



Applications de la Mécanique Quantique

De l'atome au solide

(FIP1 – L6)

Claude ASLANGUL
Université Pierre et Marie Curie
(Paris 6)
aslangul@lptmc.jussieu.fr

Préambule

Ce cours vise à présenter un tour d'horizon des premières applications de la Mécanique Quantique en Physique des basses énergies, de l'ordre de la dizaine d'eV au plus. Ses trois parties correspondent au découpage naturel qui résulte de ce choix.

La première partie (6 à 7 cours) traite de la physique de l'atome, en repartant du cas le plus simple, l'atome d'hydrogène (ch. 1) ; les buts principaux sont d'une part d'argumenter physiquement sur la nécessité du spin, d'autre part d'introduire les notions élémentaires permettant, dans un traitement semi-classique, de jeter les bases de la spectroscopie atomique. Le chapitre 2 pose le problème de l'indiscernabilité des particules identiques, énonce sa résolution et examine les premières conséquences du postulat de symétrisation. Le chapitre 3 est consacré à l'exposé élémentaire de la description des atomes à plusieurs électrons, en insistant sur les aspects physiques, et notamment en donnant l'explication de l'existence du magnétisme atomique, laquelle constitue un exemple peu cité des succès de la Mécanique Quantique. Le chapitre 4 termine la partie consacrée à la physique atomique ; il se veut une illustration des postulats quantiques en discutant quelques expériences assez récentes ayant fourni, de façon parfois spectaculaire et très inattendue, de nouvelles preuves de l'extraordinaire robustesse de la théorie quantique et ayant confirmé avec éclat ses prévisions, y compris dans ce qu'elles ont de plus "paradoxal" pour le sens commun (effet Zénon, sauts quantiques, cryptographie quantique).

La deuxième partie (3 cours environ) est consacré à la physique moléculaire. Le chapitre 5 expose l'approximation de Born - Oppenheimer qui est la base de la description quantique des molécules. Le chapitre 6 jette les bases physiques de la notion de liaison chimique, cependant que le chapitre 7 est consacré à la présentation élémentaire des principes de la spectroscopie moléculaire.

La troisième et dernière partie (6 à 7 cours) est consacrée à quelques aspects de la physique de la matière condensée ordinaire. Ce domaine est trop vaste pour ne pas exiger d'emblée des choix draconiens ; en particulier, la physique des verres (et des liquides) ne sera pas abordée, et l'objectif est de montrer comment la Mécanique quantique permet de comprendre les propriétés des cristaux, idéalement décrits dans l'hypothèse du solide parfaitement ordonné selon un réseau sans défauts. Une discussion semi-quantitative de la cohésion des cristaux est proposée dans le chapitre 8, qui permet de justifier la classification élémentaire des différents types de solides. Le chapitre 9 est consacré aux conséquences de l'ordre spatial parfait sur les propriétés électroniques ; le théorème de Bloch y est donné, ainsi que ses premières applications (approximation des électrons presque libres et approximation des liaisons fortes). Dans un cas comme dans l'autre, l'accent est à nouveau mis sur les vertus explicatives de la Mécanique quantique, seule susceptible de fournir un cadre cohérent à une distinction aussi primordiale que la distinction isolant/conducteur. Dans le chapitre 10, on abandonne l'hypothèse du réseau rigide en exposant le traitement élémentaire des vibrations de réseau, et les premières conséquences de l'existence des phonons sur la chaleur spécifique et les spectres de diffraction. Enfin, le dernier chapitre (ch. 11) est une simple introduction au transport dans les métaux, afin de montrer notamment comment le modèle classique de Drude trouve naturellement son prolongement dans le calcul quantique semi-classique de la conductivité électrique.

Le volume et le contenu de ces notes de cours dépassent – et de loin – ce qu'il est raisonnable et possible de traiter en un cours semestriel. Cette disproportion est le résultat d'un choix délibéré :

tenter de faire le tour d'horizon d'une question donnée – sans toutefois prétendre l'épuiser – en posant les idées principales mais sans omettre des compléments conceptuels et sans négliger les détails de calcul. En outre, et c'est tout particulièrement vrai pour le chapitre 1 qui est le point d'articulation avec le cours d'Édouard BREZIN, les recouvrements apparents ne seront pas repris, et ne figurent explicitement que pour rappeler les idées principales, fixer les notations et fournir des compléments utiles pour la compréhension. Enfin, certains points ne seront pas du tout abordés oralement et doivent être considérés comme des prolongements naturels des questions en cours de discussion, laissés à la libre appréciation du lecteur.

Ces notes n'ont aucun caractère exhaustif et ne doivent surtout pas être considérées comme un document de référence exclusif, bien au contraire : il est souhaitable (et souhaité !) que les développements qui ne seront pas mentionnés en amphi suscitent la curiosité d'en savoir davantage en allant consulter les nombreux livres traitant des questions abordées. Quelques références sont données à l'issue de chaque chapitre : elles sont seulement indicatives et reflètent essentiellement des goûts personnels.

Partie I

Physique atomique

Chapitre 1

Atome d'hydrogène et compléments

1.1 Hamiltonien électrostatique

En première approximation, l'électron de l'atome d'hydrogène est soumis au seul champ électrostatique du noyau, à symétrie sphérique et dérivant du potentiel¹ $U(r) = \frac{|e|}{(4\pi\epsilon_0 r)}$. Une fois effectuée la réduction du problème à deux corps, le Hamiltonien décrivant le mouvement relatif est celui d'une particule de masse réduite μ et d'énergie potentielle $V(r) = eU(r)$:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \equiv \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} \quad (e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}) . \quad (1.1)$$

En représentation- q , $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, de sorte que le terme cinétique T fait intervenir l'opérateur Laplacien Δ . Compte tenu de la symétrie, le choix naturel consiste à adopter les coordonnées sphériques² (r, θ, ϕ) . L'expression correspondante de T peut s'obtenir en effectuant le changement de variables, facile mais laborieux, dans le Laplacien. Le résultat est le suivant :

$$T \equiv \frac{\vec{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} , \quad (1.2)$$

où³ $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Le terme $\frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}$ est appelé terme centrifuge : il apparaît dans l'équation fondamentale de la dynamique pour la variable radiale r et, reporté au second membre, ressort comme une force d'inertie complémentaire ; comme il s'agit de rotation, c'est un terme centrifuge. L'expression (1.2) de l'énergie cinétique n'est pas surprenante et peut d'ailleurs être retrouvée par des moyens moins lourds. En effet, classiquement, on peut écrire :

$$\vec{L}^2 = (\vec{r} \times \vec{p})^2 = r^2 p^2 \sin^2 \Theta = r^2 p^2 (1 - \cos^2 \Theta) \equiv r^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 , \quad (1.3)$$

Θ étant l'angle entre \vec{r} et \vec{p} . Il en résulte :

$$\vec{p}^2 = \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} \right)^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2} . \quad (1.4)$$

Cette expression classique doit être convenablement symétrisée afin d'engendrer *in fine* un opérateur hermitique après la substitution $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$. Il n'y a pas d'ambiguïté pour le rapport $\frac{\vec{L}^2}{r^2}$ car les deux opérateurs commutent

¹On désignera partout par e la charge de l'électron ($e = -1.6 \times 10^{-19}$ C).

² $0 \leq r < +\infty$, $0 \leq \theta < \pi$, $0 \leq \phi < 2\pi$.

³On vérifie facilement, à partir de $[q_u, p_v] = i\hbar\delta_{uv}$, que $\vec{r} \times \vec{p} = -\vec{p} \times \vec{r}$; il est donc inutile de symétriser l'expression classique avant de passer aux opérateurs.

entre eux. La seule difficulté réside dans le terme p_r^2 :

$$p_r^2 \equiv \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} \right)^2 \iff p_r = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} , \quad (1.5)$$

dont la symétrisation “naturelle” est :

$$p_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) . \quad (1.6)$$

En vertu de (1.7), on peut écrire⁴ :

$$\vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = [\vec{p}, \frac{\vec{r}}{r}] + \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} = -i\hbar \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) + \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} . \quad (1.8)$$

L'expression symétrisée (1.6) conduit alors à :

$$p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} - \frac{i\hbar}{2} \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = -i\hbar \left[\frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} + \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \right] . \quad (1.9)$$

Le premier terme entre crochets contient la composante du gradient le long du rayon-vecteur : c'est simplement $\frac{\partial}{\partial r}$. Le deuxième terme se calcule facilement à partir de sa définition :

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{y}{r} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{z}{r} . \quad (1.10)$$

Le terme en x est :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r} = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} . \quad (1.11)$$

En additionnant les trois termes en x , y et z , il vient donc :

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = \frac{3}{r} - \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^3} = \frac{2}{r} , \quad (1.12)$$

d'où, selon (1.9) :

$$p_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \equiv -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r . \quad (1.13)$$

On remarque au passage que p_r n'est pas égal à $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$ en conséquence du fait que r n'est pas une coordonnée rectangulaire. Avec l'expression (1.13), on trouve toujours $[r, p_r] = i\hbar$, mais cette relation n'a rien d'évident *a priori* puisque précisément les coordonnées ne sont pas cartésiennes⁵.

Il reste à calculer le carré de p_r ; en prenant garde à l'ordre des opérateurs dans l'élévation au carré du binôme :

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2 \bullet = \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \right) \bullet , \quad (1.14)$$

on trouve⁶ :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \equiv -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) . \quad (1.16)$$

⁴Pour toute fonction vectorielle $\vec{f}(\vec{r})$ on a :

$$[\vec{p}, \vec{f}(\vec{r})] = -i\hbar \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{f}(\vec{r}) \right) \mathbf{1} ; \quad (1.7)$$

les parenthèses sont là pour signifier que l'opérateur gradient, au second membre, n'agit que sur $\vec{f}(\vec{r})$, pas sur une fonction sous-entendue à droite.

⁵toute expression du genre $\varpi(r) \equiv -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial r} + \phi(r) \right]$ conduit d'ailleurs elle aussi à la relation de commutation $[r, \varpi(r)] = i\hbar$.

⁶D'une façon générale, dans \mathbb{R}^d , p_r^2 est donné par :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{d-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(d-1)(d-3)}{4r^2} \right) . \quad (1.15)$$

En ajoutant $\frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}$, l'expression (1.2) est retrouvée.

En définitive, le Hamiltonien du problème central dans \mathbb{R}^3 s'écrit :

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \equiv T + V , \quad (1.17)$$

où chaque opérateur différentiel agit sur *tout* ce qui se trouve à sa droite. T est l'opérateur représentant l'énergie cinétique de la particule.

Pour la référence ultérieure, il est utile de préciser les conditions à satisfaire pour que cet opérateur soit hermitique. Le carré du moment cinétique commute avec r , donc le second terme de (1.17) est visiblement hermitique ; $V(r)$ l'est aussi. La seule question porte sur le premier terme, qui sera hermitique si p_r l'est. Il s'agit d'un opérateur différentiel, il faut donc que toutes les fonctions sur lequel il agit se comportent convenablement aux bornes $r = 0$ et $r = +\infty$ (la condition d'hermiticité se vérifie par des intégrations par parties et il faut bien que les termes tout intégrés soient nuls).

Soit $\psi_1(r)$ et $\psi_2(r)$ deux fonctions quelconques ; la condition d'hermiticité de p_r s'écrit par définition :

$$\langle \psi_1 | p_r \psi_2 \rangle = \langle p_r \psi_1 | \psi_2 \rangle \iff \int_0^{+\infty} r^2 dr \psi_1^*(r) [p_r \psi_2(r)] = \int_0^{+\infty} r^2 dr [p_r \psi_1(r)]^* \psi_2(r) \quad (1.18)$$

soit, explicitement compte tenu de (1.13) :

$$-i\hbar \int_0^{+\infty} r^2 dr \psi_1^*(r) \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi_2(r) \right] = +i\hbar \int_0^{+\infty} r^2 dr \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi_1^*(r) \right] \psi_2(r) . \quad (1.19)$$

Le premier membre est :

$$-i\hbar \int_0^{+\infty} r^2 dr \psi_1^*(r) [\psi_2'(r) + r^{-1} \psi_2(r)] . \quad (1.20)$$

Le second membre se transforme par intégration par parties ; on trouve :

$$+i\hbar [r^2 \psi_1^*(r) \psi_2(r)]_0^{+\infty} - i\hbar \int_0^{+\infty} dr \psi_1^*(r) [r \psi_2(r) + r^2 \psi_2'(r)] . \quad (1.21)$$

En comparant (1.20) et (1.21), on voit que la condition d'hermiticité (1.19) s'écrit :

$$[r^2 \psi_1^*(r) \psi_2(r)]_0^{+\infty} = 0 . \quad (1.22)$$

En particulier, pour tout élément diagonal, il faut :

$$[r^2 |\psi(r)|^2]_0^{+\infty} = 0 . \quad (1.23)$$

Pour que ces conditions soient satisfaites, il est *suffisant* que toutes les fonctions de l'espace vectoriel satisfassent les égalités suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r |\psi(r)|] = 0 , \quad \lim_{r \rightarrow +\infty} [r |\psi(r)|] = 0 . \quad (1.24)$$

Ces conditions suffisantes, notamment celle à l'infini, sont en général satisfaites pour les états liés⁷, bien que la condition de normalisabilité, à elle seule, ne suffise pas à assurer l'hermiticité de p_r . En effet, si ψ se comporte comme $\frac{1}{r}$ à l'origine, $r^2 |\psi|^2$ est sommable en zéro et pourtant dans ce cas $r\psi(r)$ tend vers une constante *finie* à l'origine, en violation de (1.24)

⁷Pour un état lié, donc normalisable, il est *nécessaire* que $\lim_{r \rightarrow +\infty} [r^2 |\psi(r)|^2] = 0$.

Remarque

L'hermiticité de p_r assure celle de H . Toutefois, p_r n'est pas une observable au sens strict⁸ : ses fonctions propres n'appartiennent pas à l'espace de fonctions qui sont à la fois de carré sommable et telles que $[r\psi(r)]_{r=0} = 0$. En effet, d'après (1.13) l'équation propre pour p_r est :

$$-i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [rf(r)] = \lambda f(r) . \quad (1.25)$$

En multipliant membre à membre par r , on voit que les solutions sont :

$$f(r) = \frac{C^{\text{ste}}}{r} e^{\frac{i}{\hbar} \lambda r} . \quad (1.26)$$

Ces fonctions ne sont pas de carré sommable et ne satisfont pas la condition suffisante assurant que p_r est hermitique. On ne peut donc faire jouer les postulats de la Mécanique Quantique à propos de p_r , qui n'est pas une observable puisque ses états propres sont en-dehors de l'espace sur lequel cet opérateur est hermitique⁹. De toute façon, c'est l'hermiticité de p_r^2 qui est nécessaire (et suffisante) ; il n'est d'ailleurs pas évident que l'hermiticité de p_r^2 exige celle de p_r – étant entendu que si un opérateur est hermitique, son carré l'est aussi.

