

### TD#3 : États singulet et triplet CORRECTION

## A. Composition de deux spins 1/2

L'espace de Hilbert pour décrire le spin total est de dimension 4. Sa base canonique s'écrit :

$$\{|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle\} = \{|++\rangle; |+-\rangle; |-+\rangle; |--\rangle\} \quad (1)$$

Cette base correspond aussi à la base découplée. La base couplée est donnée par :

$$\{|S, M\rangle\} = \{|0, 0\rangle; |1, +1\rangle; |1, 0\rangle; |1, -1\rangle\} \quad (2)$$

5/ Comme  $\hat{S}_{kz} |\epsilon_k\rangle = \epsilon_k \frac{\hbar}{2} |\epsilon_k\rangle$  avec  $\epsilon_k = \pm$ , alors :

$$\hat{S}_z |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle = \frac{\hbar}{2} (\epsilon_1 + \epsilon_2) |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$$

La matrice de  $\hat{S}_z$ , dans la base  $\{|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle\}$ , avec l'ordre choisi dans (1), s'écrit :

$$\hat{S}_z = \hbar \begin{bmatrix} +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

6/ a) Montrons que  $\hat{\vec{S}}_1 \cdot \hat{\vec{S}}_2 = \frac{1}{2}(\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}) + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}$ . D'une part, par définition du produit scalaire, on a :

$$\hat{\vec{S}}_1 \cdot \hat{\vec{S}}_2 = \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}$$

D'autre part, on a :

$$\begin{aligned} \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} &= \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} - i\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2y} + i\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} \\ \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} &= \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + i\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2y} - i\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} \end{aligned}$$

En sommant les deux égalités, on retrouve  $2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y})$ . En réarrangeant les termes, on obtient l'égalité annoncée.

**b)** Le calcul précédent nous permet d'écrire  $\hat{S}^2$  en fonction d'opérateurs dont l'action sur la base canonique est connue et facile à utiliser :

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{car} \quad [\hat{S}_1, \hat{S}_2] = 0 \\ &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}\end{aligned}$$

Ainsi :

- $\hat{S}^2 |++\rangle = \hat{S}_1^2 |++\rangle + \hat{S}_2^2 |++\rangle + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} |++\rangle + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} |++\rangle + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} |++\rangle$   
 $= \frac{3\hbar^2}{4} |++\rangle + \frac{3\hbar^2}{4} |++\rangle + 0 + 0 + 2\left(\frac{\hbar}{2}\right)\left(\frac{\hbar}{2}\right) |++\rangle$   
 $= 2\hbar^2 |++\rangle$
- $\hat{S}^2 |--\rangle = 2\hbar^2 |--\rangle$  de la même façon
- $\hat{S}^2 |+-\rangle = \hat{S}_1^2 |+-\rangle + \hat{S}_2^2 |+-\rangle + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} |+-\rangle + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} |+-\rangle + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} |+-\rangle$   
 $= \frac{3\hbar^2}{4} |+-\rangle + \frac{3\hbar^2}{4} |+-\rangle + 0 + \hbar \cdot \hbar |+-\rangle + 2\left(\frac{\hbar}{2}\right)\left(\frac{-\hbar}{2}\right) |+-\rangle$   
 $= \hbar^2(|+-\rangle + |-+\rangle)$
- $\hat{S}^2 |-+\rangle = \hbar^2(|+-\rangle + |-+\rangle)$  de la même façon

On obtient finalement (dans l'ordre choisi dans (1)) :

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

**c)** On remarque que la matrice de  $\hat{S}^2$  est diagonale par blocs dans la base canonique. On peut donc diagonaliser chaque bloc séparément :

- Les bloc 1 et 3 sont tous les deux de taille 1 :  $2\hbar^2$  est une valeur propre de  $\hat{S}^2$  associée aux vecteurs propres  $|++\rangle$  et  $|--\rangle$ .
- La restriction de  $\hat{S}^2$  au sous-espace propre  $\{|+-\rangle; |-+\rangle\}$  s'écrit  $\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ . La diagonalisation d'une matrice  $2 \times 2$  est directe, et on obtient :

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \right) &= 2\hbar^2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \right) \\ \hat{S}^2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \right) &= 0 \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \right)\end{aligned}$$

7/ On définit la base des vecteurs propres de  $\hat{S}^2$  (dans cet ordre) :

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle); |++\rangle; \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle); |--\rangle \right\} \quad (3)$$

On calcule facilement la matrice de  $\hat{S}_z$  dans cette base, et on obtient :

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad \hat{S}_z = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Dans la base  $\{|S, M\rangle\}$  définie à l'équation (2), les matrices de  $\hat{S}^2$  et de  $\hat{S}_z$  sont les mêmes que celles ci-dessus. Ainsi, on obtient la correspondance suivante entre les états des deux bases :

$$\left. \begin{array}{l} S = 0 : \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \longrightarrow \text{état singulet} \\ \\ S = 1 : \quad \left. \begin{array}{l} |1, +1\rangle = |++\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |1, -1\rangle = |--\rangle \end{array} \right\} \longrightarrow \text{état triplet} \end{array} \right\}$$

8/ On a deux particules de spin  $1/2$  :  $|\pm\rangle = |s = 1/2, m = \pm 1/2\rangle$ . On sait alors que le spin de deux particules est déterminé par :

$$\begin{cases} S = s_1 \pm s_2 = 0, 1 \\ M = m_1 + m_2 = -1, 0, +1 \end{cases}$$

Le sous-espace propre associé à  $S = 1$  est de dimension 3, et celui associé à  $S = 0$  est de dimension 1.

