



# PHYSIQUE ATOMIQUE

Notes de Cours  
IOGS Bordeaux  
Simon BERNON

Cycle Ingénieur - 2<sup>ème</sup> année - Bordeaux

Année universitaire 2024-2025



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Rappel de Mécanique Quantique</b>	<b>5</b>
1.1	Modèle du corps noir . . . . .	5
1.1.1	Catastrophe ultraviolette . . . . .	6
1.1.2	Hypothèse de Planck . . . . .	6
1.1.3	Dualité ondes-corpuscules . . . . .	7
1.1.4	Interférences des ondes de matières . . . . .	7
1.2	Formalisme de la mécanique quantique . . . . .	7
1.2.1	Fonctions d'ondes . . . . .	7
1.2.2	Observables et opérateurs . . . . .	8
1.2.3	Commutation des observables . . . . .	9
1.3	Mesures . . . . .	11
1.3.1	Généralités . . . . .	11
1.3.2	Espace de Hilbert . . . . .	11
1.4	Complément : Commutation des observables . . . . .	12
1.4.1	Lien entre les degrés de liberté . . . . .	12
1.4.2	Espaces propres . . . . .	12
1.4.3	Évolution . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Atome d'hydrogène</b>	<b>15</b>
2.0.1	Description du système . . . . .	15
2.0.2	Moment cinétique . . . . .	16
2.0.3	Retour sur le moment cinétique orbital . . . . .	17
2.0.4	Partie radiale de l'atome d'hydrogène . . . . .	17
2.1	Complément CM2 : L'atome d'hydrogène . . . . .	18

<b>3</b>	<b>Rôle du Spin de l'électron</b>	<b>21</b>
3.0.1	Existence d'un spin . . . . .	21
3.0.2	Interaction spin-orbite . . . . .	21
3.0.3	Structure fine de l'atome . . . . .	22
3.0.4	Structure hyperfine de l'atome . . . . .	23
3.1	Complément : Somme de moments cinétiques . . . . .	23
3.1.1	Contexte . . . . .	23
3.1.2	Résultat . . . . .	23
3.2	Complément : Structure hyperfine . . . . .	25
3.2.1	Structure Hyperfine de l'Hydrogène . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Méthode d'approximation</b>	<b>29</b>
4.0.1	Développement limité à l'ordre zéro . . . . .	30
4.0.2	Développement limité à l'ordre un (non-dégénéré) . . . . .	30
4.0.3	Développement limité à l'ordre deux (non-dégénéré) . . . . .	31
4.0.4	Développement limité à l'ordre un (dégénéré) . . . . .	32
4.1	Complément : Théorie des perturbations pour des niveaux dégénérés . . . . .	33
4.1.1	Rappel des équations . . . . .	33
4.2	Positionnement du problème . . . . .	33
4.2.1	Résolution . . . . .	33
4.3	Perturbation dépendantes du temps . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Règle de sélection</b>	<b>39</b>
5.1	Complément : Règles de sélection . . . . .	40
5.1.1	Objectif . . . . .	40
5.2	Résolution . . . . .	40
5.3	Résultats . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Ensemble de systèmes à deux niveaux ouverts</b>	<b>43</b>
6.1	Evolution de l'état atomique . . . . .	43
6.2	Effet de l'atome sur le champ . . . . .	44

# Chapitre 1

## Rappel de Mécanique Quantique

### 1.1 Modèle du corps noir

Un corps noir est une enceinte fermée, parfaitement absorbante à toutes les longueurs d'ondes  $\lambda$  et en équilibre thermique à la température  $T$  avec le rayonnement électromagnétique qu'elle renferme. Ses parois peuvent être modélisées par un ensemble de dipôle qui absorbent l'énergie du rayonnement contenu dans l'enceinte et la réémettent de manière incohérente tout en conservant l'énergie. La source du champ présent dans l'enceinte provient de la température des parois.

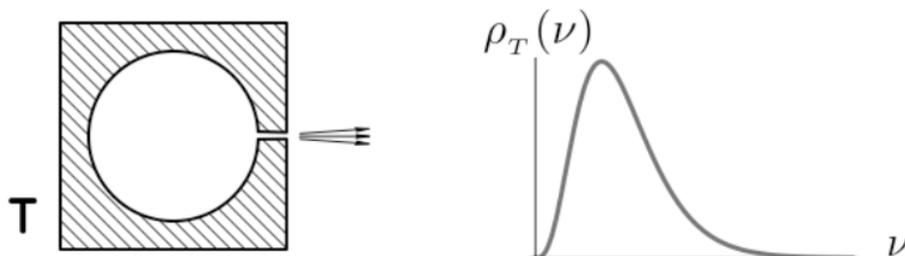


FIGURE 1.1 – Densité d'énergie en fonction de la fréquence de rayonnement.

On va exprimer la densité d'énergie comme le produit de deux fonctions

- la densité de mode par unité de volume  $\mathcal{D}(\nu)$
- et l'énergie par mode  $\bar{E}(\nu)$

de sorte que :

$$\rho_T(\nu) = \mathcal{D}(\nu) \times \bar{E}(\nu).$$

### 1.1.1 Catastrophe ultraviolette

En utilisant  $n(\nu)$ , le nombre de modes dans l'intervalle de fréquence  $[0, \nu]$ , on peut exprimer la densité de modes par :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}(\nu) &= \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial n(\nu)}{\partial \nu} \\ &= \underbrace{\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial n(\nu)}{\partial h}}_{=\mathcal{D}(h)} \times \frac{\partial h}{\partial \nu} \\ &= \frac{h^2}{\pi^2} \times \frac{2\pi}{c}\end{aligned}$$

Par ailleurs, l'énergie émise par mode suit une loi de Boltzmann :

$$\bar{E}(\nu) = \int_0^\infty E \times \frac{\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} dE = \int_0^\infty \frac{E}{k_B T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = k_B T.$$

On trouve alors une densité d'énergie de la forme :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi^2}{c^3} \nu^2 k_B T.$$

Ce résultat ne coïncide en réalité qu'aux basses fréquences (grandes longueurs d'ondes) : c'est la **catastrophe ultraviolette**.

### 1.1.2 Hypothèse de Planck

On ne peut pas avoir accès à toutes les énergies. Il faut passer du continu au discret de sorte que **l'énergie stockée dans les modes de fréquences  $\nu$  soit quantifiée et ne puisse être qu'un multiple entier de l'énergie d'un photon correspondant  $h\nu$**  :

$$E = E_n = nh\nu, n \in \mathbb{N}$$

Le nouveau calcul de l'énergie moyenne permet d'obtenir une nouvelle forme pour  $\rho(\nu)$  qui rend compte du comportement à la fois aux basses fréquences et aux hautes fréquences (calcul d'équivalent en  $\nu$  allant vers 0 ou  $\infty$ ) :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi^2}{c^3} h\nu^2 \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}.$$

La catastrophe ultraviolette est résolue par l'hypothèse de Planck.

### 1.1.3 Dualité ondes-corpuscules

Il apparaît donc, par l'hypothèse de Planck, que le **champ électromagnétique est quantifié** et que **la lumière (ondulatoire) a des aspects corpusculaires**.

De Broglie a poussé plus loin cette réflexion en postulant que les corpuscules de matières ont aussi des aspects ondulatoires. Il associe à toute particule de matière de masse  $m$  une **onde de De Broglie**  $\lambda_{DB}$  telle que

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \hbar \mathbf{k} \\ \lambda_{DB} &= \frac{h}{p} \end{aligned}$$

### 1.1.4 Interférences des ondes de matières

De même que Davisson et Germer ont, en 1927, réalisé expérimentalement la diffraction d'un faisceau d'électrons par un cristal de Nickel, on peut réaliser la diffraction d'atomes.

Le résultat obtenu est surprenant pour l'époque : la figure d'impact obtenue est en tout point identique à celle d'une figure d'interférences lumineuses. Cela confirme bel et bien le postulat de De Broglie affirmant que **la matière est une onde**.

#### Exemple pour le Neon

Pour une masse de  $m_{Ne} = 3,3 \cdot 10^{-26}$  kg, une vitesse  $v = \sqrt{2gx}$  avec  $x = 45$  cm, on peut déterminer l'interfrange de la figure d'interférence obtenu :  $\frac{\lambda D}{a} \simeq 0,94$  mm.

En conclusion, **il faut décrire chaque atome par une onde dont le module carré donne la probabilité de détecter l'atome en un point donné**.

## 1.2 Formalisme de la mécanique quantique

### 1.2.1 Fonctions d'ondes

Une description complète de l'état d'une particule dans l'espace à un instant donné se fait par une fonction d'onde complexe prenant ses valeurs dans tout l'espace :  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Son module carré,  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ , s'interprète comme la densité de probabilité de présence de la particule à la position  $\mathbf{r}$  à l'instant  $t$ .

Elle est naturellement normalisée sur tout l'espace :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = 1.$$

En optique de FOURIER, on a écrit l'onde lumineuse de la forme :

$$U(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} \int \tilde{U}(\nu) e^{2j\pi\nu r} d\nu e^{-j\omega t}$$

on peut prendre la transformée de FOURIER de la fonction d'onde (avec  $E = p^2/2m$ ) :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int \varphi(\mathbf{p}) e^{-i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)/\hbar} d^3\mathbf{p}.$$

L'équivalent des ondes planes pour les ondes de De Broglie est  $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$  avec  $E = p^2/2m$  et  $p = |\mathbf{p}| = h/\lambda_{DB}$ . L'analogie peut être poursuivie pour trouver la **relation d'incertitude de Heisenberg** qui stipule que :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Il n'y a égalité, comme en optique, que pour des fonctions d'ondes gaussiennes.

La fonction d'onde pour une *particule libre dans l'espace* est solution de l'**équation de Schrodinger dans le vide** :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t).$$

La transformée de FOURIER de la fonction d'onde est une fonction donnant l'amplitude de probabilité de l'impulsion  $\mathbf{p}$  :  $d^3P(\mathbf{p}) = |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3\mathbf{p}$ . Elle est aussi normalisée sur l'ensemble des impulsions  $\mathbf{p}$ .

## 1.2.2 Observables et opérateurs

En mécanique quantique, on peut associer aux grandeurs physiques des opérateurs qui agissent dans l'espace des fonctions d'ondes, ces dernières contenant alors toute l'information sur la particule étudiée.