1.2 États propres liés

Comme $\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) = 0$, les états liés ont une énergie négative. Classiquement, la particule reste confinée entre deux valeurs r_- et r_+ (la trajectoire est alors plus précisément une ellipse) ; quantiquement, cet état lié est représenté par une fonction d'onde qui décroît essentiellement comme une exponentielle quand r tend vers l'infini.

La résolution du problème aux valeurs et fonctions propres consiste donc à trouver les fonctions $\psi(\vec{r})$ satisfaisant l'équation aux dérivées partielles résultant de (1.1) et (1.2) :

$$H \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) , \quad (1.27)$$

avec la condition $E < 0$. Comme on le verra, cette condition d'apparence banale contient en germe la quantification spontanée de l'énergie des états liés.

H possède la symétrie sphérique et de ce fait commute avec n'importe laquelle des composantes du moment cinétique orbital :

$$[H, \vec{L}] = 0 , \quad (1.28)$$

Techniquement, ceci résulte d'une part du fait que \vec{L} et T commutent, puisque l'ordre des deux opérations : rotation, dérivation par rapport à r , est indifférent (géométriquement, l'indifférence à l'ordre est évidente). D'autre part, \vec{L} commute avec $V(r)$: quand on fait tourner le système, par définition d'un champ central, l'énergie potentielle ne change pas. L'équation (1.28) assure que l'on peut trouver des états propres communs à (H, \vec{L}^2, L_z) . Si l'on note $\psi(r, \theta, \phi)$ ces derniers, on voit que, compte tenu de la forme¹⁰ de H , tous les états propres de ce dernier opérateur peuvent s'obtenir comme des combinaisons linéaires¹¹ de fonctions à variables séparées :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) , \quad (1.29)$$

⁸voir [1], p. 293.

⁹Cette propriété de p_r n'est pas si particulière que cela : p_x n'est pas non plus de ce point de vue une observable puisque les ondes planes ne sont pas normalisables. Il n'empêche que la condition d'hermiticité est tout autant requise pour p_x que pour p_r .

¹⁰ H est une combinaison linéaire de deux opérateurs – l'un radial, l'autre angulaire – où les coefficients multiplicatifs dépendent au plus des variables autres que celles concernées par l'opérateur.

¹¹En raison de la symétrie de rotation autour notamment de Oz , tous les états propres du type (1.29), de même l et différant par leur m , ont la même énergie. Toute combinaison linéaire de ces états est donc encore propre, avec la même énergie.

où les Y_{lm} sont les harmoniques sphériques introduites antérieurement, lors de l'exposé de la théorie du moment cinétique (orbital), telles que $\vec{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$, $L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$. En effet, reportons une telle forme dans $H\psi \equiv [T + V]\psi = E\psi$; il vient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = E R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (1.30)$$

En faisant agir le carré du moment cinétique \vec{L}^2 sur ses états propres Y_{lm} , et après simplification¹², il reste l'équation dite radiale pour la seule fonction $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) + V(r) R(r) = E R(r) . \quad (1.31)$$

Il est souvent avantageux d'introduire une autre fonction inconnue $u(r) = rR(r)$. On voit sans peine à partir de (1.31) que $u(r)$ satisfait l'équation suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) u(r) = E u(r) . \quad (1.32)$$

Cette équation, nettement plus simple que (1.31), présente de plus l'avantage d'être formellement un problème à une dimension (mais réduite à \mathbb{R}_+) avec un potentiel effectif incorporant le terme centrifuge (ce dernier est nul pour un moment cinétique nul¹³, ce qui n'est pas surprenant). Ainsi, le problème pour $u(r)$ est exactement le même que celui d'une particule à une dimension, d'énergie potentielle $V_{\text{eff}}(x)$ et en outre confinée sur le demi-axe réel positif par une barrière infranchissable en $x = 0$. Tout ce que l'on sait à propos du mouvement à une dimension (réalité des fonctions d'onde, dégénérescence, *etc.*) peut ainsi être utilisé, tant que la fonction $u(r)$ est seule pertinente.

Lorsque l'énergie E est positive¹⁴, le mouvement classique à la Kepler (hyperbole – parabole si $E = 0$) n'est pas borné ; le mouvement quantique correspondant est décrit par une fonction d'onde qui oscille à l'infini et représente un état non-lié. Dans le cas contraire, $E < 0$, la particule classique reste confinée entre deux valeurs r_- et r_+ (ellipse, ou cercle quand $r_- = r_+$) : l'équivalent quantique est un état lié dont la fonction d'onde décroît essentiellement comme une exponentielle quand r tend vers l'infini. Toutefois, les conditions aux limites pour la fonction radiale sont différentes de celles rencontrées dans les problèmes à une dimension, et peuvent dépendre du potentiel $V(r)$ considéré. Elles seront précisées au coup par coup, dans chaque cas particulier étudié dans la suite. En tout état de cause, la condition d'hermiticité de p_r – qui assure celle de H – s'écrit :

$$\lim_{r \rightarrow 0} [rR(r)] = 0 \iff \lim_{r \rightarrow 0} [u(r)] = 0 , \quad \lim_{r \rightarrow \infty} [rR(r)] = 0 \iff \lim_{r \rightarrow \infty} [u(r)] = 0 . \quad (1.33)$$

La sous-section 1.2.1 donne une analyse détaillée du comportement de la fonction radiale en $r = 0$, $r = +\infty$ et au voisinage d'un saut de potentiel.

Notons enfin que les Y_{lm} étant toujours conventionnellement normalisées par rapport aux variables angulaires, la normalisation de la fonction d'onde d'un état lié impose :

$$\int_0^{+\infty} r^2 dr R^2(r) = 1 \iff \int_0^{+\infty} dr u^2(r) = 1 . \quad (1.34)$$

L'analyse de l'équation de conservation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0 , \quad \rho = \Psi^* \Psi , \quad \vec{j} = \frac{\hbar}{2i\mu} [\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*] \quad (1.35)$$

¹²L'action explicite de \vec{L}^2 fait apparaître le simple produit $\hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$, de sorte que l'harmonique sphérique se trouve en facteur dans l'équation complète et peut être omise dans la suite.

¹³Les états $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ sont traditionnellement notés s, p, d, f, ...

¹⁴On suppose que $\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) = 0$. Plus généralement – sauf cas exceptionnel –, le seuil en énergie séparant états liés et non-liés est la valeur de cette limite ; si elle est infinie (par exemple : oscillateur harmonique à trois dimensions), tous les états sont liés. On connaît quelques cas exotiques où il existe des états liés dont l'énergie est noyée dans le *continuum* d'états de diffusion.

permet de réaliser que la fonction radiale R est essentiellement réelle. En effet, quand Ψ est un état stationnaire (donc de la forme $e^{\frac{i}{\hbar}Et} RY_{lm}$), la densité ρ est constante en temps et il reste $\operatorname{div} \vec{j} = 0$. Comme les angles sont découplés de r et sans interaction entre eux, les trois composantes j_r , j_θ et j_ϕ sont séparément des constantes dans l'espace ; la valeur de ces constantes dépend de la nature de l'état, lié ou non.

Pour un état lié, seule la composante j_ϕ peut être différente de zéro (elle ne l'est pas forcément). La raison à ceci est d'ordre purement topologique : l'angle ϕ est la seule coordonnée qui se "boucle" dans le système, permettant des courants permanents non nuls. Au contraire, l'angle θ (qui varie entre 0 et π) n'autorise pas de circulation permanente, et il en va de même pour la coordonnée radiale r , qui va de 0 à $+\infty$. En particulier, la composante radiale j_r , nulle pour un état lié, a pour expression :

$$j_r = \frac{\hbar}{2i\mu} |Y_{lm}|^2 \left[R^* \frac{dR}{dr} - R \frac{dR^*}{dr} \right] \quad (1.36)$$

et il en résulte que :

$$R^* \frac{dR}{dr} = R \frac{dR^*}{dr} \iff \ln R = \ln R^* + C^{\text{ste}} \iff R^* \propto R . \quad (1.37)$$

R et R^* sont deux fonctions proportionnelles et représentent donc le même état physique. La partie radiale d'un état propre lié peut en conséquence toujours être prise réelle.

La réalité de R peut se voir d'une autre façon, en invoquant l'absence de dégénérescence et la symétrie par renversement du temps¹⁵. La fonction $u(r)$ introduite ci-dessus satisfait de fait l'équation à une dimension sur \mathbb{R}_+ (1.32) ; partant de là, on peut établir un théorème du Wronskien, comme on le fait pour les problèmes à une dimension sur \mathbb{R} . On trouve ainsi :

$$[W(u_1, u_2)]_a^b \equiv [u_1 u_2' - u_2 u_1']_a^b = (E_1 - E_2) \int_a^b dr u_1(r) u_2(r) . \quad (1.38)$$

En particulier, si u_1 et u_2 sont associées à la même valeur propre E ($E_1 = E_2 = E$), la variation du Wronskien entre a et b est nulle :

$$[W(u_1, u_2)]_a^b = 0 , \quad (1.39)$$

et puisque les deux valeurs a et b sont quelconques, on en déduit :

$$W(u_1, u_2) = C^{\text{ste}} . \quad (1.40)$$

Ceci permet d'établir que les états discrets (*i.e.* normalisables) $u(r)$ sont non-dégénérés. En effet, pour de tels états, les fonctions u_i et u_i' sont nécessairement nulles à l'infini, le Wronskien est donc nul à l'infini. Comme il prend la même valeur partout, il est nul partout. Il vient ainsi, $\forall r$:

$$u_1(r) u_2'(r) - u_2(r) u_1'(r) = 0 \iff u_2(r) \propto u_1(r) . \quad (1.41)$$

Ainsi, deux fonctions u_1 et u_2 associées à la même valeur propre E sont proportionnelles : à chaque E correspond de fait une seule fonction propre u ¹⁶. Compte tenu de la symétrie par renversement du temps, u et u^* correspondent à une et une seule valeur propre ; deux telles fonctions diffèrent donc au plus par une phase globale, dénuée de sens physique. En définitive, la fonction radiale R peut bien toujours être prise réelle.

¹⁵Cette même symétrie permet aussi de se convaincre que Y_{lm} et Y_{l-m} ont la même énergie – indépendamment de la symétrie de rotation autour de Oz . L'application d'un champ magnétique brise l'invariance par renversement du temps (les ampériens changent de sens).

¹⁶ H reste bien sûr en général dégénéré : n et l étant fixés, tous les états propres distincts de L_z ont la même énergie en l'absence de direction privilégiée. En outre, le phénomène de dégénérescence "accidentelle" (E ne dépendant en fait que de n) reste toujours possible. Pour le champ Coulombien, la dégénérescence "accidentelle" donne la même énergie à toutes les fonctions radiales de même n : R_{nl} et $R_{n'l'}$ ont la même énergie. Il n'y a pas de théorème du Wronskien pour un tel couple : la démonstration ci-dessus suppose que les deux fonctions u_1 et u_2 sont propres du même Hamiltonien ; or le Hamiltonien central (1.32) dépend de l par le terme centrifuge.

1.2.1 Comportements de la fonction radiale

La discussion précédente montre que la fonction d'onde du champ central peut être recherchée sous la forme ($R(r) = \frac{u(r)}{r}$) :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) , \quad (1.42)$$

où la seule fonction encore inconnue $u(r)$ satisfait l'équation différentielle :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r) . \quad (1.43)$$

Comme r ne change pas dans l'inversion d'espace, la fonction ψ a la même parité que Y_{lm} , soit $(-1)^l$. Les états propres sont donc pairs (resp. impairs) si l est un entier pair (resp. impair).

Tout état lié doit être normalisable ; les Y_{lm} étant supposées normalisées à part, il convient seulement d'assurer que $u(r)$ est une fonction de module carré sommable selon (1.34), ce qui élimine une grande partie des solutions mathématiques de l'équation différentielle (1.43). En outre, cette équation est vraie partout sauf évidemment en $r = 0$; la singularité du point $r = 0$ doit donc faire l'objet d'une prescription spéciale, qui a déjà été établie en arguant du fait que p_r est hermitique (voir (1.33)), ce qui assure que le Hamiltonien l'est aussi.

La discussion générale des conditions que doit satisfaire toute solution $u(r)$ physiquement acceptable est sans intérêt ; pour les potentiels possédant à la fois des états liés et des états non-liés¹⁷, l'immense majorité des cas pratiques est couverte quand on fait les hypothèses additionnelles suivantes sur la fonction $V(r)$:

$$V(r) \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad r \rightarrow +\infty , \quad (1.44)$$

$$V(r) \simeq A r^\alpha \quad \text{si} \quad r \rightarrow 0 , \quad (1.45)$$

où $\alpha \geq -1$. La discussion couvre donc des potentiels divergents à l'origine et en particulier le cas du champ coulombien.