On commence par construire les états de  $S = 1$  à partir des états d'une particule :

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |s_1 = 1/2, m_1 = +1/2; s_2 = 1/2, m_2 = +1/2\rangle = |S = 1; M = +1\rangle \\ |--\rangle &= |s_1 = 1/2, m_1 = -1/2; s_2 = 1/2, m_2 = -1/2\rangle = |S = 1; M = -1\rangle \end{aligned}$$

L'état  $|1, 0\rangle$  se déduit de  $|1, 1\rangle$  avec l'opérateur d'abaissement de spin  $\hat{S}_- = \hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-}$  :

$$\begin{aligned} |1, 0\rangle &\propto \hat{S}_- |1, 1\rangle = (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-}) |++\rangle \\ |1, 0\rangle &\propto |+-\rangle + |-+\rangle \end{aligned}$$

Après normalisation, on trouve que  $|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle)$ .

Les trois vecteurs  $\left\{ |++\rangle ; \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) ; |--\rangle \right\}$  sont bien orthogonaux, et sont vecteurs propres de  $\hat{S}^2$  et de  $\hat{S}_z$ . Nous avons donc déterminé le sous-espace propre  $S = 1$ .

Comme le sous-espace propre  $S = 1$  est de dimension 1, il suffit de trouver un vecteur propre de  $\hat{S}^2$  et de  $\hat{S}_z$  qui soit orthogonal aux trois précédents. On le cherche donc sous la forme  $\alpha |+-\rangle + \beta |-+\rangle$  avec  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$  et  $\langle 1, 0 | (\alpha |+-\rangle + \beta |-+\rangle) = 0$ . On trouve alors que  $|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle)$ .

## B. États fondamental et excité de l'Hélium

**9/** L'Hamiltonien  $\hat{H}_{He}$  ne contient aucun opérateur agissant sur le spin. Il agit uniquement sur la partie orbitale, et on peut donc séparer les variables. L'état de deux électrons peut être décrit par :

$$|\psi_{\text{tot}}\rangle = |\psi_{\text{orb}}\rangle \otimes |\psi_{\text{spin}}\rangle \quad (4)$$

C'est comme dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps où l'on cherche des solutions de la forme  $\psi(x, t) = \phi(x)\chi(t)$ ; ou encore dans l'équation de Schrödinger radiale où l'on sépare la variable radiale  $r$  des variables sphériques  $\theta$  et  $\varphi$ .

**10/** En appliquant l'opérateur permutation à l'état  $|+-\rangle$ , on obtient

$$\hat{P}_{12} |+-\rangle = |-+\rangle \neq \pm |+-\rangle$$

De même pour l'état  $|-+\rangle$ . Ces deux états ne permettent donc pas de décrire deux particules indiscernables ; la base canonique n'est pas la plus adaptée à notre problème. On se place alors dans la base  $\{|S, M\rangle\}$ .

**11/** Comme l'électron est un fermion, l'état global  $|\psi_{\text{tot}}\rangle$  des deux électrons de He est anti-symétrique. Cela impose que  $|\psi_{\text{orb}}\rangle$  ou  $|\psi_{\text{spin}}\rangle$  soit anti-symétrique.

**12/** Pour déterminer la parité d'un état, on détermine l'action de l'opérateur  $\hat{P}_{12}$  sur cet état. Ainsi :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12} |0, 0\rangle &= \hat{P}_{12} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{P}_{12} |+-\rangle - \hat{P}_{12} |-+\rangle) \\ &= \frac{-1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \\ &= -|0, 0\rangle \end{aligned}$$

L'état singulet est donc anti-symétrique. De la même façon, on montre que l'état triplet  $|S = 1, M = -1, 0, +1\rangle$  est symétrique.

**13/** Dans l'état fondamental, la partie orbitale  $|\psi_{\text{orb}}\rangle = |1s, 1s\rangle$  est symétrique. Alors nécessairement, l'état de spin  $|\psi_{\text{spin}}\rangle$  est anti-symétrique. D'après la question précédente, on sait alors que

$$|\psi_{\text{spin}}\rangle = |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle)$$

**14/** Pour l'état excité, on a  $|\psi_{\text{spin}}\rangle = |1, 1\rangle = |++\rangle$  qui est symétrique. L'état orbital est alors nécessairement anti-symétrique. A partir des états à 1 une particule,  $1s$  et  $2s$ , l'état anti-symétrique le plus simple à construire pour les deux électrons est :

$$|\psi_{\text{orb}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1s, 2s\rangle - |2s, 1s\rangle)$$

### Attention à ne pas confondre :

- Le spin d'**un seul** boson est un entier. Celui d'**un seul** fermion est demi-entier.
- Ici, on décrit l'état de **deux** particules **indiscernables**. Quand ces deux particules sont toutes les deux des **bosons** (resp. des **fermions**), leur état global est **symétrique** (resp. **anti-symétrique**) sous l'effet de l'opérateur permutation  $\hat{P}_{12}$ .