Plus généralement, pour une grandeur physique  $S$  on associe l'observable  $\hat{S}$  qui est un opérateur linéaire et hermitien ( $\hat{S}^* = \hat{S}$ ) de sorte que l'on ait :

$$\langle s \rangle = \langle \psi | \hat{S} | \psi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) S \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Liste non exhaustive d'observables associées aux grandeurs physiques classiques :

Position	$\langle x \rangle$	$\hat{x}$	=	$x \times$
Impulsion	$\langle p_x \rangle$	$\hat{p}_x$	=	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
E. cinétique	$\langle E_c \rangle$	$\hat{E}_c$	=	$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
E. potentielle	$\langle V \rangle$	$\hat{V}(\mathbf{r})$	=	$V(\mathbf{r}) \times$
E. totale	$\langle H \rangle$	$\hat{H}$	=	$\hat{E}_c + \hat{V}(\mathbf{r})$
M. cinétique	$\langle \mathbf{L} \rangle$	$\hat{L}$	=	$-i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$

On verra que l'**Hamiltonien**  $\hat{H}$  a une importance capitale pour l'équation de Schrödinger avec contraintes extérieures :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right)}_{=\hat{H}} \psi.$$

Soit  $|\psi_\alpha\rangle$  état propre de  $\hat{A}$  de valeur propre  $a_\alpha$  (on a donc  $\hat{A}|\psi_\alpha\rangle = a_\alpha|\psi_\alpha\rangle$ ). Cette valeur propre est donnée par :

$$a_\alpha = \frac{\langle \psi_\alpha^* | \hat{A} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha^* | \psi_\alpha \rangle} = \frac{\int \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) [\hat{A} \psi_\alpha(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}}{\int |\psi_\alpha|^2 d^3\mathbf{r}} = a_\alpha^* \implies a_\alpha \in \mathbb{R}.$$

En outre, les états propres de l'énergie sont

$$\hat{H} \psi_\alpha = E_\alpha \psi_\alpha$$

soit, après introduction dans l'équation de Schrödinger dans le vide  $\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \right)$ , on trouve :

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}, t) = \psi_{\alpha 0}(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E_\alpha t}{\hbar}\right).$$

### 1.2.3 Commutation des observables

#### Lien entre les degrés de liberté

La relation de transformation de Fourier entre  $\Psi(\vec{r})$  et  $\varphi(\vec{p})$  a pour conséquence la relation d'incertitude de Heisenberg entre position et impulsion

$$\Delta \hat{x} \times \Delta \hat{p}_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.1)$$

$$\Delta \hat{x} \times \Delta \hat{p}_y \geq 0 \quad (1.2)$$

Plus généralement, l'inégalité de Cauchy Schwarz permet de démontrer la relation d'incertitude de Heisenberg généralisée :

$$\Delta \hat{A} \Delta \hat{B} \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle| \quad (1.3)$$

Cette expression définit le commutateur :  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}$ .

Le produit au sens des opérateurs/observables n'est habituellement pas commutatif et le commutateur n'a donc pas de raison d'être nul.

Ce résultat a des conséquences importantes lors de la mesure d'un système.

Supposons avoir deux observables  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  non commutantes et que l'on effectue une mesure de la variable  $a$ . Après la mesure, le système est dans un état propre  $\Psi_a$  de  $\hat{A}$ . On a alors  $\Delta a = 0$  et

donc  $\Delta b = \infty$ . La mesure de la variable  $a$  a placé le système dans un état d'incertitude maximal sur la *variable conjuguée*  $b$ . En conclusion, si les opérateurs ne commutent pas, la mesure de  $a$  influence fortement la mesure de  $b$ .

### Espaces propres

**Théorème :** Si  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  les sous espaces propres  $\mathcal{E}_A$  de  $\hat{A}$  sont stables par  $\hat{B}$ .

**Démo :**  $\hat{A}(\hat{B}|\psi_\alpha\rangle) = a_\alpha\hat{B}|\psi_\alpha\rangle$  soit  $\hat{B}|\psi_\alpha\rangle \in \mathcal{E}_A$ .

Ainsi, si deux observables commutent, les mesures peuvent être alternés sans pour autant se modifier l'une l'autre.

Etat :  $\psi \longrightarrow$  mesure de  $\hat{A} : \psi_\beta[a_\beta] \longrightarrow$  mesure de  $\hat{B} : \psi_{\beta,\alpha}[b_\alpha] \longrightarrow$  mesure de  $\hat{A} \longrightarrow \psi_{\beta,\alpha}[a_\beta]$

**Corollaire :** Si  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , alors il existe une base de vecteur propre commun à  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ .

Ce théorème définit une méthode pour caractériser un système quantique de manière non équivoque. Pour caractériser un système, il faut mesurer l'ensemble de ces degrés de liberté en appliquant une série de mesure. Dans le langage de la mécanique quantique cela revient à mesurer le système suivant une série d'observables. Si nous avons suffisamment d'observables qui commutent deux à deux pour décrire tous les degrés de liberté, la description du système est alors complète puisque tous les états peuvent être étiquetés par les valeurs propres correspondantes. On parle alors d'ECOC :

**ECOC : Ensemble Complet d'Observables qui Commutent.**

### Évolution

On peut montrer via l'équation de Schrodinger que l'on a :

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi\rangle + \left\langle\psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\psi\right\rangle$$

Dans cette expression, il s'avère que la dérivée temporelle de l'observable  $\left(\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right)$  est généralement nulle de sorte que l'on a :

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi\rangle.$$

L'évolution temporelle de la valeur moyenne de la variable  $a$  est déterminée par la relation de commutation entre l'observable  $\hat{A}$  et l'Hamiltonien  $\hat{H}$ .

Par conséquent, si  $\hat{A}$  et  $\hat{H}$  commutent,  $\langle a \rangle$  n'évoluera pas dans le temps. On parle alors de constante du mouvement.

## 1.3 Mesures

### 1.3.1 Généralités

Soit un système quantique dans un état initial  $\psi$  sur lequel on réalise une mesure. Il se retrouve alors dans un nouvel état  $\psi'$ . La mesure revient donc à appliquer un opérateur  $\hat{A}$ .

#### Résultats

\*  $\psi'$  est un état propre de  $\hat{A}$  de valeur  $a_\alpha$ .

\*  $a_\alpha$  est le résultat de la mesure et  $a_\alpha = \frac{\int \Psi_\alpha^*(\vec{r}) [\hat{A}\Psi_\alpha(\vec{r})] d^3\vec{r}}{\int |\Psi_\alpha(\vec{r})|}$

\* L'opérateur  $\hat{A}$  étant hermitien,  $a_\alpha$  est nécessairement réel. Comme  $a_\alpha$  est le résultat de la mesure d'une quantité physique, cela est nécessaire.

\* la probabilité de détecter  $a_\alpha$  est de  $P(a_\alpha) = |\langle \psi_\alpha | \psi \rangle|^2$ .

### 1.3.2 Espace de Hilbert

La fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  ou sa transformée de Fourier  $\varphi(\mathbf{p})$  sont deux fonctions mathématiques différentes mais qui décrivent le même objet. Comment résoudre ce problème ?

#### Notation de Dirac

L'état de la particule est stocké dans un vecteur :  $|\psi\rangle$ . L'ensemble de ces vecteurs forme un espace de Hilbert. Il est donc muni d'un produit scalaire hermitien, c'est à dire que

$$\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle^* = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle.$$

Dans l'ensemble des fonctions d'énergie finie  $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$  on a :

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

#### Intérêts

\* Description des variables discrètes (polar/spin/saveur)

\* Combiner les degrés de liberté *via* le produit tensoriel.  $\zeta$  un degré de liberté, on associe un espace de Hilbert.

Position  $x$  —  $\mathcal{E}_x$       $\psi(x) = |\psi_x\rangle$ .

Position  $y$  —  $\mathcal{E}_y$       $\psi(y) = |\psi_y\rangle$ .

Spin  $s$  —  $\mathcal{E}_s$   $\psi(s) = |\psi_s\rangle$ .

$$|\psi\rangle = |\psi_x\rangle \otimes |\psi_y\rangle \otimes |\psi_s\rangle$$

$$\hat{x}|\psi\rangle = (\hat{x} \otimes \hat{1}_y \otimes \hat{1}_s)(|\psi_x\rangle \otimes |\psi_y\rangle \otimes |\psi_s\rangle)$$

Le produit tensoriel permet soit de décrire plusieurs degrés de liberté d'une seule particule soit un seul degré de liberté pour plusieurs particules. Par exemple on pourrait définir l'opérateur spin :

$$\hat{S} = \hat{S}_1 \otimes \hat{S}_2.$$

## 1.4 Complément : Commutation des observables

### 1.4.1 Lien entre les degrés de liberté

La relation de transformation de Fourier entre  $\Psi(\vec{r})$  et  $\varphi(\vec{p})$  a pour conséquence la relation d'incertitude de Heisenberg entre position et impulsion

$$\Delta\hat{x} \times \Delta\hat{p}_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.4)$$

$$\Delta\hat{x} \times \Delta\hat{p}_y \geq 0 \quad (1.5)$$

Plus généralement, l'inégalité de Cauchy Schwarz permet de démontrer la relation d'incertitude de Heisenberg généralisée :

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2}|\langle\psi|\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle| \quad (1.6)$$

Cette expression définit le commutateur :  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ .

Le produit au sens des opérateurs/observables n'est habituellement pas commutatif et le commutateur n'a donc pas de raison d'être nul.

Ce résultat a des conséquences importantes lors de la mesure d'un système.

Supposons avoir deux observables  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  non commutantes et que l'on effectue une mesure de la variable  $a$ . Après la mesure, le système est dans un état propre  $\Psi_a$  de  $\hat{A}$ . On a alors  $\Delta a = 0$  et donc  $\Delta b = \infty$ . La mesure de la variable  $a$  a placé le système dans un état d'incertitude maximal sur la *variable conjuguée*  $b$ . En conclusion, si les opérateurs ne commutent pas, la mesure de  $a$  influence fortement la mesure de  $b$ .

### 1.4.2 Espaces propres

**Théorème :** Si  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  les sous espaces propres  $\mathcal{E}_A$  de  $\hat{A}$  sont stables par  $\hat{B}$ .

**Démo :**  $\hat{A}(\hat{B}|\psi_\alpha\rangle) = a_\alpha\hat{B}|\psi_\alpha\rangle$  soit  $\hat{B}|\psi_\alpha\rangle \in \mathcal{E}_A$ .

Ainsi, si deux observables commutent, les mesures peuvent être alternés sans pour autant se modifier l'une l'autre.

Etat :  $\psi \longrightarrow$  mesure de  $\hat{A} : \psi_\beta[a_\beta] \longrightarrow$  mesure de  $\hat{B} : \longrightarrow \psi_{\beta,\alpha}[b_\alpha] \longrightarrow$  mesure de  $\hat{A} \longrightarrow \psi_{\beta,\alpha}[a_\beta]$

Ce théorème définit une méthode pour caractériser un système quantique de manière non équivoque. Pour caractériser un système, il faut mesurer l'ensemble de ces degrés de liberté en appliquant une série de mesure. Dans le langage de la mécanique quantique cela revient à mesurer le système suivant une série d'observables. Si nous avons suffisamment d'observables qui commutent deux à deux pour décrire tous les degrés de liberté, la description du système est alors complète puisque tous les états peuvent être étiquetés par les valeurs propres correspondantes. On parle alors d'ECOC :

**ECOC : Ensemble Complet d'Observables qui Commutent**

### 1.4.3 Évolution

On peut montrer via l'équation de Schrodinger que l'on a :

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi\rangle + \left\langle\psi\left|\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right|\psi\right\rangle$$

Dans cette expression, il s'avère que la dérivée temporelle de l'observable  $\left(\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right)$  est généralement nulle de sorte que l'on a :

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi\rangle.$$

L'évolution temporelle de la valeur moyenne de la variable  $a$  est déterminée par la relation de commutation entre l'observable  $\hat{A}$  et l'Hamiltonien  $\hat{H}$ .

Par conséquent, si  $\hat{A}$  et  $\hat{H}$  commutent,  $\langle a \rangle$  n'évoluera pas dans le temps. On parle alors de constante du mouvement.