Examinons d'abord précisément ce qui se passe à l'origine, lorsque l'hypothèse (1.45) est satisfaite. Partant de l'équation pour u , on l'intègre dans un voisinage à droite :

$$\int_0^{\delta r} dr \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) \right] = E \int_0^{\delta r} dr u(r) . \quad (1.46)$$

Le second membre sera nul à la limite $\delta r \rightarrow 0$ et on peut d'ores et déjà l'annuler :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{du}{dr} \right]_0^{\delta r} + \int_0^{\delta r} dr \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + A r^\alpha \right] u(r) = 0 . \quad (1.47)$$

Faisons maintenant l'hypothèse que u se comporte comme r^β dans le voisinage de l'origine (comme u doit tendre vers zéro, ceci impose $\beta > 0$). Il en résulte :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [\beta r^{\beta-1}]_0^{\delta r} + \int_0^{\delta r} dr \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} r^{\beta-2} + A r^{\alpha+\beta} \right] = 0 . \quad (1.48)$$

À condition que β soit différent de 1, il vient, après intégration et regroupement des termes :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\left(\beta - \frac{l(l+1)}{\beta-1} \right) r^{\beta-1} \right]_0^{\delta r} + \left[\frac{A}{\alpha+\beta+1} r^{\alpha+\beta+1} \right]_0^{\delta r} = 0 . \quad (1.49)$$

Comme $\alpha+1 \geq 0$ et $\beta > 0$, le second terme tend vers zéro dans tous les cas : il faut donc $\beta > 1$, auquel cas R est en $r^{\beta-1}$ et tend vers zéro. Dans le cas où $\beta = 1$, $u \sim Cr$, l'intégration dans (1.49) fournit un terme logarithmique ; en effet, (1.48) donne alors :

$$\int_0^{\delta r} dr \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) r^{-1} + A r^{\alpha+1} \right] = 0 \iff \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) \ln r + \frac{A}{\alpha+2} r^{\alpha+2} \right]_0^{\delta r} = 0 . \quad (1.50)$$

¹⁷L'existence d'états non-liés est assurée par le fait que $V(r)$ a une limite finie quand $r \rightarrow +\infty$. Ce n'est pas le cas pour l'oscillateur harmonique à trois dimensions qui, comme son homologue sur \mathbb{R} , ne possède que des états liés.

Il est toujours impossible de satisfaire ceci, à cause du terme divergeant logarithmiquement, sauf si $l = 0$. Donc, seuls les états s peuvent se comporter comme Cr (pour u) et comme une constante (pour R).

L'analyse précédente repose sur une intégration locale et est donc sûre ; elle montre bien que u doit tendre vers zéro à l'origine – mais ne permet pas de trouver l'exposant β . Pour l'obtenir, il suffit de manipuler l'équation différentielle elle-même, avec toujours l'hypothèse $u \propto r^\beta$. Il vient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \beta(\beta - 1) r^{\beta-2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} r^{\beta-2} + A r^{\alpha+\beta} = E r^\beta ; \quad (1.51)$$

β étant positif et $\alpha \geq -1$, on a $\alpha + \beta \geq -1$; l'annulation des termes les plus divergents donne :

$$\beta(\beta - 1) = l(l+1) \iff \beta = l+1 . \quad (1.52)$$

En définitive, en présence d'un potentiel $V(r) \propto r^\alpha$, ($\alpha \geq -1$), u se comporte comme r^{l+1} à l'origine ; la fonction radiale $R(r)$ varie donc comme r^l ; seuls les états s ont une densité de probabilité de présence non nulle en $r = 0$ ($R(r) \propto r^0$) :

$$V(r) \propto r^\alpha \quad (r \sim 0, \alpha \geq -1) \implies R(r) \propto r^l \iff u(r) \propto r^{l+1} \quad (r \sim 0) . \quad (1.53)$$

Discutons maintenant brièvement le comportement de $R(r)$ à l'infini, en se cantonnant aux états liés ($E < 0$ compte tenu de (1.44)). On voit tout de suite que u ne peut avoir un comportement en pure loi-puissance ($u \propto r^{-\lambda}$, $\lambda > 0$) à l'infini, car il serait impossible de satisfaire l'équation (1.32) avec les termes dominants. En revanche, ceci devient possible si u contient un facteur exponentiel ; il en résulte :

$$R(r) \propto r^\lambda e^{-kr} \quad (r \rightarrow +\infty, k = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}) \quad (1.54)$$

où la valeur précise de l'exposant – positive ou négative, peu importe – reste à trouver ; le point important à retenir est que R a alors un comportement essentiellement exponentiel.

Examinons enfin ce qui se passe lorsque $V(r)$ présente un saut fini pour une certaine valeur r_0 . L'intégration de l'équation pour u de part et d'autre de cette singularité fournit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [u'(r_0+0) - u'(r_0-0)] + \int_{r_0-0}^{r_0+0} dr \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = E \int_{r_0-0}^{r_0+0} dr u(r) . \quad (1.55)$$

Comme $|u|^2$ est une densité de probabilité, $|u|^2$ doit être partout localement sommable. En admettant (au pire) pour u une divergence comme $(r - r_0)^{-\lambda}$, il faut que $\lambda < \frac{1}{2}$ et alors l'intégrale du second membre donne zéro. Dans l'intégrale au premier membre, le terme en $\frac{l(l+1)}{r^2}$ est constant près de r_0 et $u(r)$ est sommable. Quant au terme en $V(r)u(r)$, il est donc en $(r - r_0)^{-\lambda} \theta(r - r_0)$, avec $\lambda < \frac{1}{2}$: son intégrale est nulle. Il reste finalement :

$$u'(r_0+0) - u'(r_0-0) = 0 ; \quad (1.56)$$

cette égalité exprime la continuité de la dérivée et, par voie de conséquence, celle de $u(r)$. Tout comme la fonction d'onde en dimension 1, la fonction radiale est continue et à dérivée continue même en présence d'un saut *fini* de potentiel.

Remarque

Les problèmes à trois dimensions sont nettement plus complexes que ceux à une dimension – notamment, le simple puits carré introduit des fonctions spéciales. En outre, tout ce que l'on sait des propriétés générales du mouvement à une dimension ne se généralise pas forcément à trois dimensions. Par exemple, alors que tout état lié à une dimension¹⁸ est non-dégénéré, ce n'est visiblement pas le cas dans \mathbb{R}^3 (pour un potentiel à symétrie sphérique, il y a déjà la dégénérescence liée à la symétrie sphérique). Autre exemple : le courant de probabilité est nul dans tout état stationnaire à une dimension ; ce n'est plus vrai à trois dimensions : il peut exister des courants permanents (stationnaires) qui “tournent en rond”¹⁹, ce qui n'est pas possible dans \mathbb{R} pour des raisons purement topologiques.

¹⁸sur *tout* \mathbb{R} ; sur un intervalle fini ou semi-infini, certaines propriétés de dégénérescence sont modifiées, notamment la double dégénérescence de tout état non-lié.

¹⁹Dans un état de l'atome d'hydrogène où L_z n'est pas nul, il y a une “boucle de courant” perpendiculaire à Oz .

1.2.2 Résolution de l'équation radiale

Comme toujours, les conditions requises par le sens physique attribué à la fonction d'onde provoquent la quantification spontanée de l'énergie des états liés. Elles ont été vues à l'œuvre à propos des harmoniques sphériques : c'est le caractère monovalué de la fonction d'onde (purement spatiale) qui engendre la quantification de la composante L_z du moment cinétique (et l'obligation pour le nombre quantique l d'être entier²⁰ – ce qui a d'ailleurs comme conséquence que $2l + 1$ est un nombre *impair*, un détail (!) qui a son importance). De même, la condition de normalisabilité de la fonction radiale $R(r)$ ne sera satisfaite que si l'énergie prend ses valeurs dans un ensemble discret $\{E_n\}$, isomorphe à \mathbb{N} pour le potentiel hydrogénoïde. Il sera en outre un peu surprenant de constater, en bout de course, que la formule donnant l'énergie est exactement la même que celle issue de la théorie de Bohr : si on doit s'attendre à ce que les deux expressions de l'énergie coïncident dans la limite des grands nombres quantiques, différant l'une de l'autre par des corrections tendant vers zéro quand $n \rightarrow +\infty$, rien n'assure d'avance qu'elles soient identiques $\forall n$. C'est pourtant ce que l'on trouve : les deux expressions de l'énergie coïncident quel que soit n .

L'équation à résoudre pour la fonction $u(r)$ est²¹ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e'^2}{r} \right] u(r) = E u(r) . \quad (1.57)$$

Pour les états liés, l'énergie E est négative ; en effet, quand r tend vers l'infini, le terme potentiel est négligeable et il reste :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} \simeq E u(r) . \quad (1.58)$$

Pour que la solution u soit normalisable, il est nécessaire qu'elle tende vers zéro à l'infini : si E était positif, u oscillerait sans cesse ; au contraire, avec $E < 0$, on devine un comportement essentiellement exponentiel, conformément à ce qui a été montré dans la sous-section 1.2.1.

Pour trouver les bonnes solutions physiques de cette équation, on utilise la méthode polynômiale comme cela a été fait à propos de l'oscillateur harmonique à une dimension²². Comme d'habitude, afin de simplifier le plus tôt possible le problème mathématique sur la base de considérations physiques, posons-nous la question du comportement précis à l'infini des solutions ; ceci permet d'écartier d'emblée celles qui ne sont certainement pas acceptables. Quand on reporte dans (1.57) un comportement du type :

$$u(r) \simeq r^\lambda e^{-kr} \quad (r \rightarrow +\infty) , \quad (1.59)$$

et ne retenant que les termes dominants²³, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} r^\lambda e^{-kr} \simeq E r^\lambda e^{-kr} . \quad (1.60)$$

E étant négatif, la forme simplifiée (1.59) est donc solution si $k = \pm \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}$; les seules solutions physiques se comportent donc comme suit à l'infini :

$$u(r) \simeq r^\lambda e^{-kr} , \quad k = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}} > 0 \quad (r \rightarrow +\infty) , \quad (1.61)$$

l'exposant λ étant pour l'instant indéterminé (il peut visiblement être positif ou négatif).

Par ailleurs, on sait d'après (1.53) que le comportement de u à l'origine est :

$$u(r) \simeq r^{l+1} , \quad (r \simeq 0) . \quad (1.62)$$

²⁰Pour un moment cinétique de *spin*, ce nombre peut être entier ou demi-entier.

²¹Pour un ion hydrogénoïde de charge nucléaire Z , il suffit de remplacer partout e'^2 par Ze'^2 .

²²voir le cours d'Édouard Brézin.

²³Le terme dominant venant de la dérivée seconde est $r^\lambda e^{-kr}$. Les termes en r^{-1} et r^{-2} venant du potentiel effectif dans (1.57) sont négligeables.

Toutes ces considérations suggèrent des changements de variable et de fonction inconnue. Outre le changement évident $\rho = kr$ introduisant une variable radiale adimensionnée, il est en effet commode d'exhiber les comportements asymptotiques maintenant déterminés en introduisant une nouvelle fonction $w(\rho)$:

$$u(r) = \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) , \quad \rho = kr . \quad (1.63)$$

La fonction $w(\rho)$ ne doit pas croître plus vite que e^ρ quand $r \rightarrow +\infty$ puisque la condition de normalisabilité impose que $u(r)$ tende vers zéro à l'infini. En outre, la fonction $w(\rho)$ doit être finie à l'origine (notamment : pas de puissances négatives de r !) puisque le comportement de u , connu d'après (1.53), a été mis en exergue. La substitution dans l'équation complète (1.57) donne :

$$\rho \frac{d^2 w}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dw}{d\rho} + (\lambda - 2l - 2) w = 0 \quad (1.64)$$

avec :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\mu e'^4}{-\hbar^2 E}} . \quad (1.65)$$

On pose maintenant pour $w(\rho)$ un développement en série entière ne contenant que des termes de puissance positive ou nulle :

$$w(\rho) = \sum_{p=0}^{+\infty} c_p \rho^p . \quad (1.66)$$

Notons que c_0 est différent de zéro puisque r^{l+1} est déjà précisément le comportement de la fonction u près de $r = 0$: la série doit donc se comporter comme une constante dans ce voisinage. Le report dans l'équation (1.64) fournit la récurrence suivante²⁴ :

$$(p+1)[p+2(l+1)] c_{p+1} + (\lambda - 2l - 2 - 2p) c_p = 0 , \quad p \in \mathbb{N} , \quad c_0 \neq 0 . \quad (1.67)$$

Ceci permet bien d'exprimer tous les coefficients en fonction du premier c_0 . La relation (1.67) définit donc complètement l'ensemble des solutions mathématiques qui sont *régulières* à l'origine, mais cette dernière condition n'est pas suffisante pour élire toutes ces solutions comme physiquement acceptables : on va en effet montrer que la série (1.66) se comporte comme $e^{+2\rho}$ à l'infini ; elle ne peut conduire à une solution convenable que si tous ses coefficients nuls à partir d'un certain rang, auquel cas la série se réduit alors à un *polynôme* ; quel que soit le degré de ce polynôme, l'exponentielle décroissante dans (1.63) finit par l'emporter et u , tendant vers zéro à l'infini, possède le bon comportement.

La divergence exponentielle de la série (1.66) se met en évidence comme suit. À l et E fixés, pour p grand, la récurrence (1.67) s'écrit à peu près :

$$p^2 c_{p+1} - 2p c_p \simeq 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{c_{p+1}}{c_p} \simeq \frac{2}{p} . \quad (1.68)$$

Il existe une série bien connue dont le rapport de deux termes consécutifs est $\frac{2}{p}$, c'est $e^{2\rho}$:

$$e^{2\rho} = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} (2\rho)^p \equiv \sum_{p=0}^{+\infty} \gamma_p \rho^p , \quad \frac{\gamma_{p+1}}{\gamma_p} = \frac{2}{p} . \quad (1.69)$$

Pour ρ tendant vers l'infini, ce sont les grandes valeurs de p qui comptent ; il en résulte que, tant que w est donnée par la série entière, w se comporte à peu près comme $e^{2\rho}$ quand $r \rightarrow +\infty$. Une autre façon d'établir ce fait consiste à poser que pour r grand, on a $w \sim \rho^q e^{\alpha\rho}$. Le report dans (1.64) donne, après simplification par $\rho^{q-1} e^{\alpha\rho}$:

$$q(q-1) + 2q\alpha\rho + \alpha^2\rho^2 + 2(l+1-\rho)(q+\alpha\rho) + (\lambda - 2l - 2)\rho \sim 0 . \quad (1.70)$$

²⁴On peut étendre les valeurs de p aux valeurs entières négatives à condition de garder en tête que $c_{-1} = 0$. Par ailleurs, la présence du facteur $(p+1)$ pour c_{p+1} assure le découplage des $c_{p \geq 0}$ et des éventuels $c_{p < 0}$; ce fait traduit l'existence de deux classes de solutions linéairement indépendantes – comme pour toute équation du second ordre. L'une des classes contient toutes les solutions régulières à l'origine, celles que l'on retient ici. L'autre classe contient toutes les solutions divergentes en $\rho = 0$, mises à l'écart par le choix (1.63) qui résulte des conditions physiques imposées aux solutions à retenir exclusivement.

Seuls les termes les plus divergents doivent être considérés²⁵, soit le terme en ρ^2 ; son coefficient, égal à $(\alpha^2 - 2\alpha)$, doit être nul, ce qui fournit bien la seule valeur acceptable²⁶ $\alpha = 2$, confirmant l'analyse fondée sur la comparaison des séries.

