langle \gamma' J' || T^k || \gamma J \rangle. \quad (5.8)$$

Mais d'autre part

$$\begin{aligned}
\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle &= (-1)^{k-q} \langle \gamma' J' M' | T_{-q}^k | \gamma J M \rangle \\
&= (-1)^{k-q} \langle \gamma J M | T_{-q}^k | \gamma' J' M' \rangle^*. \quad (5.9)
\end{aligned}$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart au second membre de la relation (5.9), on obtient

$$\begin{aligned}
\langle \gamma' J' M' | T_q^k | \gamma J M \rangle &= (-1)^{k-q} \langle J' M' \ k \ -q | J M \rangle \langle \gamma J || T^k || \gamma' J' \rangle^* \\
&= (-1)^{J+k-J'} \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \langle J M \ k \ q | J' M' \rangle \langle \gamma J || T^k || \gamma' J' \rangle^*, \quad (5.10)
\end{aligned}$$

où l'on a tenu compte du caractère réel des coefficients de Clebsch-Gordan et de leurs propriétés de symétrie (II 4.13) et (II 4.26). La comparaison de (5.8) et (5.10) montre que les éléments de matrice réduits d'un opérateur tensoriel irréductible et de son adjoint sont liés

par la relation

$$\langle \gamma' J' \| T^{+k} \| \gamma J \rangle = (-1)^{J+k-J'} \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \langle \gamma J \| T^k \| \gamma' J' \rangle^* . \quad (5.11)$$

En particulier, les éléments de matrice réduits d'un opérateur auto-adjoint possèdent la propriété de symétrie

$$\langle \gamma' J' \| T^k \| \gamma J \rangle = (-1)^{J+k-J'} \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} \langle \gamma J \| T^k \| \gamma' J' \rangle^* . \quad (5.12)$$

Prenons comme exemple les harmoniques sphériques

$$T_q^k = Y_{kq}(\theta, \varphi) . \quad (5.13)$$

Leur adjoint hermitique est d'après la relation (5.3)

$$T_q^{+k} = (-1)^{k-q} Y_{k-q}^*(\theta, \varphi) . \quad (5.14)$$

La propriété (I 3.49), suivant laquelle

$$Y_{kq}^*(\theta, \varphi) = (-1)^q Y_{k-q}(\theta, \varphi) , \quad (5.15)$$

entraîne que

$$T_q^{+k} = (-1)^k Y_{kq}(\theta, \varphi) = (-1)^k T_q^k . \quad (5.16)$$

Par conséquent lorsqu'on adopte la définition (5.3) pour l'adjoint d'un opérateur tensoriel irréductible, l'adjoint d'une harmonique sphérique Y_{kq} diffère de celle-ci par la phase $(-1)^k$.

6. Éléments de matrice du produit tensoriel de deux opérateurs tensoriels irréductibles

6.1. Opérateurs tensoriels agissant sur le même système

Soient T^{k_1} et T^{k_2} deux opérateurs tensoriels irréductibles

dépendant des mêmes variables (que nous n'écrirons pas). Le théorème de Wigner-Eckart (4.1) appliqué à leur produit tensoriel donne

$$\langle \gamma' J' M' | [T^{k_1} \times T^{k_2}]_q^k | \gamma J M \rangle = \langle J M k q | J' M' \rangle \langle \gamma' J' || [T^{k_1} \times T^{k_2}] || \gamma J \rangle \quad (6.1)$$

On a par ailleurs par définition du produit tensoriel et par application de la relation de fermeture

$$\begin{aligned} & \langle \gamma' J' M' | [T^{k_1} \times T^{k_2}]_q^k | \gamma J M \rangle \\ &= \sum_{q_1 q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q \rangle \langle \gamma' J' M' | T_{q_1}^{k_1} T_{q_2}^{k_2} | \gamma J M \rangle \\ &= \sum_{q_1 q_2} \sum_{\gamma'' J'' M''} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q \rangle \langle \gamma' J' M' | T_{q_1}^{k_1} | \gamma'' J'' M'' \rangle \langle \gamma'' J'' M'' | T_{q_2}^{k_2} | \gamma J M \rangle. \end{aligned} \quad (6.2)$$

L'application du théorème de Wigner-Eckart aux éléments de matrice de $T_{q_1}^{k_1}$ et de $T_{q_2}^{k_2}$ conduit à l'expression

$$\begin{aligned} & \langle \gamma' J' M' | [T^{k_1} \times T^{k_2}]_q^k | \gamma J M \rangle \\ &= \sum_{\gamma'' J'' M'' q_1 q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q \rangle \langle J'' M'' k_1 q_1 | J' M' \rangle \langle J M k_2 q_2 | J'' M'' \rangle \\ & \quad \langle \gamma' J' || T^{k_1} || \gamma'' J'' \rangle \langle \gamma'' J'' || T^{k_2} || \gamma J \rangle. \end{aligned} \quad (6.3)$$

La somme sur M'' , q_1 et q_2 peut être évaluée en tenant compte des relations (II 4.13), (III 1.10) et (III 2.1). On trouve

$$\sum_{q_1 q_2 M''} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q \rangle (-1)^{J+k_2-J'} \langle k_2 q_2 J M | J'' M'' \rangle$$

$$\begin{aligned}
& (-1)^{J''+k_1-J'} \langle k_1 q_1 J'' M'' | J' M' \rangle \\
&= (-1)^{J+k_1+k_2-J'} \langle k q JM | J' M' \rangle \langle (k_1 k_2) k, J, J' | k_1, (k_2 J) J'', J' \rangle \\
&= (-1)^{J+k_1+k_2-J'} \quad (-1)^{k+J-J'} \langle JM k q | J' M' \rangle \quad (-1)^{k_1+k_2+J+J'} \\
&\quad \times \left[(2k+1)(2J''+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ J & J' & J'' \end{matrix} \right\} \\
&= (-1)^{k+J+J'} \left[(2k+1)(2J''+1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle JM k q | J' M' \rangle \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ J & J' & J'' \end{matrix} \right\}.
\end{aligned} \tag{6.4}$$

En introduisant cette relation dans (6.3) et en comparant à (6.1), on obtient l'élément de matrice réduit du produit tensoriel en fonction des éléments de matrice réduits des opérateurs :

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma' J' \| [T^{k_1} \times T^{k_2}]^k \| \gamma J \rangle \\
&= (-1)^{k+J+J'} \sqrt{2k+1} \sum_{\gamma'' J''} \sqrt{2J''+1} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ J & J' & J'' \end{matrix} \right\} \langle \gamma' J' \| T^{k_1} \| \gamma'' J'' \rangle \\
&\quad \times \langle \gamma'' J'' \| T^{k_2} \| \gamma J \rangle.
\end{aligned} \tag{6.5}$$

6.2. Opérateurs tensoriels agissant sur des systèmes différents

Soient $T^{k_1}(1)$ et $T^{k_2}(2)$ deux opérateurs tensoriels irréductibles agissant sur des systèmes différents 1 et 2 ou sur des parties différentes 1 et 2 d'un même système (ceci implique qu'ils commutent). Nous allons exprimer l'élément de matrice réduit de leur produit tensoriel dans la représentation couplée en fonction des éléments de ma-

trices réduits des opérateurs individuels dans la représentation non couplée. Désignons par j_1, m_1, j_2, m_2 les nombres quantiques des parties 1 et 2 et par J, M ceux du système entier.

Appliquons d'abord le théorème de Wigner-Eckart aux éléments de matrice du produit tensoriel dans la base couplée :

$$\begin{aligned} & \langle \gamma' j'_1 j'_2 J' M' | [T^{k_1}_{q_1(1)} \times T^{k_2}_{q_2(2)}]^k | \gamma j_1 j_2 J M \rangle \\ &= \langle J M k q | J' M' \rangle \langle \gamma' j'_1 j'_2 J' || [T^{k_1}_{q_1(1)} \times T^{k_2}_{q_2(2)}]^k || \gamma j_1 j_2 J \rangle. \end{aligned} \quad (6.6)$$

D'autre part, développons le produit tensoriel suivant la formule (2.4) et les vecteurs de la base couplée en fonction de ceux de la base non couplée :

$$\begin{aligned} & \langle \gamma' j'_1 j'_2 J' M' | [T^{k_1}_{q_1(1)} \times T^{k_2}_{q_2(2)}]^k | \gamma j_1 j_2 J M \rangle \\ &= \sum_{q_1 q_2} \sum_{m_1 m_2 m'_1 m'_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k q \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle \langle j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 | J' M' \rangle \\ & \quad \langle \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 | T^{k_1}_{q_1(1)} T^{k_2}_{q_2(2)} | \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle. \end{aligned} \quad (6.7)$$