# Chapitre 2

## Atome d'hydrogène

### 2.0.1 Description du système

Un proton  $p^+$  de masse  $M_p$  entouré d'un électron  $e^-$  de masse  $M_e$  placé dans un référentiel  $\mathcal{R}$ .

Le Hamiltonien du système est :

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}_p^2}{2M_p} + \frac{\mathbf{p}_e^2}{2M_e} + V(\mathbf{r})$$

Centre de masse :  $\mathbf{R} = \frac{M_p \mathbf{p}_p + M_e \mathbf{p}_e}{M_p + M_e}$  et  $\vec{\mathcal{P}} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$

Mouvement relatif :  $\mathbf{P} = \frac{M_p \mathbf{p}_p - M_e \mathbf{p}_e}{M_p + M_e}$  et  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p$

On peut re écrire :

$$\hat{H} = \frac{\vec{\mathcal{P}}^2}{2M} + \left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \right]$$

avec  $M = M_p + M_e$  et  $\mu = \frac{M_e M_p}{M_e + M_p} \simeq M_e$

**Problématique :** Quelles sont les états propres de l'énergie i.e les solutions de  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  ?

**Laplacien en sphérique :**  $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \cdot) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \sin \theta}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$

On décompose ce Laplacien :

$$\Delta = \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \cdot)}_{=A(\mathbf{r}) \times (-2m_e/\hbar^2)} + \underbrace{\frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \sin \theta}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)}_{=\hat{L}^2/\hbar^2}$$

et l'on a donc  $\hat{H} = \hat{A}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2m_e r^2} \hat{L}^2$  avec  $\hat{L}^2$  qui ne dépend que de  $\theta$  et  $\phi$ .

On a entre autre :

- $[\hat{A}, \hat{L}^2] = 0$  par indépendance des directions de l'espace  $(r, \theta, \phi)$
- $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$

Il existe une base commune de vecteur propre de  $\hat{H}$  et  $\hat{L}^2$  ne dépend que de  $\theta$  et  $\phi$ . On va donc chercher les fonctions d'onde de la forme :

$$R_{l,m}^n(\mathbf{r}) \times \phi_{l,m}(\theta, \phi)$$

**Le problème à résoudre**

$$\begin{cases} \left[ \hat{A}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2m_e r^2} \hat{L}^2 \right] R_{l,m}^n(\mathbf{r}) \phi_{l,m}(\theta, \phi) = E_{l,m}^n R_{l,m}^n(\mathbf{r}) \phi_{l,m}(\theta, \phi) \\ \hat{L}^2 \phi_{l,m}(\theta, \phi) = L_{l,m} \phi_{l,m}(\theta, \phi) \end{cases}$$

**Stratégie**

- D'abord on détermine les états propres de  $\hat{L}^2$  (dépendance angulaire).
- Puis on calcule la dépendance radiale (états propres de  $\hat{H}$  dans les sous-espaces propres de  $\hat{L}^2$ ).

## 2.0.2 Moment cinétique

**Moment cinétique orbital**

Rappel de la définition :  $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ .

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$$

soit plus généralement  $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}$ . Cette relation est la définition de tout moment cinétique.

**Cas général**

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}}$$

Trois degrés de libertés mais seulement deux sont pertinents car il y a une relation reliant les trois. Pour connaître parfaitement l'état, seules deux mesures sont nécessaires donc seulement deux observables qui de préférence commutent. Par exemple,  $\hat{\mathbf{J}}^2 (= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2)$  et  $\hat{J}_z$  conviennent.

Base commune choisie :  $|j, m\rangle$  telle que :

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle$$

## Quantification du moment cinétique

On définit deux nouveaux opérateurs  $\hat{J}^+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$  et  $\hat{J}^- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$  de sorte que l'on ait :

$$— \hat{\mathbf{J}}^2(\hat{J}^+|j, m\rangle) = \hat{J}^+(j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle)$$

$$— \hat{J}_z(\hat{J}^+|j, m\rangle) = \hat{J}^+((m+1)\hbar|j, m\rangle)$$

car la base  $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}^+] = 0$  et  $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}^-] = 0$ .

**Opérateur montant :**  $\hat{J}^+|j, m\rangle \propto |j, m+1\rangle$

**Opérateur descendant :**  $\hat{J}^-|j, m\rangle \propto |j, m-1\rangle$

On a  $|\hat{J}^+|j, m\rangle|^2 = \langle j, m|J^{+*}J^+|j, m\rangle$  avec  $J^{+*} = J^-$ .

Au final

$$|\hat{J}^+|j, m\rangle|^2 = (j(j+1) - m(m+1))\hbar^2 \geq 0.$$

De même

$$|\hat{J}^-|j, m\rangle|^2 = (j(j+1) - m(m-1))\hbar^2 \geq 0.$$

On doit donc avoir  $m$  borné entre  $-j$  et  $j$ . Puisque  $m$  est borné, il existe  $m_{\max}$  tel que  $|j, m_{\max}\rangle$  existe. Mais alors  $J^+|j, m_{\max}\rangle \propto \alpha|j, m_{\max}+1\rangle\dots$  Pour ne pas avoir de paradoxe, il faut nécessairement que  $\alpha = 0$  ce qui impose que  $m_{\max} = j$ .

Les intervalles entre deux entiers sont interdits. Les seules valeurs possibles pour  $m$  sont telles que  $\exists N \in \mathbb{N}, m + N = m_{\max} = j$ . Similairement,  $\exists N' \in \mathbb{N}, m - N' = m_{\min} = -j$ .

D'où  $j = \frac{N + N'}{2}$  et donc  $j$  est entier ou demi entier.

### 2.0.3 Retour sur le moment cinétique orbital

On sait que  $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  et  $\hat{L}_z \cdot \Psi_m(\mathbf{r}) = m\hbar \Psi_m(\mathbf{r})$  (définition du moment cinétique) d'où l'on tire :

$$\Psi_m(\mathbf{r}) = \phi_m(\mathbf{r}, \theta) \exp(im\varphi).$$

De plus  $\varphi$  est  $2\pi$ -périodique ce qui impose que  $m$  est un entier donc  $l$  est un entier aussi.

On définit  $\hat{L}_{\pm}$  tels que

$$\hat{L}_{\pm} Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \hbar Y_{l,m \pm 1}(\theta, \phi)$$

### 2.0.4 Partie radiale de l'atome d'hydrogène

On va écrire

$$\Psi(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = R_{l,m}^n(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

et

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}.$$

On connaît déjà  $Y_{l,m}$  par la partie précédente.

On cherche les états propres de l'énergie

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Equation de Schrodinger complète :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(\mathbf{r}) \right] R_{l,m}^n(\mathbf{r}) = ER_{l,m}^n(\mathbf{r}).$$

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont quantifiés selon :

$$E_n = \frac{E_I}{(n'+l+1)^2} = \frac{E_I}{n^2}$$

où  $n'$  nombre quantique radial et  $n$  le nombre quantique principal. L'énergie d'ionisation est égale à

$$E_I = \frac{me^4}{2\hbar^2} \simeq 13,6 eV.$$

## 2.1 Complément CM2 : L'atome d'hydrogène

Objectif : Chercher la fonction d'onde de l'électron de l'atome d'hydrogène.

Coordonnées sphériques  $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ .

Potentiel central  $V(r)$ .

Equation de Schrodinger :

$$\frac{i\hbar\partial}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m_e r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m_e r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 + V(r) \quad (2.1)$$

où  $\hat{\mathbf{L}}^2$  est le carré de l'opérateur moment cinétique orbital avec :

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$$

Comme  $\hat{\mathbf{L}}^2$  et  $\hat{H}$  commutent, on cherche les solutions sous la forme  $\Psi(\mathbf{r}) = Y_{l,m}(\theta, \phi) \cdot R_{l,m}^n(r)$  (séparation des variables)

Résultat : Si  $\mathbf{J}$  est un moment cinétique ( $\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar\hat{\mathbf{J}}$ ) alors il existe une base  $|j, m\rangle$  unique telle que :

$$- \hat{\mathbf{J}}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle$$

$$- \hat{\mathbf{J}}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$$

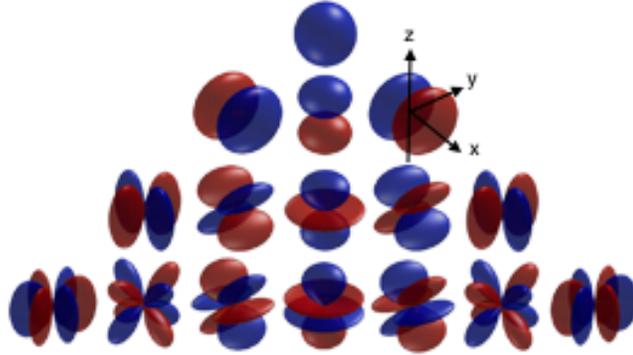
avec  $l$  entier ou demi entier et  $m \in [-l, -l + 1, \dots, l - 1, l]$

Pour  $\mathbf{L}$ , on démontre par  $2\pi$  périodicité de  $\Psi(\mathbf{r})$  que  $m$  et donc  $l$  est entier.

On définit  $\hat{L}_{\pm} = -\hbar e^{\pm i\phi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$ , opérateurs montants et descendants

Les solutions de  $\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = E_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  :

- Separation des variables :  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = F_{l,m}(\theta) e^{im\phi}$
- Solution extrême :  $Y_{l,l}(\theta, \phi) = C(\sin \theta)^l e^{il\phi}$
- Construction de proche en proche :  $\hat{L}_{\pm} Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l,m \pm 1}(\theta, \phi)$ .
- Normalisation / Orthogonalité :  $\int \int Y_{l,m}^*(\theta, \phi) Y_{l',m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$



Partie radiale :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{r \partial r^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r) \right] R_{l,m}^n(r) = E_{l,m}^n R_{l,m}^n(r) \quad (2.2)$$



# Chapitre 3

## Rôle du Spin de l'électron

### 3.0.1 Existence d'un spin

Expérience avec aimants sur particules d'Argent. Existence d'un gradient de champ magnétique. Apparition d'une force de déviation proportionnelle à un moment magnétique  $\mathbf{F} = -\nabla \cdot \mathbf{W} = \hat{\mu}_z \frac{\partial B}{\partial z}$  avec  $\mathbf{W} = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{B}$

Moment cinétique :  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = rmv\mathbf{u}$  avec  $\mathbf{u}$  perpendiculaire à  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$ .

Moment magnétique :  $\vec{\mu} = I \times S \times \mathbf{u} = \frac{qv}{2\pi r} \times \pi r^2 \mathbf{u} = \gamma_0 \mathbf{L}$  avec  $\gamma_0 = -\frac{q}{2m_e}$  le rapport gyromagnétique.

Dans l'expérience les atomes sont déviés soit vers le haut, soit vers le bas mais jamais ne continuent tout droit. Cela amène à définir le **spin**  $\hat{\mathbf{S}}$ . Il ne commute pas avec lui-même :

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}} \times \hat{\mathbf{S}} &= i\hbar \hat{\mathbf{S}} \\ \hat{S}^2 |s, m_s\rangle &\end{aligned}$$

avec valeurs propres  $s$  et  $m$  demi-entier.