Au total, suivant (1.63), on trouve que $u(r)$ se comporte comme :

$$u(r) \simeq \rho^{l+1} e^{-\rho} e^{+2\rho} = \rho^{l+1} e^{+\rho} \quad (1.71)$$

Ainsi, si on garde la série (1.66) telle quelle, la fonction $u(r)$ *diverge exponentiellement* quand r tend vers l'infini. La seule et unique façon de soigner cette divergence inacceptable physiquement est d'annuler tous les coefficients c_p à partir d'un certain rang ; pour ceci, une seule possibilité : il faut (et il suffit) que la quantité $\lambda - 2l - 2 - 2p$ s'annule pour un certain entier p_0 ; dans ces conditions, $c_{p_0+1} = c_{p_0+2} = \dots = 0$, la série se réduit à un polynôme de degré p_0 , et $u(r)$ se comporte comme suit à l'infini :

$$u(r) \simeq \rho^{l+1+p_0} e^{-\rho} . \quad (1.72)$$

p_0 est visiblement un entier positif ou nul ; quelle que soit la valeur finie de p_0 , l'exponentielle dans (1.72) finit toujours par l'emporter. Les seules bonnes solutions sont donc celles pour lesquelles :

$$\lambda - 2l - 2 = 2p_0 , \quad p_0 \in \mathbb{N}. \quad (1.73)$$

p_0 et l sont des entiers positifs ou nuls, donc les valeurs possibles de λ sont les entiers pairs strictement positifs :

$$\lambda = 2n , \quad n \in \mathbb{N}^* ; \quad (1.74)$$

compte tenu de la définition de λ , (1.65), ceci donne :

$$E \in \{E_n\} : \quad E_n = -\frac{\mu e'^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (n \in \mathbb{N}^*). \quad (1.75)$$

Ainsi, une fois de plus, la condition de normalisabilité des fonctions d'onde des états liés vient faire le tri parmi toutes les solutions mathématiques. Tout comme la condition de Bohr - Wilson - Sommerfeld $\oint p dq = \text{entier} \times h$ le fait parmi toutes les solutions "classiques", la condition de normalisabilité passe au peigne fin toutes les solutions mathématiques pour en extraire un ensemble infini dénombrable, produisant *de facto* la quantification de l'énergie.

Les fonctions d'onde R , qui dépendent évidemment de l'entier l figurant explicitement dans l'équation différentielle, seront également repérées par l'indice n associé à la valeur de l'énergie ; on notera ainsi $R_{nl}(r)$ la fonction radiale qui, multipliée par Y_{lm} , constitue l'état propre de (H, \vec{L}^2, L_z) pour l'atome d'hydrogène :

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e'^2}{r} \right) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_n \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) , \quad \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (1.76)$$

L'expression (1.75) de l'énergie est strictement identique à celle de la théorie de Bohr, dont on sait qu'elle reproduit²⁷ la formule de Balmer pour les termes spectraux de l'hydrogène, compte tenu de la correction de masse réduite. Comme annoncé, cette coïncidence $\forall n$ a quelque chose de surprenant²⁸.

²⁵ Les autres devraient être comparés avec des termes omis en posant $w \sim \rho^q e^{\alpha\rho}$.

²⁶ L'équation $\alpha^2 - 2\alpha = 0$ a aussi la solution $\alpha = 0$, auquel cas la fonction $w(\rho)$ se comporte à l'infini comme un polynôme de degré q , indéterminé à ce stade. Compte tenu de la conclusion qui va suivre, retenir cette solution n'enrichit donc pas l'ensemble des solutions acceptables.

²⁷ On se souvient que Bohr a construit sa théorie pour qu'il en soit ainsi.

²⁸ Les auteurs qui la relèvent se bornent à la constater, ajoutant le plus souvent qu'il s'agit d'une "coïncidence mathématique" : on n'est guère avancé ! Par ailleurs, on peut dès à présent noter une propriété remarquable de l'expression de l'énergie (1.75) : elle ne dépend pas du nombre quantique l associé au module du moment cinétique orbital. Cette propriété est spécifique du potentiel Coulombien pur et donne lieu à ce qui est appelé souvent – mais incorrectement – dégénérescence accidentelle. En réalité, cette dégénérescence résulte d'une symétrie remarquable du potentiel en $\frac{1}{r}$, qui donne lieu à la conservation dynamique du vecteur de Lenz - Runge (voir sous-section 1.3). Tout écart à la loi en $\frac{1}{r}$ – par exemple un terme en $\frac{1}{r^2}$ déstabilisant (parfois utilisé pour simuler un écrantage aux courtes distances) –, supprime cette propriété et l'énergie devient alors une fonction explicite de n et de l .

A contrario, l'analyse des états non-liés n'introduit aucune condition de normalisabilité. Ces états représentent la diffusion par le potentiel de Coulomb de particules émises par une source située à l'infini. Il y a bien sûr des conditions aux limites à satisfaire, qui prendront en compte notamment la valeur du courant de particules émis par la source et la localisation de celle-ci. Elles ne feront que généraliser ce qui a été vu à une dimension d'espace : dans ce dernier cas, on sait bien que c'est la position de la source et ses caractéristiques²⁹, qui permettent de déterminer toutes les constantes d'intégration apparaissant dans la résolution de l'équation aux valeurs propres³⁰. En l'absence d'une condition de normalisabilité, l'énergie n'est pas quantifiée.

Le spectre du Hamiltonien coulombien pur se compose donc de deux parties :

1. une partie discrète bornée inférieurement³¹ du côté négatif par $E_{n=1}$, constituée de niveaux de plus en plus denses quand n augmente, en nombre infini dénombrable, avec un point d'accumulation en $E = 0$. Cette propriété est caractéristique³² des potentiels qui tendent vers zéro moins vite que $\frac{1}{r^2}$ ($r^2V(r) \rightarrow +\infty$ si $r \rightarrow +\infty$) ; pour un potentiel allant plus rapidement vers zéro que $\frac{1}{r^2}$ ($r^2V(r) \rightarrow 0$ si $r \rightarrow +\infty$), le nombre d'états liés est fini (et parfois nul d'ailleurs si le potentiel n'est pas assez attracteur et/ou pas assez étendu dans l'espace) ; le puits carré sphérique appartient à cette catégorie.
2. une partie continue (dense) s'étendant de 0 à $+\infty$, correspondant aux états non-liés (états stationnaires de diffusion).

L'énergie du fondamental est $E_1 \simeq -13.6$ eV. Par ailleurs, le rayon de la première orbite de Bohr (dans l'approximation du noyau infiniment massif) est³³ :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me'^2} \simeq 0.53 \text{ \AA} \quad (1.77)$$

ce qui permet de réécrire l'expression de l'énergie :

$$E_n = -\frac{\mu}{m_e} \frac{e'^2}{2n^2 a_0} . \quad (1.78)$$

Une autre expression est encore utile, qui fait apparaître la constante de structure fine, α :

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} \mu c^2 \quad \alpha = \frac{e'^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.007 \dots} . \quad (1.79)$$

Comme l'entier p_0 , où la série (1.66) est tronquée, est positif ou nul, les seules valeurs possibles de l pour n fixé satisfont³⁴ (voir (1.73) et (1.74)) :

$$2n - 2l - 2 \geq 0 \quad \iff \quad l \leq n - 1 . \quad (1.80)$$

On sait déjà que l est positif ou nul ; au total, à n fixé, c'est-à-dire à énergie fixée, les seules valeurs possibles de l sont :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 . \quad (1.81)$$

²⁹ Par exemple le courant qu'elle émet.

³⁰ Ainsi, pour un potentiel localisé $V(x)$ – nul en-dehors d'un intervalle fini $[a, b]$ –, la solution pour $x > b$ est de la forme $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, $k > 0$. Si la source est localisée en $x = -\infty$, la constante B est en fait nulle. Le module de A sera finalement trouvé, *via* les coefficients de réflexion et de transmission, par calage sur le courant de la source, $j_s : \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = j_s$.

³¹ Le fait que l'énergie E soit bornée inférieurement est déjà en soi un succès majeur de la théorie. En effet, un argument simple de stabilité maximale, développé dans un cadre strictement classique s'appuyant sur le théorème du Viriel montre que l'état d'énergie la plus basse est celui où l'électron est ... sur le noyau ! Comme alors l'énergie est infinie négative, c'est bien vrai que l'on ne peut pas faire "mieux". L'atome classique n'a vraiment aucune chance d'exister : outre cette instabilité purement mécanique, il est aussi foncièrement instable électrodynamiquement parlant (l'électron, particule chargée accélérée, rayonne, perd peu à peu (!?) son énergie et se précipite sur le noyau en un temps de l'ordre de 10^{-8} s).

³² [1], p. 354

³³ m_e désigne la masse de l'électron, $m_e \simeq 9 \times 10^{-31}$ kg.

³⁴ Les états $l = 0$ correspondent aux orbites circulaires de la théorie de Bohr.

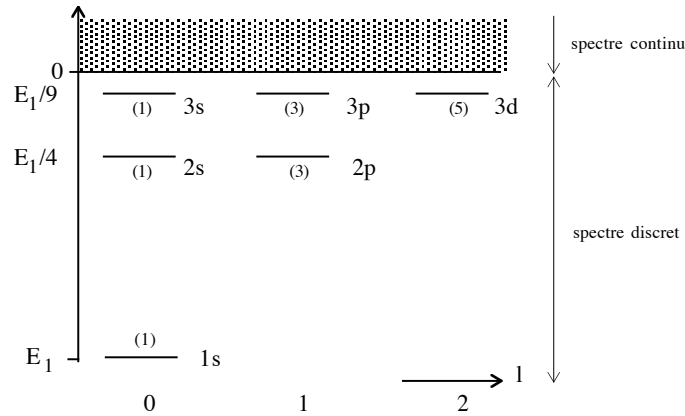


Figure 1.1: Spectre d'énergie de l'atome d'hydrogène et notation spectroscopique.

L'énergie des états liés de l'atome d'hydrogène ne dépend pas de l ; comme à l fixé il y a $2l + 1$ valeurs possibles de m , la dégénérescence totale³⁵ est :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 . \quad (1.82)$$

L'indépendance de l'énergie par rapport à l a été brièvement mentionnée plus haut et n'était pas prévisible au vu des seuls arguments de symétrie de rotation ; c'est pourquoi on la qualifie parfois de dégénérescence "accidentelle"³⁶. Les différents états de l'électron dans l'atome d'hydrogène sont donc entièrement caractérisés par la donnée des trois nombres quantiques n , l et m , tant que l'on maintient le spin à l'écart. Pour des raisons historiques, tenant à la classification "zoologique" des états construite en une période où même la théorie de Bohr n'était pas faite, l'usage est de représenter ce triplet de nombres, ou plus précisément les deux premiers par un symbole appelé "notation spectroscopique". On le construit en mettant en tête la valeur de n , puis on accole une lettre en correspondance avec la valeur de l :

$$l = 0 \leftrightarrow s \quad l = 1 \leftrightarrow p \quad l = 2 \leftrightarrow d \quad l = 3 \leftrightarrow f \quad l = 4 \leftrightarrow g \quad \dots \quad (1.83)$$

s est pour "sharp", p pour "pure", d pour "diffuse", *etc.*, autant de qualificatifs attribués aux raies spectrales à l'aube de la spectroscopie atomique. La notation spectroscopique est ainsi : 1s (couche K) ; 2s, 2p (couche L) ; 3s, 3p, 3d (couche M), *etc.*

À propos des polynômes de Laguerre

Les fonctions radiales ainsi obtenues sont construites avec les *polynômes* satisfaisant (1.64) où λ est remplacé par sa valeur $\lambda = 2n$, compte tenu de (1.74) :

$$\rho \frac{d^2 w}{d\rho^2} + 2(l + 1 - \rho) \frac{dw}{d\rho} + (2n - 2l - 2) w = 0 . \quad (1.84)$$

Cette équation est un cas particulier de l'équation dite de Laplace ; écrite pour une fonction $L(z)$, cette équation est :

$$z \frac{d^2 L}{dz^2} + (\beta - z) \frac{dL}{dz} - \alpha L = 0 \quad (1.85)$$

³⁵Compte non-tenu du spin ! La prise en compte du spin $\frac{1}{2}$ de l'électron ajoute un facteur 2 : la dégénérescence totale est alors égale à $2n^2$, d'où les nombres d'occupation maximaux des couches atomiques (2, 8, 18, ...).

³⁶La qualification "accidentelle" est source de contresens. Il existe en fait une symétrie subtile, comme expliqué plus bas (sous-section 1.3) ; cette symétrie, dans l'espace des impulsions, remarquée par Fock en 1935, a été étudiée notamment par McIntosh [2] et par Bander & Itzykson [3]. En outre, cette dégénérescence particulière est liée au fait qu'il existe un autre jeu de coordonnées (les coordonnées paraboliques) pour lequel les variables spatiales se séparent aussi – ces coordonnées paraboliques sont d'ailleurs particulièrement bien adaptées au traitement exact (non-perturbatif) de l'effet Stark.

où α et β sont des constantes complexes quelconques. Il suffit en effet de poser :

$$w(\rho) = L(z = 2\rho) \quad (1.86)$$

pour que l'équation (1.84) devienne :

$$z \frac{d^2 L}{dz^2} + [2(l+1) - z] \frac{dL}{dz} + (n-l-1)L = 0, \quad (1.87)$$

qui, par comparaison avec (1.84), donne l'identification $\alpha = -n + l + 1$, $\beta = 2l + 2$. Les polynômes satisfaisant cette équation particulière de Laplace sont appelés polynômes associés de Laguerre, notés L_{n-l-1}^{2l+1} , aux propriétés bien répertoriées.

Les $L_p^0(z) \equiv L_p$ satisfont par définition l'équation différentielle homogène :

$$z \frac{d^2 L_p}{dz^2} + (1-z) \frac{dL_p}{dz} + p L_p = 0, \quad (1.88)$$

et, à ce stade, sont donc tous définis à un facteur près ; on achève de les définir en posant conventionnellement :

$$L_p(z=0) = p!. \quad (1.89)$$

Les L_p sont appelés polynômes de Laguerre. $L_p(z)$ est un polynôme de degré p , dont on peut montrer que tous les zéros sont réels.