En vertu de la relation de fermeture, l'élément de matrice du second membre se réécrit sous la forme

$$\begin{aligned} & \langle \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 | T^{k_1}_{q_1(1)} T^{k_2}_{q_2(2)} | \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \\ &= \sum_{\gamma'' j''_1 m''_1 j''_2 m''_2} \langle \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 | T^{k_1}_{q_1(1)} | \gamma'' j''_1 m''_1 j''_2 m''_2 \rangle \\ & \quad \langle \gamma'' j''_1 m''_1 j''_2 m''_2 | T^{k_2}_{q_2(2)} | \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \\ &= \sum_{\gamma'' j''_1 m''_1 j''_2 m''_2} \left[\delta_{j''_2 j'_2} \delta_{m''_2 m'_2} \langle \gamma' j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 | T^{k_1}_{q_1(1)} | \gamma'' j''_1 m''_1 j''_2 m''_2 \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\delta_{j_1'' j_1} \delta_{m_1'' m_1} \langle \gamma'' j_1 m_1 j_2'' m_2'' | T_{q_2}^{k_2} (2) | \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \right] \\
& = \sum_{\gamma''} \left[\langle \gamma' j_1' m_1' | T_{q_1}^{k_1} (1) | \gamma'' j_1 m_1 \rangle \right. \\
& \quad \left. \times \langle \gamma'' j_2' m_2' | T_{q_2}^{k_2} (2) | \gamma j_2 m_2 \rangle \right]. \tag{6.8}
\end{aligned}$$

L'application du théorème de Wigner-Eckart aux éléments de matrice de $T_{q_1}^{k_1}(1)$ et $T_{q_2}^{k_2}(2)$ donne

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma' j_1' m_1' j_2' m_2' | T_{q_1}^{k_1} (1) T_{q_2}^{k_2} (2) | \gamma j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \\
& = \langle j_1 m_1 k_1 q_1 | j_1' m_1' \rangle \langle j_2 m_2 k_2 q_2 | j_2' m_2' \rangle \\
& \quad \times \sum_{\gamma''} \langle \gamma j_1' | T_{q_1}^{k_1} (1) | \gamma'' j_1 \rangle \langle \gamma'' j_2' | T_{q_2}^{k_2} (2) | \gamma j_2 \rangle. \tag{6.9}
\end{aligned}$$

Après avoir introduit la relation (6.9) dans (6.7), la somme sur q_1 , q_2 , m_1 , m_2 , m_1' et m_2' peut être effectuée en utilisant la relation (III 4.6). On obtient :

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma' j_1' j_2' J' M' | [T_{q_1}^{k_1} (1) \times T_{q_2}^{k_2} (2)]_q^k | \gamma j_1 j_2 J M \rangle \\
& = \left[(2j_1'+1)(2j_2'+1)(2k+1)(2J+1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle J M k q | J' M' \rangle \\
& \quad \times \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & J \\ k_1 & k_2 & k \\ j_1' & j_2' & J' \end{array} \right\} \sum_{\gamma''} \langle \gamma j_1' | T_{q_1}^{k_1} (1) | \gamma'' j_1 \rangle \langle \gamma'' j_2' | T_{q_2}^{k_2} (2) | \gamma j_2 \rangle. \tag{6.10}
\end{aligned}$$

Finalement, la comparaison avec l'expression (6.6) conduit à la relation cherchée :

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma' j'_1 j'_2 J' \parallel [T^{k_1(1)} \times T^{k_2(2)}]^k \parallel \gamma j_1 j_2 J \rangle \\
 &= \left[(2j'_1+1)(2j'_2+1)(2k+1)(2J+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & J \\ k_1 & k_2 & k \\ j'_1 & j'_2 & J' \end{array} \right\} \\
 & \times \sum_{\gamma''} \langle \gamma j'_1 \parallel T^{k_1(1)} \parallel \gamma'' j_1 \rangle \langle \gamma'' j'_2 \parallel T^{k_2(2)} \parallel \gamma j_2 \rangle. \quad (6.11)
 \end{aligned}$$

En particulierisant cette formule, on obtient un certain nombre de relations utiles, que nous allons maintenant établir.

6.3. Produit scalaire d'opérateurs tensoriels agissant sur des systèmes différents

En faisant $k_1 = k_2$ (entier) et $k = 0$ dans la formule (6.11), on obtient l'élément de matrice réduit du produit scalaire $T^k(1)$, $T^k(2)$, défini d'après (2.17) et (2.18) par

$$T^k(1) \cdot T^k(2) = (-1)^k \sqrt{2k+1} \left[T^k(1) \times T^k(2) \right]_0^0. \quad (6.12)$$

Il suffit de remarquer que d'après la propriété de symétrie (III 4.15) et la relation (III 4.23), on a

$$\begin{aligned}
 \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & J \\ k & k & 0 \\ j'_1 & j'_2 & J' \end{array} \right\} &= \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j'_2 & J' \\ j_1 & j_2 & J \\ k & k & 0 \end{array} \right\} \\
 &= \sum_{J''} \frac{(-1)^{j_1+j'_2+k+J}}{\sqrt{(2k+1)(2J+1)}} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j'_2 & J \\ j_2 & j_1 & k \end{array} \right\}. \quad (6.13)
 \end{aligned}$$

Par conséquent

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma' j'_1 j'_2 J' \parallel T^{k(1)} \cdot T^{k(2)} \parallel \gamma j_1 j_2 J \rangle \\
 &= \delta_{J'J} (-1)^{j_1 + j'_2 + J} \left[(2j'_1 + 1)(2j'_2 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j'_2 & J \\ j_2 & j_1 & k \end{matrix} \right\} \\
 & \times \sum_{\gamma''} \langle \gamma' j'_1 \parallel T^{k(1)} \parallel \gamma'' j_1 \rangle \langle \gamma'' j'_2 \parallel T^{k(2)} \parallel \gamma j_2 \rangle. \tag{6.14}
 \end{aligned}$$

6.4. Un seul opérateur tensoriel dans la représentation couplée

Pour obtenir l'élément de matrice réduit, dans la représentation couplée, d'un opérateur tensoriel irréductible $T^{k(1)}$ agissant seulement sur la partie 1 du système, il suffit de poser $k_2 = 0$ et $T^{k_2(2)} = 1$ dans la formule (6.11). On obtient

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma' j'_1 j'_2 J' \parallel T^{k(1)} \parallel \gamma j_1 j_2 J \rangle \\
 &= \left[(2j'_1 + 1)(2j'_2 + 1)(2k + 1)(2J + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ k & 0 & k \\ j'_1 & j'_2 & J' \end{matrix} \right\} \\
 & \times \langle \gamma' j'_1 \parallel T^{k(1)} \parallel \gamma j_1 \rangle \delta_{j'_2 j_2}. \tag{6.15}
 \end{aligned}$$

Par application des propriétés de symétrie (III 4.15), (III 4.17) et de la relation (III 4.23), on a :

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ k & 0 & k \\ j'_1 & j'_2 & J' \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j_2 & J' \\ j_1 & j_2 & J \\ k & 0 & k \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} J' & j'_1 & j_2 \\ J & j_1 & j_2 \\ k & k & 0 \end{matrix} \right\}$$

$$= \frac{(-1)^{j_1 + j_2 + J + k}}{\sqrt{(2j_2 + 1)(2k + 1)}} \begin{Bmatrix} J' & j_1 & j_2 \\ j_1 & J & k \end{Bmatrix} \quad (6.16)$$

d'où

$$\begin{aligned} & \langle \gamma'_{j_1' j_2' J'} \parallel T_{(1)}^k \parallel \gamma_{j_1 j_2 J} \rangle \\ &= \delta_{j_2' j_2} (-1)^{j_1 + j_2 + J + k} \left[(2j_1' + 1)(2J + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} J' & j_1' & j_2 \\ j_1 & J & k \end{Bmatrix} \langle \gamma'_{j_1'} \parallel T_{(1)}^k \parallel \gamma_{j_1} \rangle. \end{aligned} \quad (6.17)$$

De même, pour obtenir l'élément de matrice réduit, dans la représentation couplée, d'un opérateur ^{tensoriel} irréductible $T^k(2)$ agissant seulement sur la partie 2 du système, il suffit de poser $k_1 = 0$ et $T^{k_1}(1) = 1$ dans la formule (6.11). Un calcul analogue à celui qui conduit à la relation (6.17) donne

$$\begin{aligned} & \langle \gamma'_{j_1' j_2' J'} \parallel T_{(2)}^k \parallel \gamma_{j_1 j_2 J} \rangle \\ &= \delta_{j_1' j_1} (-1)^{j_1 + j_2 + J + k} \left[(2j_2' + 1)(2J + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} J' & j_2' & j_1 \\ j_2 & J & k \end{Bmatrix} \langle \gamma'_{j_2'} \parallel T_{(2)}^k \parallel \gamma_{j_2} \rangle. \end{aligned} \quad (6.18)$$

VI APPLICATION A LA STRUCTURE FINE ET HYPERFINE
DES SPECTRES ATOMIQUES

1. Atomes hydrogénoïdes

Dans ce chapitre, nous allons appliquer les méthodes développées dans les chapitres précédents à l'étude de la structure fine et hyperfine des spectres des atomes à plusieurs électrons. Avant d'aborder cette étude, rappelons quelques propriétés des atomes hydrogénoïdes.

La caractéristique essentielle des spectres atomiques est le groupement des niveaux en couches d'énergie. On rend compte de cette structure en couches par la prépondérance de l'interaction coulombienne attractive entre les électrons et le noyau supposé ponctuel. Pour les atomes hydrogénoïdes (voir chap. I § 6), le hamiltonien est donné en première approximation par

$$H = T - \frac{Ze^2}{r} . \quad (1.1)$$

Ses niveaux d'énergie sont caractérisés par une valeur donnée du nombre quantique principal N , à laquelle correspondent en général plusieurs valeurs des nombres quantiques n (nombre de noeuds radiaux), ℓ (moment cinétique orbital) et m (projection du moment cinétique orbital sur l'axe de quantification).