### 3.0.2 Interaction spin-orbite

Le proton  $p^+$  génère un champ électrique  $\mathbf{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{r}$  et est animé d'une vitesse  $-\mathbf{v}$  dans le référentiel de l'électron. Dès lors apparaît un champ magnétique  $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \frac{\mathbf{E}}{c} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3 c^2 m} \hat{\mathbf{L}}$ .

Moment cinétique de spin  $\hat{\mu}_s = -\frac{q}{m} \hat{\mathbf{S}}$ .

L'énergie d'interaction spin/orbite est donc :

$$\hat{W}_{so} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3 c^2 m} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \propto \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}.$$

Le nouvel Hamiltonien à considérer est alors :

$$\hat{H} \longleftarrow \hat{H} + \hat{W}_{so}$$

∶ l'observable  $\hat{\mathbf{L}}$  on associe les observables qui commutent  $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z$  auxquels on associe la base  $|l, m\rangle$

∶ l'observable  $\hat{\mathbf{S}}$  on associe les observables qui commutent  $\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z$  auxquels on associe la base  $|s, m_s\rangle$

Pour considérer l'ensemble des effets, on peut utiliser la base  $|l, m, s, m_s\rangle$  mais elle n'est pas stable... On va en rechercher une autre plus utile en pratique.

On commence par remarquer que

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{L}_z \hat{S}_z + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_x \hat{S}_x = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \left( (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \right)$$

En somme on a le choix entre deux bases :

Base découplée

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z]$$

dont les kets sont  $|l, m, s, m_s\rangle$ . C'est une base intuitive mais mal adaptée au problème.

Base couplée

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2]$$

avec  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  le moment cinétique total de l'électron.

Les trois observables carrés sont solutions de  $\hat{H}_0 + \hat{W}_{so}$ .

Le ket correspond est

$$|n, l, s, j, m\rangle$$

et il prend en compte l'énergie ( $n$ ), le moment cinétique orbital ( $l$ ), le spin ( $s$ ), le moment cinétique total ( $j$ ) et sa projection sur  $z$  ( $m$ ).

### 3.0.3 Structure fine de l'atome

La structure fine de l'atome revient à considérer l'influence de  $\hat{W}_{so}$ . Le Hamiltonien à considérer est alors

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}_{so} = \hat{H}_0 + \frac{A}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{H}_0 + \frac{A}{2\hbar} \left( \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \right)$$

L'énergie propre à considérer est alors :

$$E_n + \frac{A}{2\hbar} (j(j+1)\hbar^2 - l(l+1)\hbar^2 - s(s+1)\hbar^2).$$

### 3.0.4 Structure hyperfine de l'atome

On considère à la fois le spin de l'électron  $\hat{\mathbf{S}}_e$  et aussi celui du proton  $\hat{\mathbf{S}}_p$ .

Ce dernier, spin du proton, va être à l'origine d'un moment magnétique  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_p = -(q/M_p)\hat{\mathbf{S}}_p$ .

Le champ magnétique à considérer serait alors  $\mathbf{B}_p \propto \hat{\boldsymbol{\mu}}_p$ . L'énergie d'interaction que l'on va alors considérer (et qui va modifier le Hamiltonien de la structure fine) est alors :

$$\hat{W}_{hp} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \mathbf{B}_p = \frac{q^2}{M_p m_e} \hat{\mathbf{S}}_e \hat{\mathbf{S}}_p.$$

## 3.1 Complément : Somme de moments cinétiques

### 3.1.1 Contexte

Lorsqu'un système est décrit par deux moments cinétiques  $\hat{\mathbf{J}}_1$  et  $\hat{\mathbf{J}}_2$  indépendants, il est naturel d'utiliser les ensembles d'opérateurs qui commutent ( $\hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{J}_1^z$ ) et ( $\hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{J}_2^z$ ) qui permettent de décrire le comportement de  $\hat{\mathbf{J}}_1$  et  $\hat{\mathbf{J}}_2$ . La base propre commune  $|l_1, m_1\rangle \otimes |l_2, m_2\rangle = |l_1, m_1, l_2, m_2\rangle$  est la base découplée. Cette base est pertinente si les deux quantités n'interagissent pas. Dans le cas où les deux quantités interagissent de manière dipolaire, c'est à dire avec un Hamiltonien d'interaction de la forme :

$$\hat{W} = \frac{A}{\hbar^2} \hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 \quad (3.1)$$

où A à la dimension d'une énergie et  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$ , la base découplée n'est plus une base propre de l'hamiltonien. Autrement dit, l'ensemble des opérateurs ( $\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{J}_1^z, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{J}_2^z$ ) ne forme plus un *ECOC*. On pourra remarquer, par exemple, que  $\hat{J}_1^z$  et  $\hat{W}$  ne commutent pas.

En notant que l'hamiltonien d'interaction peut se réécrire sous la forme  $\hat{W} = \frac{A}{2\hbar} ((\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2)^2 - \hat{\mathbf{J}}_1^2 - \hat{\mathbf{J}}_2^2)$ , on intuite le nouvel *ECOC* : ( $\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2)^2, \hat{J}^z$ ). On pourra par exemple vérifier que  $[\hat{J}^z, \hat{W}] = 0$  alors que  $[\hat{J}_1^z, \hat{W}] \neq 0$ .

Cet ensemble se caractérise par 5 nombre quantiques qui forment la base couplée :  $|n, l_1, l_2, l, m\rangle$ .

#### Question :

Quelle relation existe t'il entre les éléments de la base couplée et ceux de la base découplée ?

Formulé autrement : Que valent les coefficients de changement de base (appelés coefficients de Clebsch Gordan)  $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle$  tels que :

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \quad (3.2)$$

### 3.1.2 Résultat

Si  $\hat{\mathbf{J}}_1$  est un moment cinétique caractérisé par les nombre quantiques  $l_1$  et  $m_1$ , et  $\hat{\mathbf{J}}_2$  est un moment cinétique caractérisé par les nombre quantiques  $l_2$  et  $m_2$

Alors  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$  est un moment cinétique caractérisé par les nombres quantique  $l$  et  $m$  avec  $l \in [j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|]$  et  $-j \leq m \leq j$ .

Les éléments de la base couplée  $|j_1, j_2, j, m\rangle$  se déduisent de manière récursive des éléments de la base couplée  $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ .

Démonstration :

On a  $\hat{J}^z = \hat{J}_1^z + \hat{J}_2^z$ , donc  $m = m_1 + m_2$ . Comme  $m_1 \leq j_1$  et  $m_2 \leq j_2$  alors  $j_{\max} \leq j_1 + j_2$ . On a de plus  $j_{\max} = j_1 + j_2$ , sinon  $\nexists m / m = m_1 + m_2$ . On note  $\epsilon(m = m_1 + m_2)$  le sous espace propre de  $\hat{J}^z$  de valeur propre  $m = m_1 + m_2$ . On remarque que la dimension de  $\epsilon(m = j_1 + j_2)$  vaut 1. Les vecteurs  $|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle$  (base découplée) et  $|j_1, j_2, j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle$  (base couplée) sont donc égaux.

$$|j_1, j_2, j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1, j_2, j_2\rangle \quad (3.3)$$

On remarque que  $j_1$  et  $j_2$  ne sont pas discriminant entre les éléments de la base couplée et de la base découplée. Pour  $j_1$  et  $j_2$  donnés, on abrège les notations en notant  $|j_1, j_2, j, m\rangle = |j, m\rangle$  et  $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle = |m_1, m_2\rangle$ .

On pose

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad \& \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad (3.4)$$

On a  $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$  et  $\hat{J}_-|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j, m-1\rangle$ .

Construction itérative : voir Fig. 3.1

**Initialisation :**

Pour  $\epsilon(m = j_1 + j_2)$ , on a  $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2\rangle$ .

**Iteration 1 :** Pour  $\epsilon(m = j_1 + j_2 - 1)$  de dimension 2, on construit le premier vecteur en appliquant  $\hat{J}_-$  sur  $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle$  et on obtient :

$$|j, m-1\rangle = \frac{\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}|m_1-1, m_2\rangle + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}|m_1, m_2-1\rangle}{\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}} \quad (3.5)$$

Le second vecteur de  $\epsilon(m = j_1 + j_2 - 1)$  est  $|j = j_1 + j_2 - 1, m = j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha|m_1-1, m_2\rangle + \beta|m_1-1, m_2\rangle$ . Les conditions d'orthogonalité de la base  $\langle j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle = 0$  et de normalité  $\langle j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle = 1$  permettent de déterminer  $\alpha$  et  $\beta$ .

**Iterations suivantes :** On applique la même méthode pour tous les sous espaces propres jusque  $j = |j_1 - j_2|$ . En effet, lorsque  $j = |j_1 - j_2|$  il n'est plus nécessaire de chercher de nouveaux états propres car l'application de  $\hat{J}_-$  suffit à déterminer tous les vecteurs propres du sous espace propre suivant. Ce cas particulier est décrit par la ligne rouge sur la figure 3.1.

Nombre d'états :

On remarque que le nombre de vecteurs de la base découplée est  $(2.j_1 + 1).(2.j_2 + 1)$ . Combien de vecteurs  $N_c$  y a t'il dans la base couplée ?

Si  $j_1 \geq j_2$  (si  $j_2 \geq j_1$  le calcul est réversible)

$$N_c = 2(j_1 + j_2) + 1 + 2(j_1 + j_2 - 1) + 1 + \dots + 2(j_1 - j_2) + 1 \quad (3.6)$$

$$= (2 \cdot j_1 + 1) \cdot (2 \cdot j_2 + 1) + (j_2 + (j_2 - 1) + \dots - (j_2 - 1) - j_2) = (2 \cdot j_1 + 1) \cdot (2 \cdot j_2 + 1) \quad (3.7)$$

Cela assure la consistance des 2 représentations.

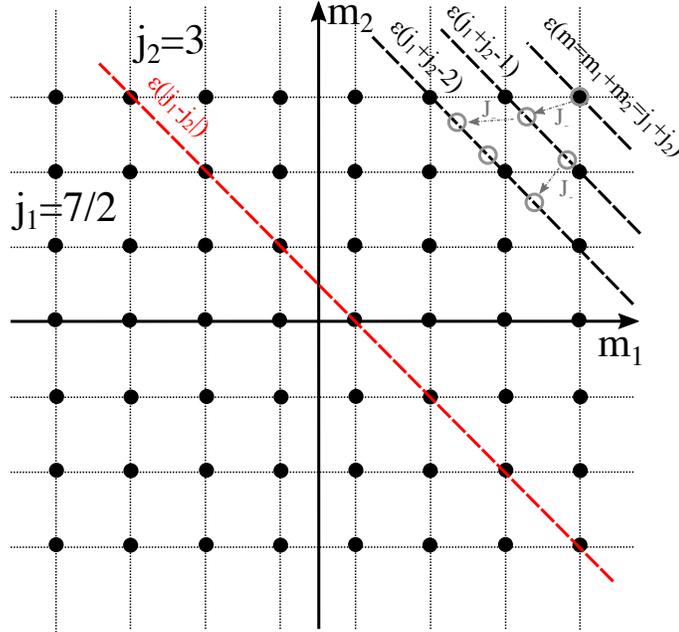


FIGURE 3.1 – Construction de la base couplée.