Par ailleurs, il est facile de voir que la $q^{\text{ème}}$ dérivée, $L^{(q)}$, de la solution de cette équation obéit à :

$$z \frac{d^2 L^{(q)}}{dz^2} + (q+1-z) \frac{dL^{(q)}}{dz} + (p-q)L^{(q)} = 0 \quad (1.90)$$

qui est bien l'équation différentielle (1.87) obtenue plus haut avec l'identification $q = 2l + 1$, $p - q = n - l - 1$. Ceci conduit aux polynômes *associés* de Laguerre, précisément définis comme :

$$L_p^q(z) = (-1)^q \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q}^0(z). \quad (1.91)$$

$L_p^q(z)$ est la $q^{\text{ème}}$ dérivée d'un polynôme de degré $p+q$, c'est donc encore un polynôme de degré p , tout comme $L_p(z)$.

Ceci étant précisé, les L_p peuvent s'écrire de diverses façons ; par exemple, on peut partir de :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} \oint ds \frac{e^{-sz}}{s^{p+1}} (1+s)^p \quad (1.92)$$

où l'intégrale est prise le long d'un petit contour entourant une fois l'origine du plan de s dans le sens positif³⁷. De l'expression intégrale (1.92), on déduit facilement :

$$L_p(z) = (-1)^p \frac{p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} \oint ds \frac{e^{-(s+1)z}}{s^{p+1}} = (-1)^p \frac{p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} \oint ds \frac{e^{-sz}}{s^{p+1}} e^{-z} \quad (1.94)$$

En développant maintenant l'exponentielle e^{-sz} sous l'intégrale, et en appliquant le théorème des résidus, il vient simplement :

$$L_p(z) = e^z \frac{d^p}{dz^p} [z^p e^{-z}]. \quad (1.95)$$

³⁷L'expression (1.92) "sort" naturellement quand on résout l'équation (1.88) par la méthode de Laplace, qui fonctionne efficacement pour toute équation différentielle dont les coefficients sont au plus des fonctions linéaires de la variable, réduisant d'une unité l'ordre de l'équation différentielle. Cette méthode consiste à poser la fonction inconnue sous la forme :

$$L_p(z) = \oint_C ds e^{-sz} f(s); \quad (1.93)$$

C est un contour à préciser ultérieurement et f devient la fonction inconnue. La terminologie est évidente : l'intégrale ressemble manifestement à une transformation de Laplace ordinaire (pour plus de détails, voir [4], appendice a).

L'exponentielle en préfacteur assure bien que L_p est un simple polynôme, de degré p , dont le coefficient du facteur de plus haut degré est d'ailleurs égal à $(-1)^p$. Le calcul de la dérivée $p^{\text{ème}}$ donne :

$$L_p(z) = \sum_{r=0}^p \frac{(-1)^r p!^2}{(p-r)! r!^2} z^r . \quad (1.96)$$

La fonction génératrice $F(t, z)$ des L_p est par définition :

$$F(t, z) = \sum_{p=0}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} . \quad (1.97)$$

$F(t, z)$ est donc la fonction dont les coefficients de la série de Taylor autour de $t = 0$ sont³⁸ les $L_p(z)$:

$$L_p(z) = \left(\frac{\partial^p}{\partial t^p} F(t, z) \right)_{t=0} . \quad (1.99)$$

$F(t, z)$ s'obtient en utilisant l'expression (1.96) d'où :

$$F(t, z) = \sum_{r=0}^{+\infty} \frac{(-zt)^r}{r!} \sum_{p=0}^{+\infty} C_{p+r}^p t^p . \quad (1.100)$$

La sommation interne s'écrit :

$$\sum_{p=0}^{+\infty} C_{p+r}^p t^p = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{t^p (p+r)!}{p! r!} = \sum_{p=0}^{+\infty} (p+r)(p+r-1) \dots (r+2)(r+1) \frac{t^p}{p!} . \quad (1.101)$$

Ceci ressemble à une série de Taylor ; de fait, en observant que :

$$\frac{d^p}{dt^p} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} = \frac{(r+1)(r+2) \dots (r+p)}{(1-t)^{r+1+p}} \implies (r+1)(r+2) \dots (r+p) = \left(\frac{d^p}{dt^p} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} \right)_{t=0} , \quad (1.102)$$

on voit que la somme interne n'est autre que la série de Taylor de $(1-t)^{-(r+1)}$ autour de l'origine. D'où, reportant dans (1.100) :

$$F(t, z) = \sum_{r=0}^{+\infty} \frac{(-zt)^r}{r!} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} = \frac{1}{1-t} e^{-\frac{tz}{1-t}} . \quad (1.103)$$

La série de Taylor (1.97) ne converge que si $|t| < 1$, mais sa somme peut être prolongée analytiquement et devient ainsi une fonction analytique dans le plan complexe ouvert privé du point $t = 1$, où elle a une singularité essentielle, tant que $z \neq 0$. Sur l'expression de $F(t, z)$, ou sur (1.96), on vérifie bien la valeur conventionnelle $L_p(0) = p!$:

$$F(t, z=0) = \sum_{r=0}^{+\infty} L_p(0) \frac{t^p}{p!} = \frac{1}{1-t} = \sum_{p=0}^{+\infty} t^p \quad (|t| < 1) . \quad (1.104)$$

Comme déjà mentionné, le polynôme associé, L_p^q , en tant que dérivée $q^{\text{ème}}$ d'un polynôme de degré $p+q$, est un polynôme de degré p . En raison de la définition (1.91) des L_p^q , leur fonction génératrice est $F_q(t, z)$:

$$F_q(t, z) \equiv \sum_{p=0}^{+\infty} L_p^q(z) \frac{t^p}{(p+q)!} = \sum_{p=0}^{+\infty} (-1)^q \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q}(z) \frac{t^p}{(p+q)!} = (-t)^{-q} \frac{d^q}{dz^q} \sum_{p=q}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} . \quad (1.105)$$

³⁸De ce fait, par la formule de Cauchy, on a :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} \oint \frac{F(\xi, z)}{\xi^{p+1}} d\xi , \quad (1.98)$$

où le contour est une petite boucle autour de l'origine. En injectant l'expression (1.103) de $F(t, z)$ et en posant $\frac{\xi}{1-\xi} = s$, on retombe bien sur l'expression intégrale (1.92) de $L_p(z)$.

La somme n'est pas exactement $F(t, z)$, mais comme les termes manquants sont des monômes en z de degré variant de 0 à $q - 1$, leur $q^{\text{ème}}$ dérivée est nulle, et on peut de fait commencer la sommation à $p = 0$. Au total :

$$F_q(t, z) = (-t)^{-q} \frac{d^q}{dz^q} \sum_{p=0}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} = (-t)^{-q} \frac{\partial^q}{\partial z^q} F(t, z) = \frac{1}{(1-t)^{q+1}} e^{-\frac{tz}{1-t}} . \quad (1.106)$$

Faisant $z = 0$, on en déduit :

$$F_q(t, z = 0) = \sum_{p=0}^{+\infty} L_p^q(0) \frac{t^p}{(p+q)!} = \frac{1}{(1-t)^{q+1}} ; \quad (1.107)$$

reprenant alors le développement de Taylor de $(1-t)^{-(q+1)}$ (voir (1.102)), on voit que :

$$L_p^q(z = 0) = \frac{[p+q]!^2}{p!q!} . \quad (1.108)$$

En définitive, les fonctions radiales sont les $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r) = C_{nl} r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2k_n r) e^{-k_n r} \quad (1.109)$$

où C_{nl} est la constante de normalisation radiale déduite de :

$$\int_0^{+\infty} r^2 dr R_{nl}^2(r) = 1 , \quad (1.110)$$

la partie angulaire étant elle aussi normalisée à part. Les k_n sont les nombres d'onde déduits de la définition de k (voir (1.61)) et de l'expression de E_n donnée en (1.75) :

$$k_n = \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{na_0} . \quad (1.111)$$

L_{n-l-1}^{2l+1} est un polynôme de degré $n - l - 1$. R_{nl} contient toute la dépendance radiale. L'expression normalisée explicite des R_{nl} est :

$$R_{nl}(r) = \left[(2k_n)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} (2k_n r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2k_n r) e^{-k_n r} . \quad (1.112)$$

Le cas où l prend sa valeur maximale $n - 1$ est simple à analyser puisqu'alors le polynôme associé de Laguerre est de degré zéro (c'est donc une constante) ; $u(r)$ varie alors comme $r^{l+1=n}$ (et $R(r)$ est en r^{n-1}) ; dans ces conditions, la fonction radiale est :

$$R_{nl=n-1}(r) = C_{nn-1} r^{n-1} e^{-k_n r} . \quad (1.113)$$

Pour ces états $l = n - 1$, la densité de probabilité radiale est proportionnelle à $r^{2n} e^{-2k_n r}$, le facteur additionnel r^2 provenant de l'élément de volume radial $r^2 dr$. Cette fonction présente un maximum pour $r = r_{\max}$ donné par :

$$r_{\max} = \frac{n}{k_n} = \frac{m_e}{\mu} n^2 a_0 \simeq n^2 a_0 . \quad (1.114)$$

Cette distance au noyau où la densité de probabilité est maximale est donc égale à l'orbite de l'électron dans le $n^{\text{ème}}$ état prévu par la théorie de Bohr. Par ailleurs, comme u se comporte comme r^{l+1} près de $r = 0$, R_{nl} varie comme r^l : seuls les états s ($l = 0$) ont une densité de probabilité non nulle à l'origine.

Dans les fonctions d'onde complètes :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) , \quad (1.115)$$

les Y_{lm} portent toute la dépendance angulaire ; les états $l = 0$ sont à symétrie sphérique, comme on le sait, les états $l = 1, m = 0, \pm 1$ ont au contraire une symétrie axiale en module (leur module est invariant par

rotation autour de Oz). Il ne faut pas être choqué d'obtenir des états propres ayant une symétrie inférieure à celle du Hamiltonien : après tout, le choix de l'axe Oz , axe de quantification du moment cinétique, est totalement arbitraire et n'importe quel autre choix conviendrait tout autant. D'ailleurs, toute combinaison linéaire impliquant les trois harmoniques sphériques $Y_{1m=0,\pm 1}$ est tout autant acceptable – puisqu'aucune direction n'est privilégiée, ce qui se traduit par la dégénérescence de l'énergie vis-à-vis de m , quelle que soit la forme précise du potentiel central $V(r)$; une telle combinaison ne possède pas la symétrie axiale simple de l'une des Y_{1m} – la même remarque vaut bien sûr pour un l quelconque.

Pour terminer, calculons le courant \vec{j} pour un état stationnaire Ψ construit avec l'état propre ψ_{nlm} . On se souvient que Y_{lm} contient le facteur $e^{im\phi}$ et qu'il s'agit de la seule contribution complexe à la fonction d'onde ; par ailleurs, le gradient a pour composantes sphériques :

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) . \quad (1.116)$$

Comme l'expression (1.35) du courant contient la différence entre une quantité complexe et sa conjuguée, seuls comptent les termes imaginaires purs – tous les autres se compensent deux à deux ; de plus, seule la dérivation en ϕ donne une contribution complexe. Au total, j_r et j_θ sont nuls et le vecteur \vec{j} a pour seule composante non nulle j_ϕ , indiquant un courant tournant autour de Oz ; un calcul simple donne :

$$j_\phi = \frac{m\hbar}{\mu r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2 . \quad (1.117)$$

Le fluide de probabilité tourne donc autour de Oz ; ce n'est pas une rotation rigide (“en bloc”) – caractérisée par le fait que le courant j_ϕ est proportionnel à la distance à l'axe de rotation, soit $r \sin \theta$. Il est facile de calculer le moment cinétique global \vec{K} lié à la rotation du fluide ; visiblement dirigé le long de Oz , il se réduit à sa seule composante K_z . On a :

$$d\vec{K} = \mu \vec{r} \times \vec{j} d^3r \quad (1.118)$$

et :

$$K_z = \mu \int_{\mathbb{R}^3} d^3r j_\phi \sin \theta = \mu \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \frac{m\hbar}{\mu} |\psi_{nlm}|^2 = m\hbar . \quad (1.119)$$

Autrement dit, le moment cinétique de rotation du courant de probabilité n'est autre que la composante L_z du moment cinétique orbital. Cet écoulement permanent est visiblement rendu possible parce que le système considéré est plongé dans \mathbb{R}^3 . Il est nul dans un état sphérique (états s) et, à l quelconque, pour l'état ayant $m = 0$ ($\langle L_z \rangle = 0$).

1.3 Symétrie dynamique du potentiel Coulombien

On sait que symétrie et dégénérescence sont étroitement liées, une évidence d'un point de vue physique : lors d'une transformation qui n'affecte pas le système (puisque'il s'agit d'une symétrie), son énergie ne saurait changer. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, on pouvait notamment s'attendre, en l'absence de toute direction privilégiée, à ce que l'énergie ne dépende pas du nombre quantique magnétique m , puisque l'axe de quantification Oz est totalement arbitraire. En revanche, les mêmes arguments ne permettaient pas de prévoir que la valeur de l'énergie serait indépendante du module du moment cinétique représentée par le nombre quantique l . Cette dégénérescence “additionnelle” se présente à chaque fois que l'équation aux valeurs et fonctions propres peut être résolue dans différents systèmes de coordonnées et doit pouvoir se relier à une symétrie qui n'est pas forcément de nature géométrique. Ces symétries sont appelées symétries dynamiques car elles résultent d'une forme très particulière de l'énergie potentielle, disparaissant au moindre écart par rapport à cette loi. Ici, il s'agit du potentiel Coulombien pur, en $\frac{1}{r}$; tout terme additif (effet d'écran à longue portée, répulsion à courte distance, etc.) supprime cette dégénérescence “accidentelle” (elle ne fut pas tout de suite reconnue comme émanant d'une symétrie relativement subtile).