Expérimentalement, on observe une levée de dégénérescence des niveaux caractérisés par une même valeur de N , mais cette levée de dégénérescence est très faible vis-à-vis de la distance entre les niveaux appartenant à deux couches voisines (c'est-à-dire deux valeurs voisines de N). La levée de dégénérescence se fait de telle manière que chaque niveau à ℓ donné se sépare en deux niveaux caractérisés par une valeur donnée du moment cinétique total j , $j = \ell - \frac{1}{2}$ et $j = \ell + \frac{1}{2}$ (sauf pour $\ell = 0$ pour lequel on a seulement $j = \frac{1}{2}$) :

c'est la structure fine des niveaux du spectre. On ne peut rendre compte de cette structure fine que par la résolution de l'équation de Dirac qui assure le traitement relativiste correct du problème. La théorie de Dirac prévoit que le rapport de la distance entre les niveaux les plus éloignés d'une même couche et de la distance entre deux couches voisines est de l'ordre de $Z^2 \alpha^2$, où α est la constante de structure fine, $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$. A l'ordre le plus bas en v^2/c^2 , la structure fine est due à la présence dans le hamiltonien de Dirac du terme d'interaction spin-orbite

$$H_{so} = \xi(r) \bar{l} \cdot \bar{s} \quad , \quad (1.2)$$

où

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-\frac{Ze^2}{r} \right) = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \quad . \quad (1.3)$$

Quand on passe aux atomes à plusieurs électrons, la première étape consiste en la résolution de l'approximation non relativiste, correspondant à la généralisation du hamiltonien (1.1) pour plusieurs particules. Contrairement au cas des atomes hydrogénoïdes, il n'est plus possible de trouver une solution exacte du problème et il a donc fallu développer des méthodes d'approximation. Dans le paragraphe suivant, nous exposons le principe de l'approximation des particules indépendantes, qui joue un rôle fondamental dans la théorie des atomes à plusieurs électrons.

2. Atomes complexes : approximation des particules indépendantes

A l'approximation non relativiste (en négligeant donc les termes d'interaction spin-orbite), le hamiltonien d'un atome de Z électrons dans le champ du noyau supposé ponctuel s'écrit sous la forme

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(T^{(i)} - \frac{Ze^2}{r^{(i)}} \right) + \sum_{i < j=2}^Z \frac{e^2}{|\bar{r}^{(i)} - \bar{r}^{(j)}|} \quad . \quad (2.1)$$

L'approximation des particules indépendantes consiste à séparer H en un hamiltonien à particules indépendantes

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z h_0(i) = \sum_{i=1}^Z [T(i) + \bar{V}(i)] \quad (2.2)$$

et une interaction résiduelle W , que l'on néglige à l'ordre le plus bas du calcul :

$$H = H_0 + W. \quad (2.3)$$

L'approximation la plus simple, qui consiste à prendre pour le potentiel moyen \bar{V} l'interaction coulombienne noyau-électron, est insatisfaisante. Pour obtenir une approximation de départ raisonnable, il faut introduire dans \bar{V} en plus de l'attraction du noyau, l'effet moyen dû à la répulsion des autres électrons. Ce dernier effet dépend évidemment de l'état dynamique des autres électrons; le même potentiel \bar{V} ne saurait donc rendre compte, même approximativement, de la totalité du spectre de l'atome. Cependant, si on se limite à la recherche de l'état fondamental et des premiers états excités, on peut se fixer \bar{V} une fois pour toutes. L'approximation est d'autant meilleure que ce potentiel a été judicieusement choisi.

Il est facile de deviner la forme semi-quantitative du potentiel moyen \bar{V} . En gros, l'effet des électrons est de faire écran au champ coulombien pur du noyau et cet effet est d'autant plus sensible que l'on s'éloigne du noyau. Pour un électron au voisinage immédiat du noyau, c'est-à-dire à une distance r' proche de zéro, les autres électrons ont une probabilité de présence aux distances $r > r'$ voisine de 1 et le champ dans lequel baigne l'électron est donc très semblable au champ coulombien pur du noyau. Par contre, lorsque l'électron se trouve à une grande distance r'' du noyau, les autres électrons ont une probabilité de présence aux distances $r < r''$ voisine de 1 et le champ dans lequel baigne l'électron est donc très semblable à celui d'une charge e , différence entre la charge $+Ze$ du noyau et la charge $-(Z-1)e$ des $Z-1$ électrons intérieurs. Par conséquent $\bar{V}(r)$ se comporte comme $-\frac{Ze^2}{r}$ au voisinage de l'origine, dévie de plus en plus de cette forme coulombienne pure au fur et à mesure que r augmente et se comporte comme $-\frac{e^2}{r}$ dans la zone asymptotique.

La détermination quantitative de $\bar{V}(r)$ peut se faire par la méthode de Hartree-Fock ou méthode du champ self-consistant. La méthode de Hartree-Fock est basée sur l'utilisation de la méthode variationnelle. Dans celle-ci, on choisit pour décrire l'état fondamental du système une fonction d'essai Ψ dépendant d'un certain nombre de paramètres. La valeur moyenne du hamiltonien du système dans l'état représenté par Ψ constitue une borne supérieure de l'énergie exacte de l'état fondamental. On obtient la meilleure fonction d'onde du type considéré en minimisant la valeur moyenne du hamiltonien par rapport aux paramètres. Ceci revient à annuler la variation première de la valeur moyenne de H,

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau = 0, \quad (2.4)$$

pourvu que la condition de normalisation

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2.5)$$

soit satisfaite.

Le succès de la méthode variationnelle dépend du choix de la fonction d'essai. Dans la méthode de Hartree-Fock, on prend pour Ψ une fonction d'onde de particules indépendantes. Les fonctions propres d'un hamiltonien à particules indépendantes du type de H_0 (encore indéterminé) s'obtiennent en formant le produit de fonctions propres des hamiltoniens individuels $h_0(i)$ et en antisymétrisant ce produit par rapport aux permutations des particules pour tenir compte du principe de Pauli. Dans une première version simplifiée de la méthode de Hartree-Fock, connue sous le nom de méthode de Hartree, on néglige l'antisymétrisation de la fonction d'onde et on travaille avec une fonction d'essai se présentant sous forme d'un simple produit,

$$\Psi(\bar{r}^{(1)}, \bar{r}^{(2)}, \dots, \bar{r}^{(Z)}) = \varphi_1(\bar{r}^{(1)}) \varphi_2(\bar{r}^{(2)}) \dots \varphi_Z(\bar{r}^{(Z)}). \quad (2.6)$$

Nous allons d'abord examiner cette méthode, puis nous étudierons les effets dus à l'antisymétrisation.

Déterminons la meilleure fonction d'onde qui puisse s'écrire sous la forme factorisée (2.6). Ceci revient à effectuer, dans le

principe variationnel (2.4), la variation par rapport aux fonctions d'onde individuelles $\varphi_i(\bar{r}^{(i)})$ elles-mêmes. Nous avons d'abord à calculer la valeur moyenne par rapport à la fonction d'onde (2.6) d'un hamiltonien du type

$$H = \sum_{i=1}^Z [T(i) + V(i)] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z V(i,j), \quad (2.7)$$

dans lequel $V(i,j) = V(j,i)$. (2.8)

Dans le problème qui nous intéresse

$$V(i) = - \frac{Ze^2}{r^{(i)}} \quad (2.9)$$

et

$$V(i,j) = \frac{e^2}{|\bar{r}^{(i)} - \bar{r}^{(j)}|} \quad (2.10)$$

Comme les opérateurs $T(i)$ et $V(i)$ n'agissent que sur les coordonnées du i^e électron et l'opérateur $V(i,j)$ sur celles des i^e et j^e électrons, on obtient

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* H \Psi \, d\bar{r}^{(1)} \dots d\bar{r}^{(Z)} \\ &= \sum_i \int \varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) [T(i) + V(i)] \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) \, d\bar{r}^{(i)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \int \varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V(i,j) \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) \, d\bar{r}^{(i)} d\bar{r}^{(j)}, \quad (2.11) \end{aligned}$$

les fonctions $\varphi_i(\bar{r}^{(i)})$ étant normées. L'égalité (2.4), soumise à la condition supplémentaire (2.5), se transforme en l'expression

$$\begin{aligned} & \sum_i \int \delta \varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \left\{ T(i) + V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V(i,j) \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) \, d\bar{r}^{(j)} \right\} \\ & \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) \, d\bar{r}^{(i)} + \text{complexe conjugué} = 0, \quad (2.12) \end{aligned}$$

dans laquelle les variations $\delta\varphi_i^*$ satisfont les conditions

$$\int \delta\varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) d\bar{r}^{(i)} = 0. \quad (2.13)$$

On tient compte des conditions supplémentaires (2.12) en introduisant des multiplicateurs de Lagrange ε_i et en remplaçant l'équation (2.12) par

$$\sum_i \int \delta\varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \left\{ T^{(i)} + V^{(i)} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)} - \varepsilon_i \right\} \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) d\bar{r}^{(i)} = 0. \quad (2.14)$$

Cette dernière équation doit être satisfaite quelles que soient les variations indépendantes $\delta\varphi_i^*$. Elle est donc équivalente au système d'équations

$$\left[T^{(i)} + V^{(i)} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)} - \varepsilon_i \right] \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, Z. \quad (2.15)$$

Les fonctions d'onde $\varphi_i(\bar{r}^{(i)})$ sont donc fonctions propres d'un hamiltonien $h_0(i)$ dans lequel le potentiel moyen est donné par

$$\bar{V}^{(i)} = V^{(i)} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)}, \quad (2.16)$$

et est donc la somme du potentiel moyen de départ (le potentiel coulombien attractif du noyau) et de l'interaction moyenne du i^e électron avec les autres électrons. Les énergies individuelles ε_i sont les multiplicateurs de Lagrange du problème variationnel. La difficulté réside dans le fait que le potentiel moyen (2.16) dépend lui-même des fonctions d'onde individuelles qui sont à déterminer : le système (2.15) est un système linéaire d'équations intégral-différentielles par rapport aux fonctions inconnues $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_Z$. Pour résoudre ce système, Hartree a proposé une méthode d'approximations successives.