Les éléments de la base couplée se construisent de manière récursive depuis les valeurs extrémales ( $m = m_1 + m_2 = j_1 + j_2$ ).  $\epsilon(m)$  désigne le sous espace propre de  $\hat{J}^z$  de valeur propre  $m$ .

## 3.2 Complément : Structure hyperfine

### 3.2.1 Structure Hyperfine de l'Hydrogène

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, nous avons vu en cours que l'électron possède un moment magnétique  $\hat{\mu}_e = \gamma_e \hat{\mathbf{S}}_e = \frac{-q}{m_e} \hat{\mathbf{S}}_e$ . Il en va de même pour le proton  $\hat{\mu}_p = \gamma_p \hat{\mathbf{S}}_p = \frac{2.79q}{m_p} \hat{\mathbf{S}}_p$  qui génère par conséquent un champ magnétique  $\mathbf{B}_p(\mathbf{r})$  dans tout l'espace. Le moment magnétique  $\hat{\mu}_e$  de l'électron interagit avec ce champ magnétique via l'hamiltonien

$$W(\mathbf{r}) = -\hat{\mu}_e \cdot \mathbf{B}_p(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

TABLE 3.1 – Etats propres dans la base couplée.

S	$ n, l, m, S_e, S_p, S, m\rangle$	Energy
1/2+1/2=1	$ 1, 0, 0, 1/2, 1/2, S = 1, m\rangle$ (triplet)	1/4 A
1/2-1/2=0	$ 1, 0, 0, 1/2, 1/2, S = 0, 0\rangle$ (singulet)	-3/4 A

Le champ  $\mathbf{B}_p(\mathbf{r})$  généré classiquement par un moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_p$  se décompose en une partie rayonnée (dépend de  $\mathbf{r}$ ) et un champ de contact ( $\delta(\mathbf{r})$ ) :

$$\mathbf{B}_p(\mathbf{r}) = \frac{-\mu_0}{4\pi r^3}(\boldsymbol{\mu}_p - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_p \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{r}}{r^2}) + \frac{2\mu_0}{3}\boldsymbol{\mu}_p\delta(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

La fonction d'onde de l'électron dans l'état fondamental étant à symétrie de révolution ( $\Psi(r, \theta, \phi) = \Psi(r)$ ), la contribution rayonnée à l'énergie d'interaction est nulle, i.e.  $\langle \Psi | W_{\text{ray}} | \Psi \rangle = 0$ . Pour une démonstration rigoureuse de ce résultat, on pourra se référer au complément B XI P1110 du livre Mécanique Quantique de Cohen Tannoudji.

L'énergie d'interaction se résume donc à la contribution de contact soit :

$$W(\mathbf{r}) = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_p \frac{2\mu_0}{3} \cdot \delta(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

Pour un état propre (à symétrie de révolution)  $\Psi_{n,0,0}(\mathbf{r})$ , l'interaction peut s'intégrer sur les degrés de liberté externe :

$$\hat{H}_1 = \langle \Psi | \hat{W}_{\text{contact}}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (3.11)$$

$$= -\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_p \frac{2\mu_0}{3} \cdot \int |\Psi_{n,0,0}(\mathbf{r})|^2 \delta(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.12)$$

$$= \frac{-2\mu_0}{3} \cdot \hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p |\Psi_{n,0,0}(0)|^2 \quad (3.13)$$

Dans l'état n=1, on a  $\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_b^3}} e^{-\frac{r}{a_b}}$  et l'énergie d'interaction entre les moments magnétiques du proton et de l'électron vaut donc :

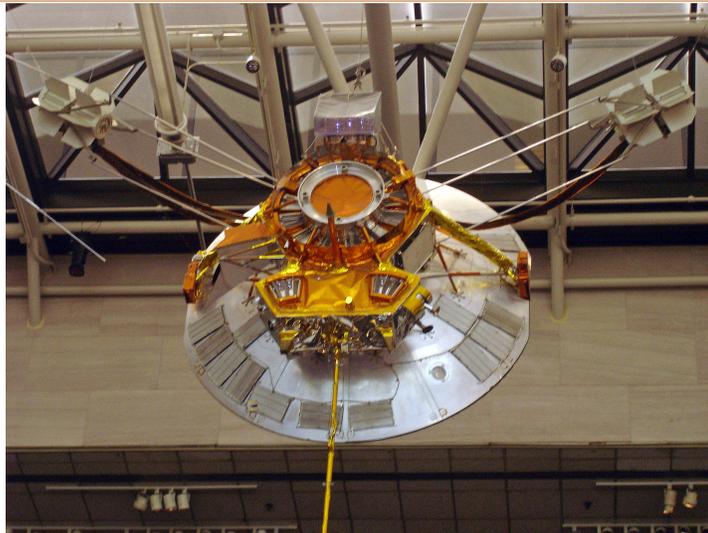
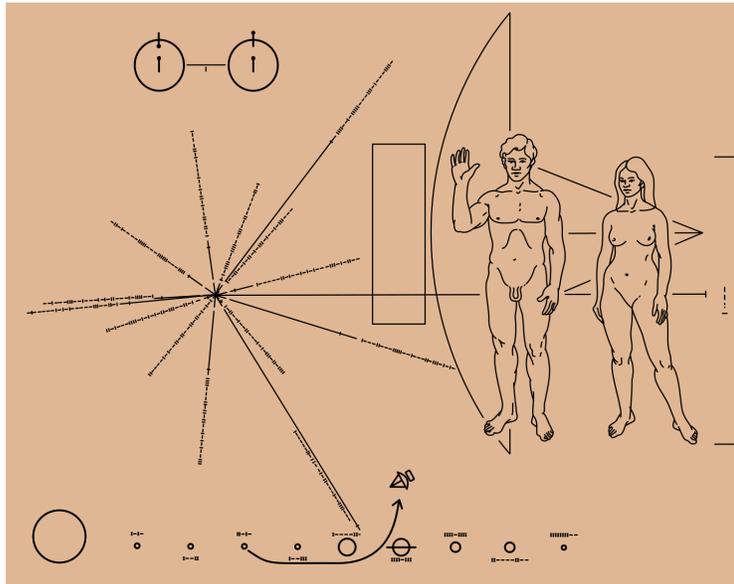
$$\hat{H}_1 = \frac{-2\mu_0}{3} \gamma_e \gamma_p \frac{1}{\pi a_b^3} \cdot \hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p \quad (3.14)$$

$$= \frac{A}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p \quad (3.15)$$

avec  $A = 5.8 \cdot 10^{-6} eV$  et  $\lambda_A = \frac{\hbar c}{A} = 21 \text{ cm}$ .

Comme on retrouve une interaction de la forme  $\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2$ , on s'intéresse au moment cinétique total de l'hydrogène  $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_e + \hat{\mathbf{S}}_p$  avec  $S_e = 1/2 = S_p$ . (Voir partie précédente)

L'interaction entre les moments magnétiques de spin de l'électron et du proton a donc levé la dégénérescence entre les états  $|1, 0, 0, 1/2, 1/2, S = 1, m\rangle$  et  $|1, 0, 0, 1/2, 1/2, S = 0, 0\rangle$  dont l'écart en énergie vaut  $A = 5.8 \cdot 10^{-6} eV$ . Cette transition de basse énergie est particulièrement utilisée en astronomie dans le cadre de la mesure du rayonnement fossile.





# Chapitre 4

## Méthode d'approximation

On rappelle que le système étudié est un atome d'hydrogène composé d'un proton  $p^+$  de spin  $\hat{\mathbf{S}}_p$  et d'un électron  $e^-$  de moment cinétique  $\hat{\mathbf{L}}$  et de spin  $\hat{\mathbf{S}}_e$ . Cet atome est entièrement décrit par le ket suivant  $|n, l, s, j, i, f, m_f\rangle$  dont les nombres quantiques renvoient à

$n$  : niveau d'énergie relié à l'hamiltonien  $\hat{H}$

$l$  : moment cinétique orbital  $\hat{\mathbf{L}}^2$

$s$  : spin de l'électron  $\hat{\mathbf{S}}_e$

$j$  : moment cinétique total :  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}_e$

$i$  : spin du proton  $\hat{\mathbf{S}}_p$

$f$  : moment angulaire :  $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}_p$

$m_f$  : projection de ce moment sur l'axe  $z$

Ce modèle rend compte totalement de la nature de l'atome hydrogène pris seul. Mais quel serait, par exemple, l'effet d'un champ magnétique  $\mathbf{B}$  ?

—  $E_i \simeq 10\text{eV}$  (= 13, 6eV)

— taille  $\simeq 10^{-10}\text{m}$

— d'où  $V = 10^{11}\text{V/m}$  (énorme)

**Oscillateur (an)harmonique** : c'est un exemple concret d'application de cette méthode d'approximation

$$\hat{H} = \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{2}\alpha\hat{x}^4$$

**Formulation** : on suppose connaître les états propres de  $\hat{H}_0$ . Si les valeurs propres  $E_n$  ne sont pas dégénérées, il s'agit des kets :  $|n\rangle$ . Dans le cas dégénéré, il faut considérer les kets :  $|n, r\rangle$  (où ici  $r$  renvoie l'ordre de dégénérescence de la valeur propre  $E_{n,r}$ ).

Le Hamiltonien que l'on va considérer va s'écrire comme la somme du Hamiltonien non-perturbé et

d'une perturbation :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{\lambda \hat{H}_1}_{\text{perturbation}}$$

avec  $\lambda \ll 1$  de sorte que  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \simeq \langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle$  et  $\hat{H} \simeq \hat{H}_0$ .

Ce problème va être cherché sous la forme de développement limité :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle \\ W &= W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} \end{aligned}$$

$$\hat{H}|\psi\rangle = W|\psi\rangle$$

Après avoir développé cette expression, on égalise les termes qui ne dépendent pas de  $\lambda$  (ordre 0), ceux qui dépendent de  $\lambda$  (ordre 1) et ceux qui dépendent de  $\lambda^2$  (ordre 2) :

$$\begin{aligned} (i) \quad \hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle &= W^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle \\ (ii) \quad \hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi^{(0)}\rangle &= W^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle + W^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle \\ (iii) \quad \hat{H}_0 |\psi^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi^{(1)}\rangle &= W^{(0)} |\psi^{(2)}\rangle + W^{(1)} |\psi^{(1)}\rangle + W^{(2)} |\psi^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

#### 4.0.1 Développement limité à l'ordre zéro

On ne garde que les termes d'ordre 0 des équations précédentes (i).