Classiquement, on sait que le potentiel Coulombien donne lieu à une constante du mouvement remarquable, le vecteur dit de Lenz-Runge \vec{R} dont la définition est :

$$\vec{R} = \frac{\vec{p}}{\mu} \times \vec{L} - e'^2 \frac{\vec{r}}{r} . \quad (1.120)$$

Il n'est pas difficile, en effet, de montrer que les crochets de Poisson de n'importe laquelle des composantes de ce vecteur avec H sont nuls. L'opérateur quantique correspondant se forme en symétrisant comme d'habitude :

$$\vec{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{p}}{\mu} \times \vec{L} - \vec{L} \times \frac{\vec{p}}{\mu} \right) - e'^2 \frac{\vec{r}}{r} . \quad (1.121)$$

\vec{R} et \vec{L} ne commutent pas entre eux. Les commutateurs correspondants s'expriment commodément à l'aide du symbole ϵ_{uvw} tel que :

$$[L_u, L_v] = i\hbar \epsilon_{uvw} L_w , \quad (1.122)$$

et on trouve :

$$[L_u, R_v] = i\hbar \epsilon_{uvw} R_w \quad [R_u, R_v] = -2 \frac{i\hbar}{\mu} \epsilon_{uvw} L_w H . \quad (1.123)$$

$$[L_u^2, R_v] = i\hbar \epsilon_{uvw} (L_u R_w + R_w L_u) \quad \vec{L} \cdot \vec{R} = \vec{R} \cdot \vec{L} = 0 . \quad (1.124)$$

En outre, bien sûr :

$$[H, R_v] = 0 . \quad (1.125)$$

Ceci étant, on peut voir immédiatement que l'existence de cette constante du mouvement propre au champ Coulombien conduit à une dégénérescence de l'énergie vis-à-vis de l . En effet, par (1.125), on a :

$$\langle n l m | [H, R_z] | n l' m \rangle = 0 . \quad (1.126)$$

Appelons provisoirement E_{nl} l'énergie d'un état propre sphérique de H ; (1.126) donne :

$$(E_{nl} - E_{nl'}) \langle n l m | R_z | n l' m \rangle = 0 . \quad (1.127)$$

Comme R_z et \vec{L}^2 ne commutent pas, on peut affirmer que sur la base propre de \vec{L}^2 où cet opérateur est représenté par une matrice diagonale, la matrice de R_z n'est pas diagonale ; ses éléments non-diagonaux sont donc, en général, non nuls. Il résulte alors nécessairement de (1.127) que :

$$E_{nl} = E_{nl'} , \quad (1.128)$$

ce qui établit l'indépendance de l'énergie vis-à-vis de l . En définitive, la dégénérescence particulière vient du fait qu'il existe une constante du mouvement, \vec{R} , qui ne commute pas avec \vec{L}^2 , L_z . Deux ECOG sont ainsi disponibles : (H, \vec{L}^2, L_z) ou (H, \vec{R}^2, R_z) , correspondant aux deux jeux de coordonnées (sphériques ou paraboliques) pour lesquelles les coordonnées (variables) se séparent, *i.e.* permettent de factoriser les états propres.

Les trois composantes de \vec{L} sont les générateurs infinitésimaux des rotations dans \mathbb{R}^3 et forment une algèbre fermée ; on peut donc se poser la question de l'identification d'une algèbre "plus grande", incluant les composantes de \vec{R} , associée à un groupe de transformations connues³⁹. Dans ce but, commençons par redéfinir un autre vecteur \vec{R}' par :

$$\vec{R}' = \sqrt{\frac{-\mu}{2E}} \vec{R} , \quad (1.129)$$

puis renumérotions les différentes grandeurs dynamiques comme suit :

$$\vec{r} = (r_1, r_2, r_3) , \quad \vec{p} = (p_1, p_2, p_3) , \quad (1.130)$$

$$\vec{L} = (L_x, L_y, L_z) \equiv (L_{23}, L_{31}, L_{12}) . \quad (1.131)$$

Dans ces notations, on a les relations compactes :

$$L_{ij} = r_i p_j - r_j p_i , \quad [r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} , \quad (1.132)$$

avec $i, j = 1, 2, 3$. Prolongeons maintenant ces deux dernières équations en "inventant" une quatrième dimension (coordonnée) r_4 et le moment correspondant p_4 , et posons :

$$R'_x = L_{14} , \quad R'_y = L_{24} , \quad R'_z = L_{34} . \quad (1.133)$$

³⁹Voir [5], p. 234.

Il est alors facile de vérifier que les 6 quantités L_{ij} satisfont :

$$[L_{ij}, L_{kl}] = i\hbar (L_{li}\delta_{jk} + L_{kj}\delta_{il} + L_{ik}\delta_{jl} + L_{jl}\delta_{ik}) , \quad (1.134)$$

montrant que les L_{ij} forment une algèbre fermée. Cette équation constitue aussi une écriture compacte, pour ces 6 générateurs, des relations de commutation des composantes du moment cinétique et du vecteur de Lenz-Runge. On peut alors concevoir que, tout comme L_x , L_y et L_z sont des générateurs des rotations dans \mathbb{R}^3 , groupe désigné par $O(3)$, les 6 générateurs ainsi définis constituent ceux d'un groupe d'opérations dans un espace plus vaste ; il s'agit en fait du groupe des rotations dans \mathbb{R}^4 , noté $O(4)$. Bien sûr, la symétrie correspondante n'est pas de nature géométrique puisque r_4 et p_4 n'ont pas le sens physique d'une coordonnée et d'un moment conjugué. Il s'agit cependant bel et bien d'une symétrie au sens général, symétrie induisant la dégénérescence sur le nombre l , d'où la qualification un peu abusive, mais usuelle, de dégénérescence *accidentelle*.

1.4 Interaction spin-orbite et structure fine

Jusqu'à présent, l'électron a été considéré comme ponctuel et sans aucune structure ou degré de liberté interne. Dans cette optique, en représentation- q pour fixer les idées, tous les degrés de liberté quantiques sont exprimables à l'aide des trois coordonnées d'espace, x , y et z par exemple. Toute l'information sur l'état du système à l'instant t est alors réputée entièrement contenue dans la connaissance de la fonction d'onde $\Psi(x, y, z ; t)$, satisfaisant l'équation de Schrödinger $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi$, un état initial étant supposé donné.

Une telle description est insuffisante, comme on va le voir. Cette insuffisance provient des preuves expérimentales démontrant qu'une particule telle que l'électron possède un moment magnétique *propre*, indépendamment de tout mouvement de rotation dans l'espace autour d'un centre. L'existence de ce moment magnétique entraîne à son tour l'existence d'un moment cinétique propre, ou intrinsèque, qui a été baptisé *spin* car on croyait au début que ce degré de liberté était lié à une rotation de la particule sur elle-même⁴⁰. Ce degré de liberté est "interne" – bien que l'électron continue à être considéré comme une particule ponctuelle ; c'est, au même titre que la charge ou la masse, un attribut intrinsèque, donné une fois pour toutes. Il s'avère impossible de donner du spin une image classique ; se représenter l'électron comme une petite bille de rayon non-nul qui tourne sur elle-même conduit à des absurdités⁴¹ – il reste cependant que le spin d'une particule est son moment cinétique dans le référentiel où elle est au repos ([6], p. II. 4).

L'hypothèse du spin de l'électron a été formulée par Uhlenbeck et Goudsmit en 1925 pour rendre compte pragmatiquement des spectres des atomes complexes ; alliée au Principe de Pauli, elle est le fondement de la classification périodique des éléments de Mendeleiev. Bien au-delà de ces vertus explicatives, cette hypothèse a des implications et des conséquences considérables : le spin permet de distinguer deux classes de particules (les fermions et les bosons) ; c'est cette distinction qui permet, finalement, de comprendre ni plus ni moins que la stabilité de la matière !

Les preuves de l'existence d'un moment magnétique propre de l'électron sont multiples. L'expérience la plus importante – sur ce point comme pour d'autres – est certainement l'expérience de Stern et Gerlach. Dans sa version historique, elle impliquait des atomes d'argent dans l'état fondamental dont la symétrie sphérique exclut l'existence d'un moment cinétique de type orbital non-nul en moyenne et, par voie de conséquence, celle d'un moment magnétique permanent. Un moment cinétique orbital *fini*, à lui seul, aurait pu expliquer l'existence d'un moment magnétique engendré par une boucle de courant, mais, de toute façon, le nombre de taches observées sur l'écran est incompatible avec un moment cinétique orbital : pour l'atome d'Ag, on observe deux taches (nombre *pair*) alors qu'un moment cinétique orbital conduit à un nombre impair de valeurs possibles pour la projection le long d'un axe donné. L'apparition d'un nombre pair de taches exclut un moment magnétique d'origine orbital, lié classiquement au moment cinétique par le facteur gyromagnétique ordinaire.

Une autre preuve est fournie par l'effet Zeeman anormal. L'effet Zeeman désigne généralement l'éclatement des raies spectrales d'un atome quand on le soumet à un (petit) champ magnétique ; en présence du

⁴⁰On parle du spin de la Terre pour évoquer sa révolution diurne.

⁴¹Par exemple, on trouve qu'un point situé à la périphérie de l'électron a une vitesse linéaire très supérieure à c !!!

champ, chaque raie devient en général multiple et est composée de plusieurs raies très voisines (*splitting*), dont l'écart en fréquence par rapport à la raie unique observée en l'absence de champ est, en champ faible, simplement proportionnelle au module du champ appliqué. Les premières observations faisaient état d'une raie en champ nul se décomposant en trois raies très proches, plus généralement en un nombre impair de raies, dont une explication a même pu être fournie dans le cadre de l'Ancienne Théorie des Quanta. En revanche, des observations ultérieures ont révélé la possibilité d'un éclatement en un nombre pair de raies, phénomène incompréhensible tant que seuls des moments cinétiques orbitaux sont en jeu.

Enfin, l'existence de la structure fine apporte une autre preuve de l'existence du moment magnétique propre de l'électron. On sait qu'un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui se déplace à la vitesse \vec{v} dans un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ se couple, par son mouvement⁴², à ce champ électrique ; l'interaction est donnée par $\mu\vec{v} \times \vec{\mathcal{E}}$. Si le champ est à symétrie sphérique, il est forcément de la forme $\vec{\mathcal{E}} = f(r) \vec{r}$; on trouve alors la combinaison $\vec{r} \times \vec{v}$, proportionnelle au moment cinétique orbital \vec{L} , d'où finalement dans le Hamiltonien un terme du genre :

$$V_{\text{magn}} = a(r) \vec{L} \cdot \vec{\mu} . \quad (1.135)$$

Ce résultat s'obtient comme suit à partir d'arguments classiques. Dans le repère de l'électron, celui-ci voit tourner le noyau (une particule chargée !) autour de lui à la vitesse \vec{v}_N , produisant le champ magnétique $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}') = \delta(\vec{r}') \rho(\vec{r}') \vec{v}_N \times (\vec{r} - \vec{r}')$ puisque le noyau est pris ponctuel et situé à l'origine) :

$$\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r' \frac{\rho(\vec{r}') \vec{v}_N \times (\vec{r} - \vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z|e| \vec{v}_N \times \vec{r}}{r^3} . \quad (1.136)$$

Dans le repère du noyau, la vitesse \vec{v} de l'électron est égale à $-\vec{v}_N$. Le champ magnétique est donc aussi :

$$\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z|e| \vec{v} \times \vec{r}}{r^3} \equiv \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{m} \frac{Z|e|}{r^3} \vec{L} , \quad (1.137)$$

où $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$ est le moment cinétique orbital de l'électron en rotation autour du noyau. En désignant par $U(r) = \frac{Z|e|}{4\pi\epsilon_0 r}$ le potentiel électrostatique du noyau, (1.137) s'écrit⁴³ :

$$\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}) = -\frac{1}{mc^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \vec{L} . \quad (1.138)$$

L'électron se couple à ce champ magnétique par l'intermédiaire de son moment magnétique supposé ; si l'on croit l'argument classique qui vient d'être suivi, le terme d'interaction est :

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{B}} = +\frac{1}{mc^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \vec{L} \cdot \vec{\mu} \equiv a(r) \vec{L} \cdot \vec{\mu} \equiv V_{\text{magn}} . \quad (1.139)$$

En réalité, en raison d'un effet subtil appelé précession de Thomas, l'expression correcte de $a(r)$ contient un facteur $\frac{1}{2}$ additionnel⁴⁴ :

$$a(r) = +\frac{1}{2mc^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} . \quad (1.140)$$

L'origine physique de V_{magn} justifie que l'on donne à ce terme le nom d'interaction spin-orbite. Il produit des (petites) variations de l'énergie des différents états ; en effet, en remplaçant r par a_0 dans (1.139) et en admettant que $\vec{\mu}$ est lié à un moment cinétique par un facteur gyromagnétique du genre $\frac{|e|\hbar}{m}$ (à des facteurs près)⁴⁵, on trouve, en ordre de grandeur :

$$V_{\text{magn}} \sim \frac{1}{mc^2} \frac{1}{a_0^3} \frac{Z|e|}{4\pi\epsilon_0} \hbar \frac{|e|\hbar}{2m} \hbar \sim \left(\frac{\hbar}{mca_0} \right)^2 E_{n=1} \quad (1.141)$$

⁴²Tout comme une charge électrique q en mouvement dans un champ magnétique $\vec{\mathcal{B}}$ ressent une force $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{\mathcal{B}}$.

⁴³ $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$.

⁴⁴voir la Remarque à la fin de la sous-section 1.5.2, et notamment l'expression (1.244).

⁴⁵L'argument est visiblement d'inspiration classique ; il est cependant recevable sur un strict plan d'homogénéité et en ne jouant qu'avec les constantes fondamentales disponibles.

où $E_{n=1} \sim \frac{e'^2}{a_0}$ est l'ordre de grandeur de l'énergie fondamentale de l'atome d'hydrogène. Compte tenu de la définition de la première orbite de Bohr, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me'^2}$, il vient :

$$V_{\text{magn}} \sim \alpha^2 E_{n=1} \quad (1.142)$$

où α est toujours la constante de structure fine, définie en (1.79). Les déplacements en énergie varient certainement d'un état à l'autre, mais ils restent petits vis-à-vis des énergies purement électrostatiques (voir (1.152)). En tout cas, combinés avec la règle de Bohr, ils donnent lieu à l'apparition d'une structure dans les raies spectrales : avec une résolution médiocre, on ne voit qu'une seule raie. En regardant mieux, on constate que chaque raie est le plus souvent constituée de plusieurs raies très voisines : c'est ce que l'on appelle la structure fine⁴⁶. Sommerfeld en a fourni une explication remarquable pour la raie d'émission H_α ($n = 3 \rightarrow n = 2$) de la série de Balmer en effectuant un calcul relativiste dans le cadre de l'Ancienne Théorie des Quanta. Ceci n'est pas tout à fait un hasard⁴⁷.