On choisit un ensemble de fonctions d'onde $\varphi_1^{(0)}, \varphi_2^{(0)}, \dots, \varphi_Z^{(0)}$ comme approximation d'ordre zéro ; ce sont par exemple des fonctions d'onde hydrogénoïdes. Avec ces fonctions d'onde, on calcule l'approximation d'ordre zéro du potentiel moyen

$$\bar{V}^{(0)}(i) = V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^{(0)*}(\bar{r}^{(j)}) V(i, j) \varphi_j^{(0)}(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)}, \quad (2.17)$$

qui tient compte des interactions du i^e électron avec tous les autres électrons dans des états décrits par les fonctions $\varphi_j^{(0)}$. On substitue cette valeur à l'expression (2.16) dans le système (2.15) et l'on obtient un système d'équations

$$\left[T(i) + \bar{V}^{(0)}(i) - \varepsilon_i^{(0)} \right] \varphi_i^{(1)}(\bar{r}^{(i)}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, Z, \quad (2.18)$$

dont la résolution fournit les fonctions d'onde $\varphi_1^{(1)}, \varphi_2^{(1)}, \dots, \varphi_Z^{(1)}$ dans l'approximation d'ordre un. Avec ces nouvelles fonctions d'onde, on calcule l'approximation d'ordre un du potentiel moyen

$$\bar{V}^{(1)}(i) = V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^{(1)*}(\bar{r}^{(j)}) V(i, j) \varphi_j^{(1)}(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)}, \quad (2.19)$$

qui sert à obtenir les fonctions d'onde $\varphi_1^{(2)}, \varphi_2^{(2)}, \dots, \varphi_Z^{(2)}$ dans l'approximation d'ordre 2 :

$$\left[T(i) + \bar{V}^{(1)}(i) - \varepsilon_i^{(1)} \right] \varphi_i^{(2)}(\bar{r}^{(i)}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, Z. \quad (2.20)$$

On continue le processus jusqu'à ce qu'il converge, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'on obtienne une énergie potentielle

$$\bar{V}^{(n)}(i) = V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^{(n)*}(\bar{r}^{(j)}) V(i, j) \varphi_j^{(n)}(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)} \quad (2.21)$$

qui, introduite dans le système d'équations

$$\left[T(i) + \bar{V}^{(n)}(i) - \varepsilon_i^{(n)} \right] \varphi_i^{(n+1)}(\bar{r}^{(i)}) = 0, \quad (2.22)$$

conduit à un ensemble de fonctions $\varphi_i^{(n+1)}$ qui sont presque les mêmes que celles utilisées pour calculer l'expression (2.21) .

Le champ moyen $\bar{V}(i)$ que l'on obtient n'est pas en général un champ à symétrie sphérique :

$$\bar{V}(i) = \bar{V}(\bar{r}_i). \quad (2.23)$$

En pratique, on prend la moyenne du champ self-consistant de Hartree par rapport à toutes les directions du rayon vecteur \bar{r}_i ; l'énergie potentielle devient alors à symétrie sphérique :

$$\bar{V}_{ss}(r_i) = \int \bar{V}(\bar{r}_i) \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i. \quad (2.24)$$

Ceci permet de chercher une solution $\varphi_i(\bar{r}_i^{(i)})$ sous la forme du produit d'une harmonique sphérique et d'une fonction dépendant seulement de $r_i^{(i)}$.

Les valeurs des ε_i dans les équations (2.15) déterminent les énergies des électrons individuels dans l'atome. L'état fondamental de l'atome correspond à la distribution des Z électrons dans les états d'énergie la plus basse, en accord avec le principe de Pauli (c'est-à-dire avec au plus deux électrons dans un état orbital donné). Les premiers états excités de l'atome sont obtenus en transférant un électron dans un des états non occupés d'énergie plus élevée. Dans cette transition, le champ self-consistant change. Cependant, comme on a mentionné plus haut, il est modifié seulement faiblement pour de petits changements dans l'état d'un seul électron (puisque \bar{V} est déterminé par l'état dynamique de tous les électrons de l'atome). Ce changement peut être négligé dans des calculs approchés.

L'énergie totale E des électrons de l'atome est déterminée par l'expression (2.11) si on y remplace les fonctions φ_i par les solutions du système (2.15). Cette énergie n'est pas égale à la somme des énergies ε_i des états de particule indépendante . En effet d'après (2.15) on a

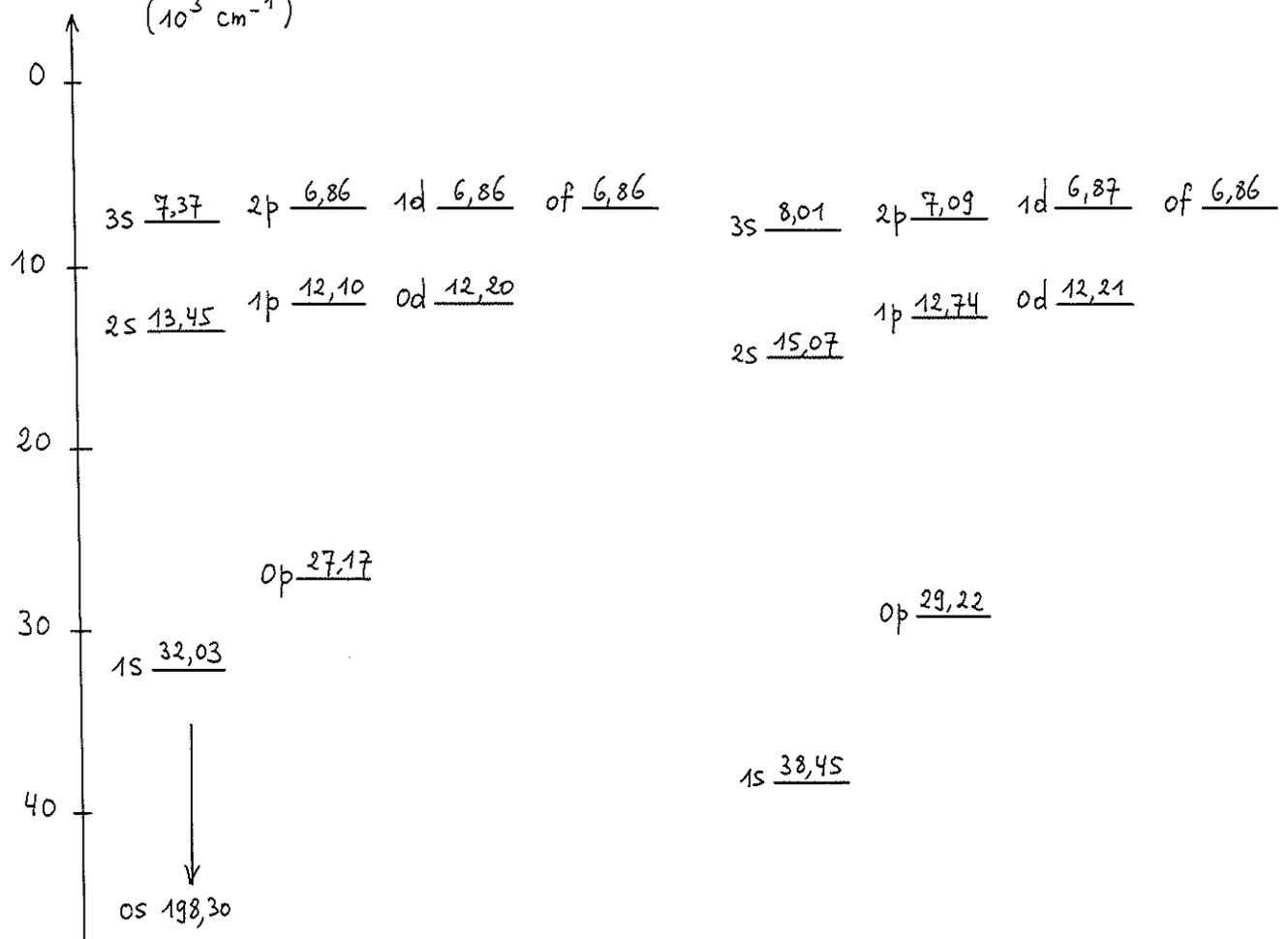
$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \int \varphi_i^* (\bar{r}_i^{(i)}) \left[T^{(i)} + V^{(i)} \right] \varphi_i (\bar{r}_i^{(i)}) d\bar{r}_i^{(i)} \\ &+ \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^* (\bar{r}_i^{(i)}) \varphi_j^* (\bar{r}_j^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j (\bar{r}_j^{(j)}) \varphi_i (\bar{r}_i^{(i)}) d\bar{r}_i^{(i)} d\bar{r}_j^{(j)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dans la somme $\sum_{i=1}^Z \varepsilon_i$, l'énergie d'interaction entre les électrons est comptée deux fois. Par conséquent