Cas non-dégénéré

$$\begin{cases} W^{(0)} &= E_n \\ |\psi^{(0)}\rangle &= |n\rangle \end{cases}$$

Cas dégénéré

$$|\psi^{(0)}\rangle = \sum_{k=1}^{p_n} C_k^n |n, k\rangle$$

avec  $p_n$  l'ordre de dégénérescence

#### 4.0.2 Développement limité à l'ordre un (non-dégénéré)

On ne garde que les termes d'ordre 1 des équations précédentes (ii). On a toujours  $\begin{cases} W^{(0)} &= E_n \\ |\psi^{(0)}\rangle &= |n\rangle \end{cases}$

$\langle n | \times (ii) \implies$

$$\overbrace{\langle n | \hat{H}_0 | \psi^{(1)} \rangle}^{E_n \langle n |} + \langle n | \hat{H}_1 | \psi^{(0)} \rangle = W^{(0)} \langle n | \psi^{(1)} \rangle + W^{(1)} \underbrace{\langle n | \psi^{(0)} \rangle}_{=1}$$

En tenant compte de l'orthogonalité, ie  $\langle n | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle = 0$ , on trouve finalement :

$$W^{(1)} = \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle$$

et l'augmentation d'énergie dans le diagramme d'énergie est alors de :

$$\Delta E = W - W^{(0)} = \lambda W^{(1)} = \langle n | \lambda \hat{H}_1 | n \rangle.$$

Pour trouver l'état total  $|\psi\rangle$ , il faut encore trouver  $|\psi^{(1)}\rangle$ . Il est donné décomposé sur la base :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \langle n | \psi^{(1)} \rangle |n\rangle + \sum_{k \neq n} \langle k | \psi^{(1)} \rangle |k\rangle$$

mais  $\langle n | \psi^{(1)} \rangle = 0$  car  $|\psi^{(0)}\rangle$  est la meilleure approximation dans la direction  $|n\rangle$ .

Il ne reste alors qu'à calculer les  $\langle k | \psi^{(1)} \rangle$ .

$\langle k | \times (ii) \implies$

$$E_k \langle k | \psi^{(1)} \rangle + \langle k | \hat{H}_1 | n \rangle = E_n \langle k | \psi^{(1)} \rangle + W^{(1)} \underbrace{\langle k | n \rangle}_{=0}$$

on en extrait immédiatement

$$\langle k | \psi^{(1)} \rangle = \frac{\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_k}$$

soit finalement :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_k} |k\rangle.$$

En conclusion :

$$\boxed{|\psi\rangle = |n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | \lambda \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_k} |k\rangle.}$$

### 4.0.3 Développement limité à l'ordre deux (non-dégénéré)

La méthode est identique mais on travaille sur l'équation (iii).

$\langle n | \times (iii) \implies$

$$\langle n | \hat{H}_0 | \psi^{(2)} \rangle + \langle n | \hat{H}_1 | \psi^{(1)} \rangle = E_n \langle n | \psi^{(2)} \rangle + W^{(1)} \langle n | \psi^{(1)} \rangle + W^{(2)} \langle n | n \rangle$$

Tous calculs faits, on trouve :

$$W^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_k}.$$

Le nouvel écart énergétique est alors :

$$\begin{aligned} \Delta E_n^{(2)} &= \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} \\ &= \langle n | \lambda \hat{H}_1 | n \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_k}. \end{aligned}$$

#### 4.0.4 Développement limité à l'ordre un (dégénéré)

...nergie  $E_n$  d'ordre de dégénérescence  $p_n$ .

On écrit

$$|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle = \sum_{r=1}^{p_n} C_{q,r}^n |n, r\rangle.$$

Notre but est bien sûr de déterminer les coefficients  $C_{q,r}^n$  et l'énergie  $W_q^{(1)}$ .

$$\langle n, r | \times (ii) \implies$$

$$\sum_{r=1}^{p_n} C_{q,r}^n \langle n, r | \hat{H}_1 | n, r \rangle = W_q^{(1)} C_{q,r}^n$$

En écriture matricielle :

$$\begin{pmatrix} \langle n, 1 | \hat{H}_1 | n, 1 \rangle & \cdots & \langle n, p_n | \hat{H}_1 | n, 1 \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle n, 1 | \hat{H}_1 | n, p_n \rangle & \cdots & \langle n, p_n | \hat{H}_1 | n, p_n \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{q,1}^n \\ \vdots \\ C_{q,p_n}^n \end{pmatrix} = W_q^{(1)} \begin{pmatrix} C_{q,1}^n \\ \vdots \\ C_{q,p_n}^n \end{pmatrix}$$

$C_{q,r}^n$  : coefficients des vecteurs propres

$W_q^{(1)}$  : valeur propre

## 4.1 Complément : Théorie des perturbations pour des niveaux dégénérés

### 4.1.1 Rappel des équations

Les équations obtenues en théorie des perturbations sont :

$$\hat{H}_0|\Psi^{(0)}\rangle = W^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle \quad (4.1)$$

$$\hat{H}_0|\Psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1|\Psi^{(0)}\rangle = W^{(0)}|\Psi^{(1)}\rangle + W^{(1)}|\Psi^{(0)}\rangle \quad (4.2)$$

$$\hat{H}_0|\Psi^{(2)}\rangle + \hat{H}_1|\Psi^{(1)}\rangle = W^{(0)}|\Psi^{(2)}\rangle + W^{(1)}|\Psi^{(1)}\rangle + W^{(2)}|\Psi^{(0)}\rangle \quad (4.3)$$

## 4.2 Positionnement du problème

On suppose connues les solutions d'un problème de mécanique quantique donné. En d'autres termes on connaît l'ensemble des états propres  $|n, r\rangle$  et des valeurs propres  $E_n$  d'un hamiltonien  $\hat{H}_0$ . Le degré de dégénérescence d'une énergie  $E_n$  est notée  $p_n$ .

On perturbe  $\hat{H}_0$  d'une quantité "faible"  $\lambda\hat{H}_1$  et on souhaite connaître les nouveaux états propres

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi^{(2)}\rangle$$

et valeurs propres

$$W = W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)}$$

de  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$ .

### 4.2.1 Résolution

Dans la suite on cherche le vecteur propre de  $\hat{H} : |\Psi\rangle$  correspondant à l'état perturbé de valeur propre non perturbée  $E_n$ . L'équation 4.1, nous montre que  $|\Psi^{(0)}\rangle$  est vecteur propre de  $\hat{H}^{(0)}$  et  $W^{(0)} = E_n$ . Comme l'énergie  $E_n$  est dégénérée, il y aura  $p_n$  états perturbés possibles que l'on note  $|\Psi_{n,q}^{(0)}\rangle$  (où  $q \in [1 : p_n]$ ) et qui sont des compositions linéaires des états  $|n, r\rangle$  :

$$|\Psi_{n,q}^{(0)}\rangle = \sum_{r=1}^{p_n} C_{q,r}^n |n, r\rangle \quad (4.4)$$

Nous allons maintenant chercher à déterminer les coefficients  $C_{q,r}^n$  de la décomposition à l'ordre (0) ainsi que l'écart d'énergie à l'ordre (1) ( $W_q^{(1)}$ ) de l'état  $|\Psi_{n,q}^{(0)}\rangle$ . Pour cela on multiplie l'équation (4.2) à gauche par  $\langle n, r|$  et on obtient :

$$E_n \langle n, r | \Psi_{n,q}^{(1)} \rangle + \langle n, r | \hat{H}_1 | \Psi_{n,q}^{(0)} \rangle = E_n \langle n, r | \Psi_{n,q}^{(1)} \rangle + W_q^{(1)} \langle n, r | \Psi_{n,q}^{(0)} \rangle$$

. Après simplification, cette expression se réécrit sous la forme :

$$\sum_{r'=1}^{p_n} C_{q,r'}^n \langle n, r | \hat{H}_1 | n, r' \rangle = W_q^{(1)} C_{q,r}^n \quad \forall r \in [1 : p_n] \quad (4.5)$$

ce qui s'écrit de façon matricielle :

$$\begin{pmatrix} \langle n, 1 | \hat{H}_1 | n, 1 \rangle & \dots & \langle n, 1 | \hat{H}_1 | n, p_n \rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle n, p_n | \hat{H}_1 | n, 1 \rangle & \dots & \langle n, p_n | \hat{H}_1 | n, p_n \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{q,1}^n \\ \dots \\ C_{q,p_n}^n \end{pmatrix} = W_q^{(1)} \begin{pmatrix} C_{q,1}^n \\ \dots \\ C_{q,p_n}^n \end{pmatrix}$$

Les coefficients  $C_{q,p_n}^n$  et  $W_q^{(1)}$  sont donc les coefficients des vecteurs propres et valeurs propres de la matrice

$$\begin{pmatrix} \langle n, 1 | \hat{H}_1 | n, 1 \rangle & \dots & \langle n, 1 | \hat{H}_1 | n, p_n \rangle \\ \dots & \dots & \dots \\ \langle n, p_n | \hat{H}_1 | n, 1 \rangle & \dots & \langle n, p_n | \hat{H}_1 | n, p_n \rangle \end{pmatrix}$$

### 4.3 Perturbation dépendantes du temps

**Formulation :** à présent, on considère que le hamiltonien de perturbation n'est plus constant dans le temps :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

L'état de la particule à l'instant  $t$  est contenu dans le ket  $|\psi(t)\rangle$ .

La probabilité de passer de cet état d'énergie  $n$  à un état d'énergie  $m$  est  $p_{n \rightarrow m}(t) = |\langle m | \psi(t) \rangle|^2$

**Résolution :**

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \gamma_n(t) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) |n\rangle$$

**Equation de Schrödinger :**

$$i\hbar \sum_n \left( \dot{\gamma}_n(t) - \frac{i}{\hbar} E_n \gamma_n(t) \right) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) (\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)) |n\rangle$$

$$i\hbar \dot{\gamma}_k(t) = \sum_n \gamma_n(t) \exp\left(-i \frac{(E_n - E_k)t}{\hbar}\right) \times \langle k | \hat{H}_1 | n \rangle$$

**Perturbation :**

On écrit  $\hat{H}_1 \rightarrow \lambda \hat{H}_1$  avec  $\lambda \ll 1$  et l'on cherche sous la forme  $\gamma_k(t) = \gamma_k^{(0)}(t) + \lambda \gamma_k^{(1)}(t) + \lambda^2 \gamma_k^{(2)}(t)$

Dans le système précédent, cela donne :

$$\begin{aligned} (i) \quad i\hbar \dot{\gamma}_k^{(0)}(t) &= 0 \\ (ii) \quad i\hbar \dot{\gamma}_k^{(1)}(t) &= \sum_n \gamma_n^{(0)}(t) \exp\left(-i\frac{(E_n - E_k)t}{\hbar}\right) \times \langle k | \hat{H}_1 | n \rangle \\ (iii) \quad i\hbar \dot{\gamma}_k^{(r)}(t) &= \sum_n \gamma_n^{(r-1)}(t) \exp\left(-i\frac{(E_n - E_k)t}{\hbar}\right) \times \langle k | \hat{H}_1 | n \rangle. \end{aligned}$$

à  $t = 0$ ,  $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$  donc on doit avoir  $\gamma_k(0) = \delta_{k,i}$ . Raison inconnue, il vient :

$$i\hbar \dot{\gamma}_k^{(1)}(t) = \exp\left(-i\frac{(E_i - E_k)t}{\hbar}\right) \times \langle k | \hat{H}_1 | i \rangle$$

pour un état final  $|f\rangle$  :

$$\gamma_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp\left(-i\frac{(E_i - E_f)t}{\hbar}\right) \times \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle dt$$

$$\gamma_f(t) = \lambda \gamma_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \exp\left(-i\frac{(E_i - E_f)t}{\hbar}\right) \times \langle f | \lambda \hat{H}_1 | i \rangle dt$$

et enfin

$$P_{i \rightarrow f} = |\langle f | \psi \rangle|^2 = |\gamma_f(t)|^2.$$

## BILAN

### Perturbation dépendante du temps :

—  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$  avec  $\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$