L'existence du moment magnétique propre de l'électron étant admise sous la pression des faits expérimentaux, un argument⁴⁸ permet de comprendre que, nécessairement, l'électron possède un moment cinétique *propre*. En effet, la présence d'un terme comme V_{magn} dans le Hamiltonien H entraîne que le vecteur \vec{L} n'est plus une constante du mouvement : comme les différentes composantes de \vec{L} ne commutent pas entre elles, le commutateur de l'une quelconque d'entre elles avec H n'est pas nul. Il en résulte, en l'état actuel des choses, que le moment cinétique d'un système isolé comme l'atome n'est pas une constante du mouvement !

La difficulté se résout d'elle-même si, par analogie avec le cas orbital, on fait l'hypothèse que le moment magnétique intrinsèque est inévitablement associé à un moment cinétique propre, noté \vec{S} , dont l'existence est postulée, et tel que $\vec{\mu} \propto \vec{S}$; dans ces conditions, l'interaction spin-orbite est de la forme :

$$V_{\text{magn}} = A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} . \quad (1.143)$$

Ceci étant admis, il est naturel de définir le moment cinétique total, noté \vec{J} , par la combinaison :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.144)$$

et c'est ce moment total dont on attend qu'il soit, lui, une constante du mouvement. En définitive, il est impossible d'admettre l'existence d'un moment magnétique propre de l'électron non lié à un moment cinétique, tout en voulant maintenir la conservation du moment cinétique d'un système isolé.

Montrons de fait que \vec{J} défini par (1.144) est une constante du mouvement quand le Hamiltonien est complété par un terme du genre V_{magn} . On a :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [(\vec{L} + \vec{S})^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] = \frac{1}{2} [\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] \quad (1.145)$$

d'où :

$$[\vec{J}, \vec{L} \cdot \vec{S}] = \frac{1}{2} [\vec{J}, \vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] = -\frac{1}{2} [\vec{J}, \vec{L}^2 + \vec{S}^2] . \quad (1.146)$$

Les moments orbital et de spin commutent entre eux ; il reste :

$$[\vec{J}, \vec{L} \cdot \vec{S}] = -\frac{1}{2} [\vec{L}, \vec{L}^2] - \frac{1}{2} [\vec{S}, \vec{S}^2] = 0 . \quad (1.147)$$

\vec{J} est bien le moment cinétique qui, même en présence d'interaction spin-orbite, est une constante du mouvement – une obligation pour un système isolé.

Étant acquis que c'est bien \vec{J} qui est le moment cinétique de l'électron avec spin en orbite, \vec{L} et \vec{S} deviennent des opérateurs vectoriels : il est en effet facile de vérifier que le commutateur $[\vec{V}, \vec{J}]$, avec $\vec{V} = \vec{L}$ ou \vec{S} ,

⁴⁶La structure hyperfine (impliquant des effets encore plus petits) résulte d'un couplage du même type avec le spin nucléaire ; cette fois c'est le noyau qui, par son spin (donc son moment magnétique), se couple au champ magnétique créé par la rotation des électrons.

⁴⁷Comme on le verra plus loin, section 1.5, le spin est d'origine relativiste.

⁴⁸voir [7] p. 255.

est bien égal à ce qui a été énoncé dans la théorie du moment cinétique pour élire un opérateur à trois composantes en tant qu'opérateur vectoriel⁴⁹.

Avant de poursuivre, quelques rappels et définitions sont utiles, à propos du lien étroit existant entre moment cinétique et moment magnétique. On sait que le moment magnétique d'une boucle de courant de surface S parcourue par un courant d'intensité I est un vecteur normal au circuit, donné par la règle du tire-bouchon et de module IS . En prenant une vision classique, l'atome est un petit circuit constitué par un électron de vitesse v en orbite circulaire autour du noyau. Pour fabriquer un courant, on dispose d'une charge (celle de l'électron) et d'un temps, la période T de rotation de l'électron autour du noyau ; le courant atomique est donc $\frac{|e|}{T}$. Si R est le rayon de l'orbite, cette période vaut $\frac{2\pi R}{v}$ et la surface est πR^2 . Le module du moment magnétique vaut alors⁵⁰ :

$$\mu = \frac{|e|}{(2\pi R/v)} \pi R^2 = \frac{|e|}{2m} mvR \quad . \quad (1.148)$$

On reconnaît le module du moment cinétique orbital, de sorte que la relation vectorielle précise, compte tenu de la règle du tire-bouchon, est :

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \vec{L} \quad . \quad (1.149)$$

L'électron étant chargé négativement, les deux vecteurs sont dirigés en sens contraires. Pour une particule de masse M et de charge q , la relation est :

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2M} \vec{L} \equiv \gamma \vec{L} \quad , \quad (1.150)$$

ce qui définit le rapport gyromagnétique γ . Comme l'unité fondamentale de moment cinétique est \hbar , il est d'usage, pour l'électron par exemple, d'écrire le moment magnétique résultant de son mouvement orbital sous la forme :

$$\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2m} \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad , \quad (1.151)$$

écriture où apparaît le magnéton⁵¹ de Bohr, μ_B :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = -0.9274 \times 10^{-23} \text{ Joule/Tesla} = -5.789 \times 10^{-5} \text{ eV/Tesla} \quad . \quad (1.152)$$

Alors (1.151) devient :

$$\vec{\mu} = \mu_B \hbar^{-1} \vec{L} \quad . \quad (1.153)$$

On introduit aussi le magnéton nucléaire, μ_N , relatif au proton :

$$\mu_N = \frac{|e|\hbar}{2M_p} = 5.051 \times 10^{-27} \text{ Joule/Tesla} = 3.153 \times 10^{-8} \text{ eV/Tesla} \quad . \quad (1.154)$$

Tout ceci repose sur des notions classiques et se réfère par conséquent à un moment magnétique issu d'un moment cinétique orbital. Étant convaincu de l'existence d'un moment magnétique intrinsèque, on pose naturellement – sur de simples considérations dimensionnelles – des relations analogues entre le moment cinétique de spin et le moment magnétique révélé par l'expérience. Comme le moment magnétique lié au spin ne résulte pas d'une révolution géométrique, il peut apparaître – outre le facteur charge/masse – un facteur numérique que l'on espère d'ordre unité sinon le calibrage dimensionnel serait malhabile. Finalement, pour le moment magnétique de spin, on pose pour l'électron :

$$\vec{\mu}_S = g_e \frac{e}{2m} \vec{S} = g_e \mu_B \hbar^{-1} \vec{S} \equiv \gamma_e \vec{S} \quad . \quad (1.155)$$

Dans (1.155), g_e est donc un nombre pur ($g_e = 2.002319314\dots$) pris égal à 2 sauf cas exceptionnel⁵² ; γ_e est le facteur gyromagnétique de spin et est négatif, tout comme μ_B : le moment magnétique lié au spin et le spin sont

⁴⁹On a évidemment $[\vec{L}, \vec{S}] = 0$, de sorte que \vec{L} (resp. \vec{S}) n'est pas un opérateur vectoriel vis-à-vis de \vec{S} (resp. \vec{L}).

⁵⁰Comme μ est la notation traditionnelle pour un moment magnétique – mais c'est aussi celle pour la masse réduite – gare aux confusions ! Ici, m est la masse de l'électron et on raisonne avec un noyau infiniment massif. Pour le calcul précis conduisant à (1.148), voir les bons ouvrages.

⁵¹On adopte partout la convention par laquelle μ_B est *négatif* ; il semble que ce soit l'usage le plus répandu ([7], [8], *etc.*).

⁵²La théorie de Dirac donne $g_e = 2$ (voir section (1.5)). L'écart fini $g_e - 2$ résulte de corrections électrodynamiques ; son calcul est l'un des enjeux de l'Électrodynamique Quantique, dont le succès à cet égard est proprement fabuleux : les valeurs théoriques et expérimentales coïncident sur une douzaine de chiffres significatifs... On a [9] $g_{th} = 2.002319304402 \pm 6 \times 10^{-11}$, cependant que la valeur expérimentale connue est $g_{exp} = 2.002319304376 \pm 8 \times 10^{-12}$...

donc dirigés en sens contraires. Au total, γ_e est une caractéristique intrinsèque de l'électron. Pour le proton⁵³, de façon analogue :

$$\vec{\mu}_S = g_p \frac{|e|}{2M_p} \vec{S} = g_p \mu_N \hbar^{-1} \vec{S} \equiv \gamma_p \vec{S} \quad (1.156)$$

avec $g_p = 5.59$. Pour le neutron⁵⁴, $g_n = -3.82630$, conférant au neutron un moment magnétique égal à 1,91315 magnéton nucléaire (tout comme l'électron, le neutron a ses deux moments de spin et magnétique opposés). L'existence d'un moment magnétique pour le neutron (globalement *neutre*⁵⁵) peut sembler mystérieuse au vu de la relation classique (1.150) – qu'il vaut mieux dans ce cas lire à l'envers, partant de l'idée que c'est le spin qui est l'attribut intrinsèque fondamental (tout comme une charge, une masse).

C'est le spin, quand il est demi-entier, qui permet d'expliquer le nombre pair de raies Zeeman anormales et le nombre pair d'impacts sur l'écran dans l'expérience de Stern et Gerlach, étant entendu que l'on observe aussi des cas où ces nombres sont impairs, bien qu'il s'agisse toujours d'électrons au sein d'atomes. De fait, pour un atome complexe (et en ne considérant que les électrons) la parité du nombre de "signaux" résulte de l'addition de tous les moments cinétiques, orbitaux et de spin, de tous les électrons. Même si \vec{L} est non-pertinent pour le cas examiné (parce que l'atome est, du point de vue orbital, dans un état sphérique $\vec{L} = 0$), le spin à lui seul peut donner soit des nombres pairs, soit des nombres impairs : tout dépend de la *parité* du nombre d'électrons dans l'atome. La théorie générale du moment cinétique permet d'affirmer que les atomes à nombre pair (resp. impair) d'électrons ont un spin entier (resp. demi-entier)⁵⁶.

1.5 Équation de Dirac et limite de Pauli

Il s'agit de présenter – sous forme élémentaire – quelques arguments, mettant en évidence la nature relativiste du degré de liberté interne que constitue le spin. Dans un premier temps, seul le cas d'une particule *libre* sera considéré, un électron pour fixer les idées. Cette version première de la théorie est due à Dirac et s'appelle historiquement "Théorie de l'électron de Dirac". Par la suite, on examinera le cas de l'électron lié au sein de l'atome d'hydrogène ; ceci permettra, dans la limite faiblement relativiste, d'introduire le Hamiltonien de Pauli et également de fournir la justification détaillée de l'expression de l'interaction spin-orbite donnée en (1.140).

1.5.1 Construction de l'équation de Dirac

Il est raisonnable de croire que la construction de l'équation d'onde relativiste peut être entreprise comme celle de son homologue non-relativiste. Finalement, pour une particule libre non-relativiste, l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bullet = \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla})^2 \bullet \quad (1.157)$$

s'obtient à partir de l'expression classique :

$$H = \frac{p^2}{2m} , \quad (1.158)$$

en y faisant la substitution :

$$H \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} , \quad \vec{p} \longrightarrow -i\hbar \vec{\nabla} . \quad (1.159)$$

⁵³également de spin $S = \frac{1}{2}$, et de masse 938.258 MeV. Selon l'habitude, dire qu'une particule est de spin S c'est donner la valeur du nombre quantique permettant de calculer le carré du module de son moment cinétique intrinsèque. Pour "une particule de spin S ", celui-ci est égal à $S(S+1)\hbar^2$.

⁵⁴également de spin $S = \frac{1}{2}$, mais de masse très légèrement supérieure à celle du proton : $M_n = 939.553$ MeV. Le neutron (libre) est instable (durée de vie de l'ordre de la dizaine de minutes), alors que le proton est stable, pour autant qu'on sache.

⁵⁵La charge du neutron est expérimentalement inférieure à 2×10^{-22} charge élémentaire [10].

⁵⁶Cette affirmation laisse de côté le spin nucléaire. Pour l'hydrogène ordinaire ("léger"), le noyau a un spin $\frac{1}{2}$ (un proton) et, au total, le spin de l'atome vaut soit 0, soit 1 ; ceci permet, si l'on veut, de distinguer deux "espèces" d'hydrogène. Cette classification n'est utile que pour les problèmes où la structure hyperfine joue un rôle important, ou lorsque l'aspect boson *versus* fermion est pertinent.

De la même façon, pour le cas relativiste, on part du Hamiltonien classique (*i. e.* non quantique) pour une particule libre de masse m :

$$H^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 ; \quad (1.160)$$

En y faisant la substitution (1.159), on obtient :

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \Delta + m^2 c^4 \iff \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi = 0 . \quad (1.161)$$

$\frac{\hbar}{mc}$ qui apparaît dans cette équation est la seule longueur disponible avec la constante de Planck, la masse de l'électron et la vitesse de la lumière ; c'est la longueur d'onde Compton de l'électron et vaut environ 0.024 Å. L'équation (1.161) s'appelle équation de Klein - Gordon. Elle conduit à des difficultés de deux ordres :

1. C'est une équation du 2^{ème} ordre par rapport au temps, alors que jusqu'à présent on a admis que la connaissance de l'état à $t = 0$ suffit à déterminer l'état à tout instant ultérieur. La généralisation relativiste ne devrait pas exiger un changement de l'ordre de l'équation fondamentale, changement qui procède par tout ou rien (comme une symétrie, présente ou absente). On peut envisager des développements en $1/c$ pour retrouver la limite non-relativiste. Par continuité⁵⁷, on ne voit pas bien comment on pourrait passer de l'ordre 2 à l'ordre 1.