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int \varphi_i^* (\bar{r}_i^{(i)}) \varphi_j^* (\bar{r}_j^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j (\bar{r}_j^{(j)}) \varphi_i (\bar{r}_i^{(i)}) d\bar{r}_i^{(i)} d\bar{r}_j^{(j)}. \quad (2.26)$$

Il reste maintenant à examiner l'approximation de Hartree-Fock complète, dans laquelle on antisymétrise convenablement la fonction d'essai (2.6). Exposons la méthode dans le cas le plus simple, celui des atomes à deux électrons, par exemple l'hélium. Avec l'hypothèse d'un champ moyen à symétrie sphérique, les états du système de deux électrons sont caractérisés par une valeur donnée du moment cinétique total J , du moment cinétique orbital total L et du moment cinétique de spin total S . Nous avons donné leur forme générale dans le chapitre III § 5.1. Ils se séparent en deux classes principales : les états à $S = 0$, pour lesquels la fonction de spin est antisymétrique et la fonction orbitale symétrique, et les états à $S = 1$, pour lesquels la fonction de spin est symétrique et la fonction orbitale antisymétrique. Les premiers sont les états du parahélium, les seconds ceux de l'orthohélium. L'état fondamental de l'hélium appartient au parahélium et correspond à deux électrons dans un état $0s$. Les premiers états excités correspondent à l'excitation d'un des électrons vers un état $1s$, $0p$, $2s$, $1p$, $0d$, etc. Nous reproduisons ci-après le spectre expérimental de l'hélium.

Potentiel d'ionisation
(10^3 cm^{-1})



Parahélium (S = 0)

Orthohélium (S = 1)

Spectre expérimental de l'hélium

Pour l'hélium, le hamiltonien (2.7) se réduit à

$$H = \sum_{i=1}^2 \left[T(i) + V(i) \right] + V(1,2). \quad (2.27)$$

Cherchons les équations qui déterminent les états du parahélium, dans le cas où les états de particule indépendante sont différents (électrons inéquivalents), par exemple 0s et 1s. Désignons en abrégé par a et b les nombres quantiques n_a, l_a et n_b, l_b des deux orbitales. Dans les états du parahélium, la fonction orbitale est symétrique et par conséquent, dans l'intégrale (2.4), il faut choisir une fonction d'essai de la forme

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1) \right]. \quad (2.28)$$

On obtient

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* H \Psi \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)} \\ &= \int \varphi_a^*(1) \left[T(1) + V(1) \right] \varphi_a(1) \, d\vec{r}^{(1)} + \int \varphi_b^*(2) \left[T(2) + V(2) \right] \varphi_b(2) \, d\vec{r}^{(2)} \\ &+ \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(2) \varphi_a(1) \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)} \\ &+ \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(1) \varphi_a(2) \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

La variation de cette expression par rapport aux fonctions φ_a et φ_b , conservant la normalisation de celles-ci, conduit à l'équation variationnelle

$$\delta \left(\int \Psi^* H \Psi \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)} - E_a \int \varphi_a^* \varphi_a \, d\vec{r} - E_b \int \varphi_b^* \varphi_b \, d\vec{r} \right) = 0. \quad (2.30)$$

De cette manière, on obtient le système de deux équations

$$\left[T + V + V_{bb} - E_a \right] \varphi_a + V_{ba} \varphi_b = 0, \quad (2.31a)$$

$$\left[T + V + V_{aa} - E_b \right] \varphi_b + V_{ab} \varphi_a = 0. \quad (2.31b)$$

Dans ces équations,

$$V_{bb} = \int \varphi_b^* (2) V(1,2) \varphi_b (2) d\tau^{(2)} \quad (2.32)$$

est une intégrale qui tient compte de l'interaction coulombienne d'un électron dans l'état φ_a avec un électron dans l'état φ_b sans tenir compte de la corrélation dans le mouvement des électrons. L'intégrale V_{aa} est définie de manière analogue. L'intégrale

$$V_{ba} = \int \varphi_b^* (2) V(1,2) \varphi_a (2) d\tau^{(2)} \quad (2.33)$$

est l'intégrale d'échange qui tient compte de la corrélation dans le mouvement des électrons due à la symétrisation de la fonction d'onde orbitale.

Dans les états de l'orthohélium, la fonction orbitale est antisymétrique, de telle sorte qu'il faut choisir une fonction d'essai de la forme

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_a (1) \varphi_b (2) - \varphi_a (2) \varphi_b (1) \right]. \quad (2.34)$$

On arrive dans ce cas au système d'équations

$$\left[T + V + V_{bb} - E_a \right] \varphi_a - V_{ba} \varphi_b = 0, \quad (2.35a)$$

$$\left[T + V + V_{aa} - E_b \right] \varphi_b - V_{ab} \varphi_a = 0 . \quad (2.35b)$$

Le système d'équations (2.35) diffère du système (2.31) par le signe des intégrales d'échange. Si l'on ne tient pas compte de la symétrie correcte des fonctions d'onde, les intégrales d'échange dans (2.31) et (2.35) sont absentes. Dans ce cas, les deux systèmes d'équations coïncident et redonnent simplement les équations de Hartree, dans lesquelles les énergies des états du parahélium et de l'orthohélium sont les mêmes.

La résolution des systèmes (2.31) et (2.35) se fait comme précédemment par une méthode d'approximations successives. L'énergie totale E des électrons de l'atome diffère de la somme $E_a + E_b$ des énergies de particule indépendante :

$$E = E_a + E_b - \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(2) \varphi_a(1) d\tau^{(1)} d\tau^{(2)} \\ \mp \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(1) \varphi_a(2) d\tau^{(1)} d\tau^{(2)} . \quad (2.36)$$

Le signe - correspond au parahélium, le signe + à l'orthohélium.

On généralise facilement la méthode de Hartree-Fock aux atomes à plus de deux électrons.

3. Atomes complexes : couplage spin-orbite

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les corrections relativistes à l'approximation des particules indépendantes. A l'ordre le plus bas en v^2/c^2 , elles sont dues au terme d'interaction spin-orbite

$$H_{so} = \sum_i \xi(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i , \quad (3.1)$$

dans lequel la fonction $\zeta(r)$ est donnée par (1.3). A cet ordre d'approximation, le hamiltonien total de l'atome s'écrit sous la forme

$$H' = \sum_i T(i) - \sum_i \frac{Z e^2}{r^{(i)}} + \sum_{i < j=2}^Z \frac{e^2}{|r^{(i)} - r^{(j)}|} + \sum_i \zeta(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i. \quad (3.2)$$

Le hamiltonien (3.2) étant invariant par rotation admet comme nombres quantiques le moment cinétique total des électrons J et sa projection M . Les trois premiers termes de (3.2) possèdent de plus la propriété d'être invariants par rotation des coordonnées dans l'espace ordinaire seul. Ils conservent donc également le moment cinétique orbital total L et le moment cinétique de spin total S , de telle sorte qu'ils sont diagonaux en couplage $l-s$. Le dernier terme de (3.2) peut se récrire sous la forme

$$\sum_i \zeta(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i = \sum_i \zeta(r^{(i)}) \frac{1}{2} \left[\bar{j}_i^2 - \bar{l}_i^2 - \bar{s}_i^2 \right]; \quad (3.3)$$

il conserve les moments cinétiques totaux j_i des divers électrons et de ce fait est diagonal en couplage $j-j$. Il en résulte qu'aucun des deux schémas de couplage ne diagonalise exactement le hamiltonien (3.2). Néanmoins, dans les atomes légers et moyens, une approximation est possible du fait que le terme de couplage spin-orbite est un terme de correction relativiste qui ne prend une grande importance que pour les valeurs élevées de Z . Dans ces atomes, l'effet des corrélations entre les électrons (3e terme) est prépondérant de telle sorte que les états propres de H' y sont donnés en première approximation par les états du couplage $l-s$. Cependant, dans les atomes lourds (à partir du plomb environ), les corrélations et le couplage spin-orbite deviennent du même ordre de grandeur de telle sorte que les états propres de H' sont intermédiaires entre ceux du couplage $l-s$ et ceux du couplage $j-j$.