—  $|\phi(t)\rangle = \sum \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}$

—  $\gamma_f(t) = \int_0^t -\frac{i}{\hbar} \exp\left(-i\frac{(E_i - E_f)t}{\hbar}\right) \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle dt$

—  $P_{i \rightarrow f} = |\gamma_f(t)|^2$

### Application à un cas rectangle :

L'intégrale temporelle se limite de 0 à  $T$  :

$$\begin{aligned}\gamma_f(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^T e^{i\omega_f t} \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle dt \\ &= \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \frac{i e^{i\omega_f T/2}}{\hbar} \times \frac{\sin(\omega_f T/2)}{\omega_f/2}\end{aligned}$$

où l'on a posé  $\hbar\omega_f = E_f - E_i$ . Dès lors :

$$P_{i \rightarrow f}(t \leq T) = \frac{|\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2}{\hbar^2} g(\omega_f, T)$$

avec

$$g(\omega_f, T) = \frac{\sin^2(\omega_f T/2)}{(\omega_f/2)^2}$$

un sinus cardinal qui s'annule tous les  $2\pi/T$  et de valeur maximale  $T^2$ . On a la **relation temps-énergie** :  $E_f - E_i \leq 2\pi\hbar/T$

### Cas rectangle en amplitude mais avec phase oscillante :

$$\gamma_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^T \langle f | \hat{H}_1 e^{i\omega t} | i \rangle e^{i\omega_f t} dt$$

donne

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2}{\hbar^2} g(\omega_f - \omega, T)$$

ce qui est équivalent à une simple translation de  $g$ . Ici il faut que  $E_f - E_i - \hbar\omega \leq 2\pi\hbar/T$ .

Plus généralement  $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega, T) d\omega 2\pi T$  et  $\frac{g(\omega, T)}{2\pi T} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \delta(\omega)$

### Excitation dans une bande d'énergie

$$E \in [E_f - \Delta/2, E_f + \Delta/2]$$

$$P_{i \rightarrow E} = \sum_{f \in E} P_{i \rightarrow f}(\text{discret}) = \int_{E_f \in E} P_{i \rightarrow f} \underbrace{\rho(E_f)}_{\text{densité de modes} = dN/dE_f(E=E_f)} dE_f$$

Etat du continuum  $\implies E_f$  et degré de liberté de direction de l' $e^-$  :

$$d^2 P_{i \rightarrow [E, d^3\Omega]} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{E, \Omega} |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \times g(\omega_f - \omega, T) \rho(E_f) dE_f \frac{d\Omega}{2\pi}$$

en notant que  $\rho(E_f)$  peut dépendre de la direction  $\Omega$ .

Sachant que  $\frac{1}{2\pi T}g(\omega_f - \omega, T) = \delta(\omega_f - \omega) = \frac{1}{\hbar}\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ , on trouve :

$$d^2P_{i \rightarrow [E, d^3\Omega]} = \frac{t}{2\hbar} |\langle f, E_f - E_i = \hbar\omega | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \times g(\omega_f - \omega, T) \rho(E_i + \hbar\omega) dE_f \frac{d\Omega}{2\pi}$$

$$d^2P_{i \rightarrow [E, d^3\Omega]} = \frac{t}{2\hbar} |\langle f, E_f = E_i | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \times g(\omega_f - \omega, T) \rho(E_i) dE_i \frac{d\Omega}{2\pi}$$

Durée de vie de l'état excité de la forme  $1_f(t) = 1 - e^{-i\Gamma t}$  et on identifie

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, E_f = E_i | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \times \rho(E_f)$$

Les trois relations précédentes portent le même nom de **règle d'or de Fermi**.



# Chapitre 5

## Règle de sélection

But : déterminer  $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$

$\hat{W} = -\hat{\mu} \cdot \hat{\mathbf{B}}$  moment magnétique et champ  $\mathbf{B}$

$\hat{H}_1 = -\hat{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$  avec  $\mathbf{E} = E_0 e^{i\omega t} \vec{\epsilon}$  et  $\hat{\mathbf{D}} = -e\hat{\mathbf{r}}$

$\hat{H}_1 = -eE_0 e^{i\omega t} \hat{\mathbf{r}} \vec{\epsilon}$

$\langle n_2, l_2, m_2 | \hat{H}_1 | n_1, l_1, m_1 \rangle$

$$\text{Base de polarisation } \begin{cases} \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\epsilon} = z = r \cos \theta \\ \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\epsilon} = x + iy = r \sin \theta e^{i\psi} \\ \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\epsilon} = x - iy = r \sin \theta e^{-i\psi} \end{cases}$$

$z \longrightarrow rY_{1,0}(\theta, \psi)$  ( $l = 1, m = 0$ )

$\sigma_+$  (circdroite)  $\longrightarrow rY_{1,<}(\theta, \psi)$  ( $l = 1, m = 1$ )

$\sigma_-$  (circgauche)  $\longrightarrow rY_{1,-1}(\theta, \psi)$  ( $l = 1, m = -1$ )

$$\langle n_2, l_2, m_2 | \hat{H}_1 | n_1, l_1, m_1 \rangle \propto \iint Y_{l_2, m_2}^*(\theta, \phi) \underbrace{Y_{1, m}(\theta, \phi) Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi)}_{\sin \theta d\theta d\phi}$$

$|n_1, l_1, m_1, 1, m\rangle |n_1, l_1, m_1\rangle$  (atome) tensoriel  $|1, m\rangle$  (lumière)

$Y_{1, m}(\theta, \phi) Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi) = \sum C_{1, m, l_1, m_1}^{l_3, m_3} Y_{l_3, m_3}(\theta, \phi)$  avec  $l_3 \in [l_1 - 1, l_1, l_1 + 1]$  et  $m_3 \in [-l_3, \dots, l_3]$ .

Donc nécessairement  $l_2 = l_3$  et  $m_2 = m_3$  car  $Y$  (harmoniques sphériques) sont orthonormées

Conclusion  $l_2 = l_1 \pm 1, l_1$  et  $m_2 = m_1, m_1 \pm 1$

Structure fine  $|n, l, s, J, m_J\rangle \Delta l = \pm 1$  (pas le 0!),  $\Delta J = \pm 1, 0$  et  $\Delta m_J = \pm 1, 0$

Structure hyperfine  $|n, l, s, J, I, F, m_F\rangle \Delta l = \pm 1$  (pas le 0!),  $\Delta J = \pm 1, 0$ ,  $\Delta F = \pm 1, 0$  et  $\Delta m_F = \pm 1, 0$

## 5.1 Complément : Règles de sélection

### 5.1.1 Objectif

Dans le cours 5, nous avons vu que la règle d'or de Fermi qui donne la probabilité de transition de  $i$  vers  $f$  lorsque le système est perturbé par un hamiltonien  $\hat{H}_1$  est proportionnel à l'élément de matrice  $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$ . Si cet élément est nul, l'état  $f$  ne pourra pas être peuplé par l'interaction. Dans ce complément, nous allons chercher à déterminer les états  $f$  pour lesquels cet élément est non nul lorsque l'on soumet un atome à un champ laser.

## 5.2 Résolution

Le couplage entre l'atome et le champ prend la forme d'un couplage dipolaire électrique  $\hat{H}_1 = -\hat{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$  avec  $\mathbf{E} = E_0 e^{i\omega t} \vec{\varepsilon}$  le champ laser de polarisation  $\vec{\varepsilon}$  et  $\hat{\mathbf{D}} = -e \hat{\mathbf{r}}$  le moment dipolaire électrique de l'atome (Voir par exemple Mécanique Quantique de Claude Cohen Tannoudji P 1297) . On obtient alors

$$\hat{H}_1 = -e E_0 e^{i\omega t} \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\varepsilon}$$

Nous traitons en premier lieu le couplage entre degrés de liberté externes et l'on néglige le rôle des interactions avec les degrés de liberté interne de l'atome. En d'autre terme on néglige la structure fine et hyperfine. Les états sont alors caractérisés par 3 nombres quantiques  $n, l$  et  $m$ . Nous cherchons alors à déterminer l'élément de matrice :  $H_{l_1, m_1}^{l_2, m_2} = \langle n_2, l_2, m_2 | \hat{H}_1 | n_1, l_1, m_1 \rangle$

Pour traiter ce problème nous allons considérer la base de polarisation (linéaire, circulaire gauche et circulaire droite). En utilisant cette base de polarisation, on obtient :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\varepsilon} = z = r \cos \theta = r Y_{1,0}(\theta, \varphi) (l=1, m=0) & \text{Linéaire} \\ \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\varepsilon} = x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi} = r Y_{1,1}(\theta, \varphi) (l=1, m=1) & \text{Circulaire droite} \\ \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\varepsilon} = x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi} = r Y_{1,-1}(\theta, \varphi) (l=1, m=-1) & \text{Circulaire gauche} \end{cases}$$

En utilisant cette expression de  $\hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\varepsilon}$ , on a

$$H_{l_1, m_1}^{l_2, m_2} = \iint Y_{l_2, m_2}^*(\theta, \phi) Y_{1, m}(\theta, \phi) Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \times \int R_{l_2, m_2}^{n_2}(r) R_{l_1, m_1}^{n_1}(r) r^3 dr$$

$$\text{et on pose } I = \iint Y_{l_2, m_2}^*(\theta, \phi) Y_{1, m}(\theta, \phi) Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

Cette expression de  $I$  fait intervenir le produit  $Y_{1, m}(\theta, \phi) Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi)$  qui n'est autre que la composante angulaire de la fonction d'onde de l'état découpé :  $|1, m\rangle_{\text{lumière}} \otimes |l_1, m_1\rangle_{\text{atome}} = |1, m, l_1, m_1\rangle$ .

Nous avons vu au cours 3 qu'il existe 2 bases équivalentes pour décrire deux moments cinétiques ou autrement dit 2 ECOC équivalents. L'ECOC découpé  $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1,z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2,z}\}$  ayant pour base  $|l_1, m_1, l_2, m_2\rangle$  et l'ECOC couplé  $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$  ayant pour base  $|l_1, l_2, m_1, m_2\rangle$  avec  $l \in [|l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2]$  et  $m_3 = m_1 + m_2 \in [-l, \dots, l]$ . En décomposant l'état  $|l_1, m_1, l_2, m_2\rangle$  dans la base  $|l_1, l_2, m_1, m_2\rangle$ , on obtient :

$$Y_{1,m}(\theta, \phi)Y_{l_1,m_1}(\theta, \phi) = \sum C_{1,m,l_1,m_1}^{l_3,m_3} Y_{l_3,m_3}(\theta, \phi) \text{ avec } l_3 \in [l_1 - 1, l_1, l_1 + 1] \text{ et } m_3 \in [-l_3, \dots, l_3].$$

et

$$I = \sum C_{1,m,l_1,m_1}^{l_3,m_3} \iint Y_{l_2,m_2}^*(\theta, \phi) Y_{l_3,m_3}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

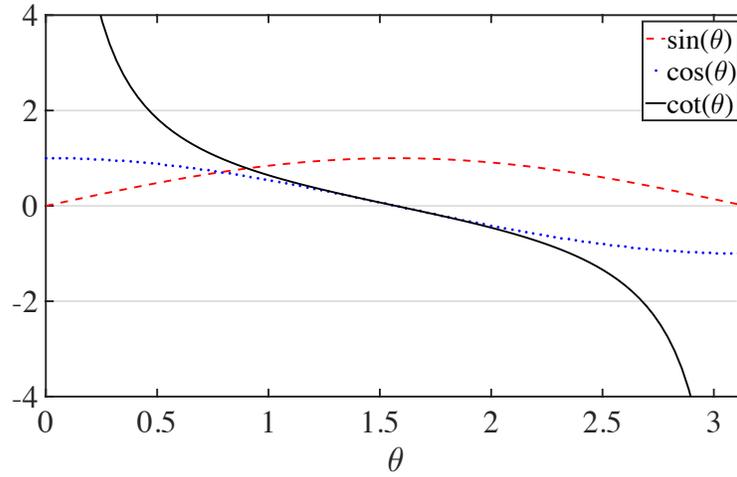
Comme les harmoniques sphériques sont orthonormées, on obtient  $l_2 = l_3$  et  $m_2 = m_3$ .