Dans les atomes légers et moyens, l'effet du terme de couplage spin-orbite peut être évalué au premier ordre du calcul des perturbations. Avant l'établissement de la perturbation, les niveaux carac-

térisés par une valeur commune de γ (nombres quantiques nécessaires pour compléter la classification), L et S et des valeurs différentes de J et M sont dégénérés. La perturbation a pour effet de lever la dégénérescence en J (non celle en M). L'énergie du niveau de moment cinétique total J est modifiée par la quantité

$$E_{so}^J = \frac{1}{A} \langle \gamma L S J M | \sum_i \zeta(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i | \gamma L S J M \rangle_A. \quad (3.4)$$

Calculons l'énergie de spin-orbite dans le cas d'une configuration de deux électrons dans la même orbite de nombres quantiques n, ℓ . Dans ce cas, $\gamma = (n \ell \frac{1}{2})^2$ et, en vertu de (III 5.16)

$$|\gamma L S J M \rangle_A = |\gamma L S J M \rangle, \quad (3.5)$$

à condition que $L + S$ soit pair. Le produit des deux fonctions antisymétriques $\langle \gamma L S J M |$ et $|\gamma L S J M \rangle$ est une fonction symétrique, par conséquent

$$\begin{aligned} E_{so}^J &= \langle \gamma L S J M | \zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 | \gamma L S J M \rangle \\ &\quad + \langle \gamma L S J M | \zeta(r^{(2)}) \bar{l}_2 \cdot \bar{s}_2 | \gamma L S J M \rangle \\ &= 2 \langle \gamma L S J M | \zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 | \gamma L S J M \rangle. \end{aligned} \quad (3.6)$$

L'opérateur $\zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1$ est un opérateur vectoriel agissant seulement sur la partie orbitale de la fonction d'onde, tandis que l'opérateur \bar{s}_1 agit seulement sur la partie de spin. L'application des relations (V 4.1), (II 5.24) et (V 6.14) donne

$$E_{so}^J = 2 \langle J M_{00} | J M \rangle \langle \gamma L S J || \zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 || \gamma L S J \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \langle \gamma L S J \parallel \xi_{(2^1)} \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 \parallel \gamma L S J \rangle \\
&= 2 (-1)^{L+S+J} \left[(2L+1)(2S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{matrix} \right\} \\
&\quad \times \langle (n\ell)^2 L \parallel \xi_{(2^1)} l_1 \parallel (n\ell)^2 L \rangle \langle \left(\frac{1}{2}\right)^2 S \parallel s_1 \parallel \left(\frac{1}{2}\right)^2 S \rangle. \quad (3.7)
\end{aligned}$$

Si l'on se limite à la dépendance de $E_{s_0}^J$ par rapport à J , on obtient

$$E_{s_0}^J = A (-1)^{L+S+J} \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{matrix} \right\}, \quad (3.8)$$

où A est une constante. Le $6j$ apparaissant dans la relation (3.8) se calcule aisément au moyen de la formule de Racah (III 2.3). On trouve:

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ b & a & 1 \end{matrix} \right\} = (-1)^{a+b+c+1} \frac{2 \left[a(a+1) + b(b+1) - c(c+1) \right]}{\left[2a(2a+1)(2a+2) 2b(2b+1)(2b+2) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.9)$$

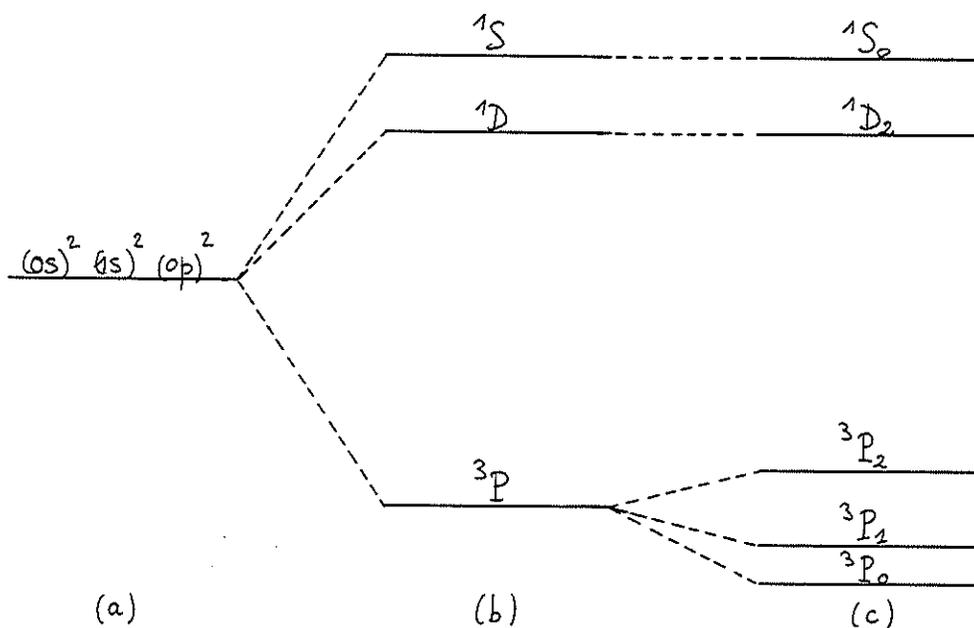
Par conséquent

$$E_{s_0}^J = B \left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right], \quad (3.10)$$

où B est une constante. On peut montrer que le résultat obtenu est valable également lorsque les deux électrons occupent des orbitales différentes et d'une manière générale pour un nombre quelconque d'électrons.

Prenons comme exemple la configuration fondamentale de l'atome de carbone $(0s)^2 (1s)^2 (0p)^2$. Les deux électrons dans chacune des couches $0s$ et $1s$ sont caractérisés par $L = S = 0$ et ne jouent par conséquent aucun rôle dans les couplages de moments cinétiques ; le moment cinétique orbital et le spin total des électrons de l'atome sont

ceux des électrons dans la couche $0p$. Si l'on tient compte des corrélations entre les électrons, mais non du couplage spin-orbite, la configuration fondamentale comporte les trois niveaux 3P , 1D et 1S représentés dans la partie b de la figure ci-dessous. Lorsque l'on introduit le couplage spin-orbite, les niveaux 1D et 1S restent inchangés, tandis que le niveau 3P se sépare en trois sous-niveaux, correspondant à $J = 0, 1, 2$ respectivement. Expérimentalement, on trouve que la constante B est positive, ce qui donne le spectre de la partie c de la figure ci-dessous.



Niveaux de la configuration fondamentale de l'atome de carbone

- (a) sans corrélation entre les électrons et sans couplage spin-orbite
- (b) avec corrélations entre les électrons et sans couplage spin-orbite
- (c) avec corrélations entre les électrons et couplage spin-orbite.

4. Structure hyperfine

Jusqu'à présent, nous avons traité le noyau comme une charge ponctuelle. En réalité, le noyau possède une structure interne, qui a une influence sur le mouvement électronique. Il en résulte des corrections à la structure fine des spectres électroniques, qui portent le nom de structure hyperfine.

Le noyau possède un moment cinétique, que nous désignerons par \bar{I} . Il s'ajoute au moment cinétique total \bar{J} des électrons pour donner le moment cinétique total \bar{F} de l'atome :

$$\bar{F} = \bar{I} + \bar{J} . \quad (4.1)$$

Les valeurs possibles de F sont données par les règles d'inégalités triangulaires

$$|I - J| \leq F \leq I + J . \quad (4.2)$$

Lorsque l'on abandonne l'hypothèse relative au caractère ponctuel du noyau, le hamiltonien de l'atome se compose de trois parties

$$H = H_N + H_e + H_i , \quad (4.3)$$

où H_N est le hamiltonien du noyau, H_e le hamiltonien des électrons dans le champ du noyau supposé ponctuel et H_i la correction au hamiltonien électronique provenant de la structure du noyau. Comme nous le verrons plus loin, les corrections conduisant à la structure hyperfine sont très faibles vis-à-vis de la structure fine. Par conséquent, le hamiltonien H_i peut être traité au moyen du calcul des perturbations du premier ordre. Dans le hamiltonien non perturbé, $H_N + H_e$, il y a découplage entre les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que ses vecteurs propres sont le produit d'un vecteur propre nucléaire et d'un vecteur propre électronique :

$$H_N |\alpha I M_I\rangle = E_{\alpha I} |\alpha I M_I\rangle, \quad (4.4)$$

$$H_e |\beta J M_J\rangle = E_{\beta J} |\beta J M_J\rangle, \quad (4.5)$$

$$(H_N + H_e) |\alpha I M_I\rangle |\beta J M_J\rangle = (E_{\alpha I} + E_{\beta J}) |\alpha I M_I\rangle |\beta J M_J\rangle. \quad (4.6)$$

En effectuant le couplage de moments cinétiques (4.1), on obtient

$$(H_N + H_e) |\alpha\beta I J F M\rangle = (E_{\alpha I} + E_{\beta J}) |\alpha\beta I J F M\rangle. \quad (4.7)$$

Ici α et β désignent les nombres quantiques nécessaires pour compléter la spécification des fonctions d'onde nucléaire et électronique respectivement. La correction d'énergie due au hamiltonien H_i est donnée par

$$\Delta E = \langle \alpha\beta I J F M | H_i | \alpha\beta I J F M \rangle. \quad (4.8)$$

La contribution la plus importante à la structure hyperfine provient du fait que le noyau, à l'exemple de l'électron, possède un moment dipolaire magnétique. Le moment magnétique de l'électron se mesure en magnétons de Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}, \quad (4.9)$$

où m est la masse de l'électron. Le moment magnétique du noyau se mesure en magnétons nucléaires

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2Mc}, \quad (4.10)$$

où M est la masse du proton. On trouve expérimentalement que le moment magnétique du noyau est donné par

$$\bar{\mu} = \mu_N g \bar{I} , \quad (4.11)$$

où g est un facteur positif ou négatif, de l'ordre de l'unité, qui varie d'un noyau à l'autre et que l'on appelle facteur gyromagnétique. Du fait de son moment magnétique, le noyau crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique orbital des électrons: cette interaction est responsable de la structure hyperfine magnétique. Comme la structure fine est due à l'interaction du moment magnétique intrinsèque de l'électron avec son moment magnétique orbital et que

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{1836} , \quad (4.12)$$

la structure hyperfine (magnétique) est un effet environ 10^{-5} fois plus petit que la structure fine.

La contribution suivante à la structure hyperfine provient de l'extension finie de la densité de charge nucléaire et plus particulièrement de l'existence, dans un certain nombre de noyaux, d'un moment quadrupolaire électrique non nul : c'est la structure hyperfine électrostatique, connue aussi sous le nom d'effet Casimir.

5. Structure hyperfine magnétique

Du fait de son moment magnétique $\bar{\mu}$, le noyau crée un champ magnétique qui interagit avec la densité de courant $\bar{s}(\bar{r})$ des électrons. Suivant l'électrodynamique, l'énergie d'interaction magnétique vaut

$$H_i^{\text{mag}} = -\frac{1}{c} \int \bar{A}(\bar{r}) \cdot \bar{s}(\bar{r}) d\bar{r} , \quad (5.1)$$

où $\bar{A}(\bar{r})$ est le potentiel vecteur créé par le noyau. En dehors du noyau, le potentiel $\bar{A}(\bar{r})$ est le potentiel d'un dipole magnétique, soit

$$\bar{A}(\bar{r}) = \frac{\bar{\mu} \wedge \bar{r}}{r^3} . \quad (5.2)$$

Par conséquent

$$H_i^{mag} = -\frac{1}{c} \int \frac{(\bar{\mu} \wedge \bar{r}) \cdot \bar{s}}{r^3} d\bar{r} = -\frac{1}{c} \int \bar{\mu} \cdot \left(\frac{\bar{r} \wedge \bar{s}}{r^3} \right) d\bar{r} . \quad (5.3)$$

Or le champ magnétique créé par la densité de courant \bar{s} (\bar{r}) au point $r = 0$ est donné par

$$\bar{H}_0 = \frac{1}{c} \int \frac{\bar{r} \wedge \bar{s}}{r^3} d\bar{r} , \quad (5.4)$$

et l'on trouve donc que

$$H_i^{mag} = -\bar{\mu} \cdot \bar{H}_0 . \quad (5.5)$$

Notons que cette expression n'est valable que quand la partie de la distribution de courant \bar{s} qui se trouve à l'intérieur du noyau ne contribue pas de manière appréciable à H_i . C'est le cas sauf pour les électrons s. Même pour ceux-ci, on trouve que la partie de \bar{s} qui se trouve à l'intérieur du noyau n'apporte qu'une faible correction, que l'on peut négliger en première approximation. Introduisant dans (5.5) l'expression (4.11), on obtient finalement

$$H_i^{mag} = -\mu_N g \bar{I} \cdot \bar{H}_0 . \quad (5.6)$$

La correction d'énergie due au hamiltonien (5.6) est donnée par l'expression (4.8), soit

$$\Delta E^{mag} = -\mu_N g \langle \alpha \beta I J F M | \bar{I} \cdot \bar{H}_0 | \alpha \beta I J F M \rangle . \quad (5.7)$$

Le moment cinétique du noyau \bar{I} n'agit que sur la partie nucléaire de la fonction d'onde, tandis que le champ \bar{H}_0 ne dépend que des coor-

données des électrons. On peut donc appliquer la formule (V 6.14) à l'élément de matrice (5.7) :

$$\Delta E^{mag} = -\mu_N g (-1)^{I+J+F} \left[(2I+1)(2J+1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J & I & 1 \end{Bmatrix} \\ \times \langle \alpha I \| I \| \alpha I \rangle \langle \beta J \| H_0 \| \beta J \rangle. \quad (5.8)$$

Si l'on se limite à la dépendance de ΔE par rapport au moment cinétique total F de l'atome, on obtient

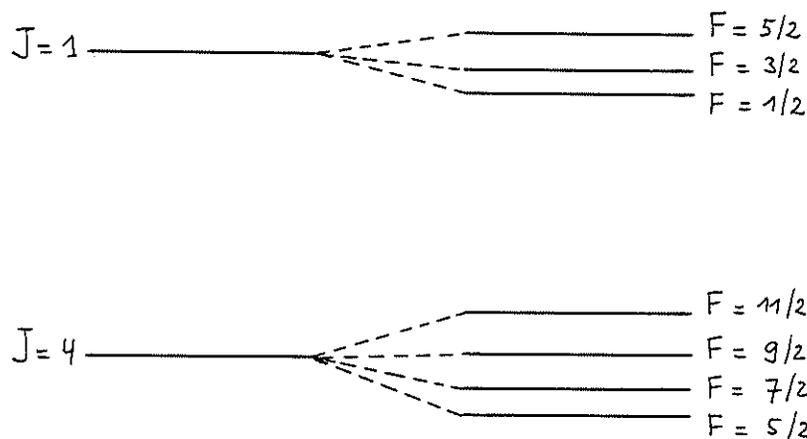
$$\Delta E^{mag} = A (-1)^{I+J+F} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J & I & 1 \end{Bmatrix} \quad (5.9)$$

ou

$$\Delta E^{mag} = B \left[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \right], \quad (5.10)$$

en tenant compte de la relation (3.9). Ici A et B sont des quantités indépendantes de F .

Lorsqu'on effectue des mesures spectroscopiques grossières, on voit des niveaux électroniques caractérisés chacun par une valeur donnée de J . Mais si l'on effectue des mesures plus fines, on constate qu'en réalité chaque niveau est subdivisé en sous-niveaux caractérisés chacun par une valeur donnée de F (comprise entre $|I - J|$ et $I + J$). Ces sous-niveaux sont au nombre de $2I + 1$ ou $2J + 1$ suivant que $J \geq I$ ou $J < I$. Considérons l'exemple d'un atome dont le noyau a un moment cinétique $I = 3/2$ et supposons que deux niveaux voisins du spectre électronique possèdent les moments cinétiques $J = 4$ et $J = 1$ respectivement. On observe que le niveau à $J = 1$ se subdivise en sous-niveaux caractérisés par $F = 1/2, 3/2$ et $5/2$, tandis que le niveau à $J = 4$ se sépare en sous-niveaux caractérisés par $F = 5/2, 7/2, 9/2$ et $11/2$.



Exemple de structure hyperfine magnétique

Lorsque la valeur de J est élevée, le nombre de sous-niveaux de structure hyperfine est égal à $2I + 1$. Il fournit donc une mesure directe et facile du moment cinétique du noyau. Une fois que celui-ci a été déterminé, le moment magnétique du noyau sera connu, en vertu de la relation (4.11), dès que l'on aura pu mesurer le facteur gyromagnétique g . Or la constante B de la relation (5.10), qui détermine l'espacement des sous-niveaux de structure hyperfine, est proportionnelle à g . L'observation de la structure hyperfine constitue donc une méthode de mesure du moment magnétique du noyau. Cette méthode est couramment utilisée dans la pratique.

6. Effet Casimir

La principale correction à la structure hyperfine magnétique provient du caractère non ponctuel de la densité de charge du noyau. La contribution au hamiltonien H_i provenant de l'extension finie du noyau est donnée par

$$H_i^{el} = - \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\bar{r}^{(i)} - \bar{R}^{(j)}|} + \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r^{(i)}} \quad , \quad (6.1)$$

où $\bar{r}^{(i)}$ ($i = 1, \dots, Z$) est la coordonnée du i^e électron et $\bar{R}^{(j)}$ celle du j^e proton du noyau.