On a donc  $l_2 = l_1 \pm 1, l_1$  et  $m_2 = m_1, m_1 \pm 1$ .

Nous allons maintenant démontrer que le couplage  $l_1 = l_2$  est nul. On suppose  $l_1 = l_2$ . Trois cas

peuvent se rencontrer :

$$\begin{cases} m_2 = m_1 \text{ et } m = 0 & (i) \\ m_2 = m_1 + 1 \text{ et } m = 1 & (ii) \\ m_2 = m_1 - 1 \text{ et } m = -1 & (iii) \end{cases}$$



Sur la figure ci-dessus sont représentés des fonctions importantes pour notre démonstration. Par abus de langage, on appellera une fonction "paire" si elle est symétrique par rapport à  $\pi/2$  et "impaire" si elle est anti-symétrique. Avec ce langage, la fonction  $\sin(\theta)$  est donc paire. Les opérateurs montant et descendant s'écrivent

$$\hat{L}_{\pm} = -\hbar e^{\pm i\phi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

. Ils changent donc la parité en  $\theta$  des fonctions sur lesquels ils sont appliqués.

(i)  $Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \cos(\theta)$  : impaire et  $Y_{l_1,m_1}(\theta, \varphi) = Y_{l_2,m_2}(\theta, \varphi)$ .

La fonction  $Y_{l_2,m_2}^* \cdot Y_{1,0} \cdot Y_{l_1,m_1}(\theta, \varphi)$  est donc impaire et l'intégral  $I$  est nulle

(ii)  $Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \sin(\theta)e^{i\varphi}$  : paire et  $Y_{l_2,m_2=m_1+1}(\theta, \varphi) \propto \hat{L}_+ Y_{l_1,m_1}(\theta, \varphi)$ .

La fonction  $Y_{l_2,m_2}^* \cdot Y_{1,1} \cdot Y_{l_1,m_1}(\theta, \varphi)$  est donc impaire et l'intégral  $I$  est nulle

(iii)  $Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sin(\theta)e^{-i\varphi}$  : paire et  $Y_{l_2,m_2=m_1-1}(\theta, \varphi) \propto \hat{L}_- Y_{l_1,m_1}(\theta, \varphi)$ .

La fonction  $Y_{l_2,m_2}^* \cdot Y_{1,-1} \cdot Y_{l_1,m_1}(\theta, \varphi)$  est donc impaire et l'intégral  $I$  est nulle.

## 5.3 Résultats

La condition de couplage atome-champ est donc :

$$\begin{cases} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= \pm 1, 0 \end{cases} \quad \text{pour le moment cinétique orbital.}$$

La structure fine est caractérisé par le moment cinétique total de l'électron  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ . L'excursion finie pour  $l$  se traduit par une excursion finie pour  $J$  :

$$\begin{cases} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta J &= \pm 1, 0 \\ \Delta m_J &= \pm 1, 0 \end{cases}$$

La structure hyperfine est caractérisé par le moment cinétique total de l'atome  $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{I}}$ . L'excursion finie pour  $I$  se traduit par une excursion finie pour  $F$  :

$$\begin{cases} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta J &= \pm 1, 0 \\ \Delta F &= \pm 1, 0 \\ \Delta m_F &= \pm 1, 0 \end{cases}$$

# Chapitre 6

## Ensemble de systèmes à deux niveaux ouverts

### 6.1 Evolution de l'état atomique

Système à deux niveaux  $E_0 = 0$  de vecteur propre  $|a\rangle$  et  $E_1 = \hbar\omega_0$  de vecteur propre  $|b\rangle$ .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I \quad \hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{H}_I = -\hat{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{E}} = -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{E}}.$$

L'Hamiltonien d'interaction est impair (proportionnel à  $\mathbf{r}$  qui est impair) donc on a ici :

$$\langle a | \hat{H}_I | a \rangle = 0 = W_{aa} = W_{bb}.$$

De plus

$$W_{ba} = \langle b | \hat{H}_I | a \rangle = \hbar\Omega_1$$

avec  $\Omega_1 \propto E_0$  la fréquence de Rabi.

Finalement

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1 \cos(\omega_0 t + \varphi) \\ \Omega_1 \cos(\omega_0 t + \varphi) & \omega_0 \end{pmatrix}$$

et  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t + \varphi)$

Solution  $|\phi\rangle = \gamma_a(t)|a\rangle + \gamma_b(t)e^{-i\omega_0 t}|b\rangle$  où le terme en exponentiel complexe vient de l'évolution libre.

Schrödinger  $i\hbar\partial_t|\phi\rangle = \hat{H}|\phi\rangle$  donne

$$\begin{cases} i\partial_t\gamma_a(t) &= \frac{\Omega_1 e^{i\varphi}}{2} e^{i(\omega-\omega_0)t}\gamma_b(t) &+ \frac{\Omega_1 e^{-i\varphi}}{2} e^{-i(\omega+\omega_0)t}\gamma_b(t) \\ i\partial_t\gamma_b(t) &= \frac{\Omega_1 e^{-i\varphi}}{2} e^{-i(\omega-\omega_0)t}\gamma_a(t) &+ \frac{\Omega_1 e^{i\varphi}}{2} e^{i(\omega+\omega_0)t}\gamma_a(t) \end{cases}$$

Pour démontrer le résultat suivant (à faire en exercice...), poser  $\gamma_a(t) = \hat{\gamma}_a e^{i\delta t/2}$  et  $\gamma_b(t) = \hat{\gamma}_b e^{-i\delta t/2}$  qui donne de nouvelles équations. Solution stationnaire ...

$$\begin{cases} \gamma_a(t) = \left[ \cos\left(\frac{\Omega}{2}(t-t_0)\right) - i\frac{\delta}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega}{2}(t-t_0)\right) \right] e^{i\delta t/2} \\ \gamma_b(t) = -i\frac{\Omega_1}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega}{2}(t-t_0)\right) e^{i\delta t/2} \end{cases}$$

et  $\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \delta^2}$ .

Probabilité :

$$P_{a \rightarrow b}(t_0, t) = |\gamma_b(t)|^2 = \frac{\Omega_1^2}{\Omega_1^2 + \Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}(t-t_0)\right).$$

Conclusion ? Oscillation et amplitude maximale =  $\frac{\Omega_1^2}{\Omega_1^2 + \Omega^2}$ .

Probabilité de survie dans l'état  $|b\rangle$  :  $e^{-\Gamma(t-t_0)}$

## 6.2 Effet de l'atome sur le champ

Existence de  $\mathbf{E}$  : change l'atome d'état et que cela induit-il sur  $\mathbf{E}$  ?

...lectromagnétisme  $\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \mathbf{E} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \partial_t^2 \mathbf{P}$  avec  $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$  polarisation du milieu.

Sans non-linéarité on a :

$$\Delta \mathbf{E}(\omega_n) + (1 + \chi^{(1)}) \frac{\omega_n^2}{c^2} \mathbf{E}(\omega_n) = 0.$$

Mais que vaut  $\chi^{(1)}$  ? C'est notre objectif. D'abord

$$\mathbf{P} \mathcal{V} = \langle \hat{\mathbf{D}} \rangle \implies P_x \mathcal{V} = \langle \hat{D}_x \rangle.$$

On a :  $\langle \hat{D}_x \rangle = \langle \psi | \hat{D}_x | \psi \rangle$  avec  $|\psi\rangle = \gamma_a(t)|a\rangle + \gamma_b(t)e^{-i\omega_0 t}|b\rangle$  pour un atome qui arrive à  $t_0$  dans l'état  $|a\rangle$ .

$$\langle \hat{D}_x \rangle = \underbrace{\langle a | -e\hat{x} | b \rangle}_{=d_x} \gamma_a^* \gamma_b e^{-i\omega_0 t} + cc$$

$$P_x \mathcal{V} = \int_{-\infty}^t \underbrace{\Lambda_a dt_0}_{\text{nb d'atomes à } t_0} \langle \hat{D}_x \rangle(t_0, t) e^{-\Gamma_D(t-t_0)}$$

$$P_x \mathcal{V} = -\frac{\Lambda_a \Omega_1}{\Gamma_D} \frac{\Omega_1}{2} dx \frac{\delta + i\Gamma_D}{\Omega_1^2 + \delta^2 + \Gamma_D^2} e^{-i(\omega t + \varphi)} + cc$$

$\hbar\Omega_1 = -d_x E_x$  Nombre d'atomes  $N$

— qui arrivent en  $dt$  :  $\Lambda_a dt$

— qui partent en  $dt : N\Gamma_D dt$

soit  $N = \frac{\Lambda_a}{\Gamma_D}$ .

Conclusion

$$\mathbf{P} = \frac{N d^2}{\mathcal{V} \hbar} \frac{\delta + i\Gamma_D}{\delta^2 + \Omega_1^2 + \Gamma_D^2} \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{-i(\omega t + \varphi)} + cc = \varepsilon_0 \chi \frac{\mathbf{E}}{2} e^{i(\omega t + \varphi)} + cc$$

$$\chi' = n \frac{d^2}{\varepsilon_0 \hbar} \frac{\delta}{\Gamma_D^2 + \Omega_1^2 + \delta^2}$$

$$\chi'' = n \frac{d^2}{\varepsilon_0 \hbar} \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D^2 + \Omega_1^2 + \delta^2}$$

$$\chi = \chi' + i\chi'' \text{ et } \varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi) \text{ et } n \simeq 1 + \frac{\chi'}{2} + i\frac{\chi''}{2}$$

$$E(z) = E(z=0)e^{+ikx} = E(z=0) \underbrace{e^{i(1+\chi'/2)\omega z/c}}_{\text{déphasage}} \underbrace{e^{-\chi''\omega z/2c}}_{\text{atténuation}}.$$

$$\text{Régime de faible intensité : } \Omega_1 \ll \Gamma_D, \chi_0 = \frac{N d^2}{\mathcal{V} \varepsilon_0 \hbar} \frac{\delta + i\Gamma_D}{\Gamma_D^2 + \delta^2}$$

$$\text{Régime de forte intensité : } \Omega_1 \gg \Gamma_D, \chi = \frac{\chi_0}{1+s} \text{ avec } s = \frac{\Omega_1^2}{\Gamma_D^2 + \delta^2}$$