La formule de Neumann

$$\frac{1}{|\bar{r} - \bar{R}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \alpha), \quad (6.2)$$

avec (cf. (IV 9.9))

$$P_l(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\omega) Y_{lm}(\Omega), \quad (6.3)$$

où α est l'angle entre \bar{r} et \bar{R} et $r_{<}$ et $r_{>}$ sont respectivement la plus petite et la plus grande des longueurs r et R , permet de développer H_i^{el} en multipôles :

$$\begin{aligned} H_i^{el} &= -e^2 \left\{ \left(\sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{r^{(i)}} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r^{(i)}} \right) + \frac{4\pi}{3} \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{1m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^2} \sum_{j=1}^Z R^{(j)} Y_{1m}(\Omega^{(j)}) \right. \\ &\quad + \frac{4\pi}{5} \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{2m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_{2m}(\Omega^{(j)}) + \dots \text{ pour } r^{(i)} > R^{(j)} \\ &\quad + \left(\sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{R^{(j)}} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r^{(i)}} \right) + \frac{4\pi}{3} \sum_m \sum_{i=1}^Z r^{(i)} Y_{1m}^*(\omega^{(i)}) \sum_{j=1}^Z \frac{Y_{1m}(\Omega^{(j)})}{(R^{(j)})^2} \\ &\quad \left. + \frac{4\pi}{5} \sum_m \sum_{i=1}^Z (r^{(i)})^2 Y_{2m}^*(\omega^{(i)}) \sum_{j=1}^Z \frac{Y_{2m}(\Omega^{(j)})}{(R^{(j)})^3} + \dots \right\} \text{ pour } r^{(i)} < R^{(j)}. \quad (6.4) \end{aligned}$$

Parmi les termes extérieurs ($r^{(i)} > R^{(j)}$), le premier à être différent de zéro est le terme dipolaire

$$-\frac{4\pi}{3} e^2 \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{1m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^2} \sum_{j=1}^Z R^{(j)} Y_{1m}(\Omega^{(j)}). \quad (6.5)$$

Cependant, étant de parité impaire, ce terme ne donne aucune contribution à la valeur moyenne (4.8). Il en est ainsi de tous les multipôles impairs. Dès lors, le premier terme qui donne une contribution non nulle est le terme quadrupolaire

$$-\frac{4\pi}{5} e^2 \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{2m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_{2m}(\Omega^{(j)}). \quad (6.6)$$

Il est responsable de l'effet Casimir. Sa dépendance en les variables angulaires des protons $\Omega^{(j)}$ en fait un terme fonction du moment cinétique du noyau, c'est-à-dire un terme affectant spécifiquement la structure hyperfine. Nous allons étudier ci-dessous son effet.

Parmi les termes intérieurs ($r^{(i)} < R^{(j)}$), le premier terme non nul est le terme monopolaire

$$Z e^2 \left(\sum_{i=1}^Z \frac{1}{r^{(i)}} - \sum_{j=1}^Z \frac{1}{R^{(j)}} \right). \quad (6.7)$$

Comme il ne dépend pas des variables angulaires des protons, il n'affecte pas la structure hyperfine. Il provoque un déplacement d'ensemble du multiplet de structure hyperfine, déplacement qui est du même ordre de grandeur que la structure hyperfine elle-même : c'est l'effet de volume. Comme nous nous intéressons à la structure hyperfine, nous n'allons pas étudier cet effet ici.

Pour l'étude des corrections à la structure hyperfine magnétique dues à l'extension finie de la distribution de charge du noyau, on est donc amené à considérer le hamiltonien

$$H_i^{el} = -\frac{4\pi}{5} e^2 \left(\sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \right). \quad (6.8)$$

La correction d'énergie due à ce hamiltonien est donnée par l'expression (4.8), soit

$$\Delta E^{el} = -\frac{4\pi}{5} e^2 \langle \alpha \beta I J F \parallel \left(\sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(Q^{(j)}) \right) \parallel \alpha \beta I J F \rangle. \quad (6.9)$$

En vertu de la relation (V 6.14), on obtient

$$\begin{aligned} \Delta E^{el} &= -\frac{4\pi}{5} e^2 (-1)^{I+J+F} \left[(2I+1)(2J+1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J & I & 2 \end{Bmatrix} \\ &\times \langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(Q^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle \\ &\times \langle \beta J \parallel \sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \parallel \beta J \rangle. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Le symbole $6j$ qui apparaît dans cette expression se calcule aisément au moyen de la formule de Racah (III 2.3). On trouve :

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ b & a & 2 \end{Bmatrix} = (-1)^s \cdot \frac{2 \left[3X(X-1) - 4a(a+1)b(b+1) \right]}{\left[(2a-1)2a(2a+1)(2a+2)(2a+3)(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2b+3) \right]^{1/2}}, \quad (6.11)$$

$$\text{où} \quad s = a + b + c, \quad (6.12)$$

$$X = a(a+1) + b(b+1) - c(c+1). \quad (6.13)$$

En posant

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1), \quad (6.14)$$

la formule (6.10) se transforme en

$$\Delta E^{el} = A \left[3 K(K+1) - 4 I(I+1) J(J+1) \right] \langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle$$

$$\times \langle \beta J \parallel \sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(2^{(i)})^3} \parallel \beta J \rangle, \quad (6.15)$$

où A est une constante indépendante de F.

En vertu du théorème de Wigner-Eckart (V 4.1) correspondant à $k = 2$, $q = 0$, l'élément de matrice réduit nucléaire est égal à

$$\langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle$$

$$= \frac{\langle \alpha II \mid \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \mid \alpha II \rangle}{\langle II 2_0 \mid II \rangle} \quad (6.16)$$

Le coefficient de Clebsch-Gordan qui apparaît au dénominateur de la relation (6.16) vaut en vertu de (II 5.20)

$$\langle II 2_0 \mid II \rangle = \left[\frac{2I(2I-1)}{(2I+2)(2I+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.17)$$

et la fonction $Y_{2_0}(\Omega^{(j)})$ est égale en vertu de (I 3.47) à

$$Y_{2_0}(\Omega^{(j)}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \Theta^{(j)} - 1). \quad (6.18)$$

Par conséquent

$$\langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left[\frac{(2I+2)(2I+3)}{2I(2I-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \alpha II \mid \sum_{j=1}^Z [3 (Z^{(j)})^2 - (R^{(j)})^2] \mid \alpha II \rangle. \quad (6.19)$$

L'élément de matrice du membre de droite porte le nom de moment quadrupolaire électrique du noyau

$$Q = \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z [3 (Z^{(j)})^2 - (R^{(j)})^2] | \alpha II \rangle \quad (6.20)$$

et se mesure en barns ($= 10^{-24} \text{ cm}^2$). On trouve donc finalement que

$$\Delta E^{el} = B Q [3 K(K+1) - 4 I(I+1) J(J+1)] \langle \beta J | \sum_{i=1}^Z \frac{V_2(\omega^{(i)})}{(2^{(i)})^3} | \beta J \rangle, \quad (6.21)$$

où B est une constante indépendante de F.

La première caractéristique importante de la correction d'énergie (6.21) est qu'elle modifie l'espacement entre les sous-niveaux de structure hyperfine, dû à l'interaction magnétique. La dépendance par rapport au moment cinétique total F de l'atome est entièrement contenue dans le terme entre crochets.

La seconde caractéristique importante de la correction d'énergie (6.21) est qu'elle est proportionnelle au moment quadrupolaire électrique du noyau. Examinons la signification physique de cette quantité. On peut récrire la relation (6.20) sous la forme

$$Q = \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z [2 (Z^{(j)})^2 - (X^{(j)})^2 - (Y^{(j)})^2] | \alpha II \rangle. \quad (6.22)$$

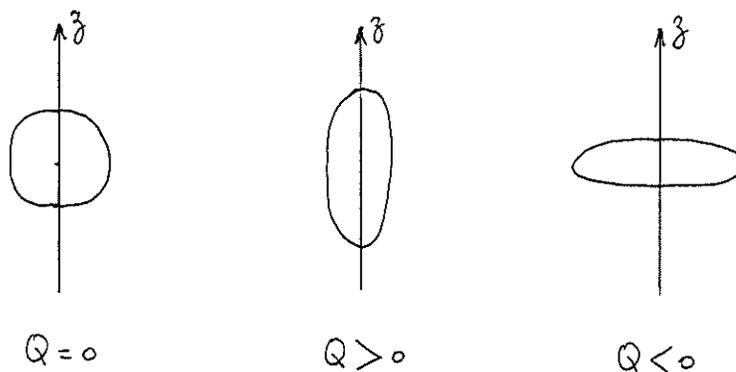
Lorsque la distribution de charge du noyau est à symétrie sphérique, on a

$$\begin{aligned} \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (X^{(j)})^2 | \alpha II \rangle &= \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (Y^{(j)})^2 | \alpha II \rangle \\ &= \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (Z^{(j)})^2 | \alpha II \rangle \end{aligned} \quad (6.23)$$

et le moment quadrupolaire est nul. Lorsque la distribution de charge est allongée dans le sens de l'axe z, on a

$$\langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (Z^{(j)})^2 | \alpha II \rangle \quad > \quad \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z \left\{ \begin{array}{l} (X^{(j)})^2 \\ (Y^{(j)})^2 \end{array} \right\} | \alpha II \rangle \quad (6.24)$$

et le moment quadrupolaire est positif. Inversement lorsque la distribution de charge est aplatie, le moment quadrupolaire est négatif.



Moment quadrupolaire d'une distribution de charge

Le moment quadrupolaire donne donc des renseignements précieux sur la déformation des noyaux.

L'effet Casimir n'existe que dans les atomes dont le noyau est déformé. Il a été observé pour la première fois en 1935 par Schüler et Schmidt dans le spectre hyperfin des éléments Eu et Lu et expliqué l'année suivante par Casimir. La découverte de Schüler et Schmidt a été la première indication d'une distribution de charge nucléaire non sphérique. A ce jour, on a déterminé le moment quadrupolaire d'environ 150 noyaux. Actuellement, on sait qu'il existe dans le tableau périodique trois régions dans lesquelles les noyaux sont déformés : les noyaux dont le nombre de masse A est voisin de 25, la région des terres rares ($150 < A < 190$), à laquelle appartiennent Eu et Lu, et celle des noyaux très lourds ($A > 215$).

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