Toutefois, cette difficulté peut être contournée, au moins formellement. La résolution proposée ici est d'ailleurs éclairante et se révélera féconde pour régler d'autres difficultés ultérieures. En effet, une équation du second ordre peut en fait résulter de la contraction de deux équations plus "fondamentales", toutes deux d'ordre 1. Prenons l'exemple trivial d'un oscillateur (classique) à une dimension. L'équation dynamique est :

$$m\ddot{x} = -kx . \quad (1.162)$$

Elle est du second ordre, mais résulte des deux équations de Hamilton :

$$\dot{x} = \frac{p}{m} , \quad \dot{p} = -kx , \quad (1.163)$$

qui sont toutes deux du 1^{er} ordre. On peut d'ailleurs les écrire sous forme matricielle :

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{m} \\ -k & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ p \end{bmatrix} \quad (1.164)$$

qui constitue bien une équation du 1^{er} ordre, portant sur une description dynamique "complexifiée" (bien sûr, le nombre de conditions initiales n'a pas changé, il en faut toujours deux). De la même façon, on peut réécrire l'équation de Klein - Gordon en affirmant que l'état du système est complètement décrit par une fonction d'onde à *deux* composantes Ψ_a et Ψ_b . En effet, (1.161) s'écrit aussi :

$$\left(1 + \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \left(1 - \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi = \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \Delta \Psi , \quad (1.165)$$

ce qui suggère d'introduire les deux combinaisons :

$$\Psi_a = \Psi + \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial \Psi}{\partial t} , \quad \Psi_b = \Psi - \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial \Psi}{\partial t} , \quad (1.166)$$

d'où résulte :

$$\Psi = \frac{1}{2} (\Psi_a + \Psi_b) , \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{mc^2}{2i\hbar} (\Psi_a - \Psi_b) . \quad (1.167)$$

Dès lors, (1.165) peut s'écrire de deux façons :

$$\left(1 - \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi_a = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \Delta (\Psi_a + \Psi_b) , \quad \left(1 + \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi_b = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \Delta (\Psi_a + \Psi_b) \quad (1.168)$$

⁵⁷Bien sûr, la limite quantique non-relativiste pourrait être singulière, mais ce n'est pas le cas ; le "petit paramètre" de la Mécanique Quantique (\hbar !) apparaît dans le terme de plus haut degré dans l'équation de Schrödinger, faisant de la limite classique (non-quantique et non-relativiste) une limite singulière. Rien de tel ne se produit en ce qui concerne la limite non-relativiste.

soit, sous la forme matricielle :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} mc^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \\ +\frac{\hbar^2}{2m} \Delta & -mc^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \end{bmatrix} . \quad (1.169)$$

On retrouve ainsi formellement une équation du 1^{er} ordre par rapport au temps – il reste toutefois que deux conditions initiales sont toujours à prescrire. En ce sens, la difficulté n'est résolue que *formellement*.

2. Il existe en réalité une autre difficulté, beaucoup plus grave. L'équation (1.161) étant donnée, et si l'on maintient l'interprétation usuelle de Ψ en tant qu'amplitude de probabilité (pour avoir une probabilité fabriquée avec $|\Psi|^2$), il convient de vérifier la cohérence du tout en établissant une équation de conservation, qui doit *découler* de (1.161). En gardant comme courant l'expression symétrisée que l'on peut construire avec Ψ , Ψ^* et la vitesse $\frac{1}{m}\vec{p} = -\frac{i\hbar}{m}\vec{\nabla}$, on pose :

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) . \quad (1.170)$$

En ce qui concerne la densité ρ , que l'on attend quadratique en Ψ et Ψ^* , on constate qu'en fait $\Psi\Psi^*$ ne peut pas convenir puisque l'équation de conservation introduit une dérivée première en temps, et que l'équation de Klein - Gordon contient une dérivée *seconde*. La densité doit donc être fabriquée à partir de Ψ et de $\frac{\partial\Psi}{\partial t}$; une démarche par essai et erreur montre que si l'on pose :

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(\Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \right) , \quad (1.171)$$

alors l'équation de Klein - Gordon (1.161) prend la la forme souhaitée d'une équation de conservation :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 . \quad (1.172)$$

Le seul ennui est que la densité ρ définie en (1.171) ... n'a aucune raison d'être positive ! Les équations ne peuvent être retenues qu'au prix d'une réinterprétation, qui a été faite par Pauli et Weisskopf ([11], p. 764). Fondamentalement, en multipliant \vec{j} et ρ par une charge, ceux-ci représentent alors un courant et une densité de charge. Comme, de toute façon, le nombre de particules ne saurait être fixé au sein d'une théorie relativiste (possibilité de création de paires), \vec{j} et ρ peuvent être associés à la différence entre le nombre de charges positives et le nombre de charges négatives ([12], p. 195). La théorie devient alors une théorie à une charge (la charge totale), et perd son statut de théorie à une particule.

De toute façon, l'équation de Klein - Gordon n'est pas satisfaisante pour l'électron, en dépit de la présence, dans sa version (1.169), des deux combinaisons Ψ_a et Ψ_b (qui peuvent faire penser aux deux composantes d'un spineur de rang 2). En effet, si l'on examine la limite non-relativiste ([12], p. 199), on trouve que l'une des composantes est d'ordre 0 en v/c , alors que l'autre est d'ordre 1 : ces deux composantes sont donc loin de jouer un rôle symétrique, alors que, même dans une théorie pseudo-relativiste à la Pauli, les deux composantes du spineur doivent être du même ordre de grandeur. Au total, la limite non-relativiste produit finalement une fonction d'onde à *une* composante, et ne convient donc pas pour l'électron. Au mieux, l'équation de Klein - Gordon convient pour une particule de spin *nul*.

S'agissant de construire une équation relativiste, il faut en fait s'ancrer sur l'obligation de faire jouer des rôles symétriques aux coordonnées d'espace et au temps. En particulier, si l'on maintient l'idée d'une équation d'ordre 1 en temps, les coordonnées doivent également figurer par des dérivées du 1^{er} ordre. Quand on revient à la forme "linéarisée" de Klein - Gordon (1.169), on devine ce qu'il faut tenter de faire. Dans la matrice au second membre, apparaît le Laplacien (dérivées spatiales du 2^{ème} ordre) ; pour se ramener à des dérivées du 1^{er} ordre, on peut utiliser la même astuce que pour le temps dans le cas de l'oscillateur harmonique, et à nouveau "complexifier" la représentation. Ainsi apparaît la suggestion forte de doubler la dimension de la matrice 2×2 , ce qui revient à dire que chaque combinaison Ψ_a et Ψ_b est en fait elle-même un *doublet*, composantes de l'élément d'un espace vectoriel à deux dimensions, produisant finalement une fonction d'onde à *quatre* composantes ; en

retenant cette hypothèse de travail, celles-ci sont désormais notées Ψ_μ , $\mu = 1, 2, 3, 4$:

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{bmatrix} . \quad (1.173)$$

Dès lors, on posera que la densité de probabilité est :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{\mu=1}^4 |\Psi_\mu(\vec{r}, t)|^2 . \quad (1.174)$$

Ceci étant retenu, l'équation (du premier ordre en temps et espace) la plus simple que l'on puisse former est une forme linéaire de $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ et de $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$; par ailleurs, pour une vitesse nulle, l'énergie doit se réduire à un terme contenant l'énergie dite de repos mc^2 . Au total, on peut *a priori* poser la forme suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = (c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) \Psi(\vec{r}, t) \equiv H_D \Psi(\vec{r}, t) . \quad (1.175)$$

H_D est le Hamiltonien de Dirac ; $\vec{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ est un ensemble de trois objets agissant sur des vecteurs à quatre composantes : ce sont des matrices 4×4 , tout comme β . $\vec{\alpha}$ et β sont sans dimension physique ; ces matrices mélangent entre elles les quatre composantes Ψ_μ . En présence d'un champ de forces statique associé à l'énergie potentielle $V(\vec{r})$, la généralisation de (1.175) est⁵⁸ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = [c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}) \mathbf{1} + \beta mc^2] \Psi(\vec{r}, t) . \quad (1.176)$$

L'équation (1.175) s'écrit aussi :

$$\left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} + \frac{imc}{\hbar} \beta \right) \Psi(\vec{r}, t) = 0 , \quad (1.177)$$

soit, sous forme plus explicite :

$$\left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \left(\sum_{u=x,y,z} \alpha_u \frac{\partial}{\partial u} \right) + \frac{imc}{\hbar} \beta \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0 . \quad (1.178)$$

Toute la question est maintenant de trouver les matrices $\vec{\alpha}$ et β . Il convient bien sûr de maintenir le lien avec l'expression classique (1.160), qui est vraie pour *toute* particule et qui produit l'équation de Klein - Gordon (1.161) par simple substitution des opérateurs aux grandeurs classiques⁵⁹. Une façon de maintenir le contact est de faire des manipulations sur l'opérateur entre crochets dans (1.178) pour lui donner l'allure de l'opérateur apparaissant dans (1.161). Au total, il s'agit de trouver une marche à suivre permettant d'écrire des relations entre les matrices $\vec{\alpha}$ et β cherchées et, finalement, de les déterminer.

Pour exhiber à partir de (1.178) un premier membre qui "ressemble" à Klein - Gordon, il faut fabriquer des dérivées secondes en temps et en espace (images opératoriennes de la relation classique (1.160), qui est quadratique en H et \vec{p}), sans pour autant faire apparaître de dérivées croisées temps - espace ; compte tenu de la forme $A + B$ de l'opérateur au premier membre de (1.178), un peu de réflexion montre qu'il faut introduire l'opérateur de la forme $A - B$, soit :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\sum_{v=x,y,z} \alpha_v \frac{\partial}{\partial v} \right) - \frac{imc}{\hbar} \beta \quad (1.179)$$

⁵⁸Dans la suite, $\mathbf{1}$ note tantôt la matrice identité 4×4 , tantôt la matrice identité 2×2 ; le contexte permet de lever toute ambiguïté.

⁵⁹Pour cette raison, l'équation de Klein - Gordon apparaît comme un point de passage obligé entre la relation classique (*i. e.* non quantique) et l'équation cherchée

et le faire agir sur le premier membre de (1.178). On obtient ainsi :

$$\left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \left(\sum_v \alpha_v \frac{\partial}{\partial v} \right) - \frac{imc}{\hbar} \beta \right] \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \left(\sum_u \alpha_u \frac{\partial}{\partial u} \right) + \frac{imc}{\hbar} \beta \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0 . \quad (1.180)$$

Il suffit maintenant d'expliciter les termes au premier membre, et de jouer avec les indices muets de sommation pour obtenir⁶⁰ :

$$\left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{1}{2} \sum_{u,v} (\alpha_u \alpha_v + \alpha_v \alpha_u) \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} - \frac{imc}{\hbar} \sum_u (\alpha_u \beta + \beta \alpha_u) \frac{\partial}{\partial u} + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \beta^2 \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0 . \quad (1.181)$$

Alors, cette équation se réduit à celle de Klein - Gordon à condition que les relations suivantes soient vérifiées :

$$\alpha_u \alpha_v + \alpha_v \alpha_u = 2 \delta_{uv} \iff \alpha_u^2 = \mathbf{1} \quad (u = x, y, z) \quad \text{et} \quad \alpha_u \alpha_v + \alpha_v \alpha_u = 0 \quad (u \neq v) \quad (1.182)$$

et :

$$\beta^2 = \mathbf{1} , \quad \alpha_u \beta + \beta \alpha_u = 0 \quad (u = x, y, z) . \quad (1.183)$$

Les α_u et β sont bien des matrices : les relations ci-dessus ne sauraient être satisfaites par des nombres ordinaires⁶¹.

Les relations (1.182) et (1.183) étant admises, il n'est pas difficile de montrer que les matrices 4×4 cherchées peuvent s'écrire par blocs 2×2 comme suit⁶² :

$$\vec{\alpha} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & \mathbf{0} \end{bmatrix} , \quad \beta = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \quad (1.184)$$

où les $\vec{\sigma}$ sont les matrices de Pauli et où $\mathbf{1}$ est ici la matrice identité 2×2 , $\mathbf{1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$. L'ensemble des quatre matrices données par (1.184) est appelé "représentation-standard", étant entendu qu'il existe une infinité de couples $(\vec{\alpha}, \beta)$ vérifiant (1.182) et (1.183), déductibles de (1.184) par une transformation unitaire quelconque. En tout cas, dans cette représentation, H_D s'écrit :

$$H_D = \begin{bmatrix} mc^2 \mathbf{1} & c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & -mc^2 \mathbf{1} \end{bmatrix} \equiv mc^2 \beta + c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} . \quad (1.185)$$

Notons que le carré de H_D n'est autre que la matrice $(m^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2) \mathbf{1}$, en résultat du fait que l'on a imposé aux quatre Ψ_μ de satisfaire (1.161).

On va maintenant établir le premier résultat spectaculaire de la théorie de Dirac, à savoir l'apparition naturelle du spin sans apport supplémentaire. Il s'agit maintenant de montrer que l'opérateur :

$$\vec{\Sigma} = \begin{bmatrix} \vec{\sigma} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \vec{\sigma} \end{bmatrix} \quad (1.186)$$

fournit le degré de liberté de spin (très précisément, le spin est égal à $\frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma}$). La base de l'argument consiste à montrer que le vecteur :

$$\vec{J} = \vec{L} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} , \quad (1.187)$$

qui se veut être un moment cinétique puisqu'il incorpore déjà le moment cinétique orbital, est effectivement une constante du mouvement lorsque le Hamiltonien est celui qui figure au second membre de (1.176), soit :

$$H_D = [c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}) \mathbf{1} + \beta mc^2] . \quad (1.188)$$

⁶⁰ *A priori* les matrices α_u ne commutent pas entre elles, alors que $\frac{\partial^2}{\partial u \partial v} = \frac{\partial^2}{\partial v \partial u}$.

⁶¹ On connaît cependant des nombres qui obéissent à ce type d'algèbre, ou qui, en tout cas anticommulent : ce sont les nombres (variables) de Grassmann, souvent notés ξ_i et tels que $\xi_i \xi_{i'} + \xi_{i'} \xi_i = 0$. Ces nombres, d'apparence exotique, apparaissent dans la formulation en intégrale fonctionnelle (à la Feynman) des systèmes de fermions.

⁶² $\mathbf{0}$ note un bloc matriciel 2×2 identiquement nul.

Le terme potentiel est proportionnel à la matrice identité : il commute donc avec les matrices $\vec{\alpha}$ et β . Étant à symétrie sphérique, il commute avec \vec{L} . Il en résulte :

$$[\vec{J}, H_D] = [\vec{J}, c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta mc^2] . \quad (1.189)$$

Calculons d'abord le commutateur de \vec{L} avec la partie "cinétique" de H_D . Dans l'espace à 4 dimensions, le moment cinétique orbital est simplement :

$$\vec{L} = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{bmatrix} (\vec{r} \times \vec{p}) , \quad (1.190)$$

puisque \vec{p} agit de la même façon sur chaque composante ($\vec{p}\Psi_\mu = -i\hbar\vec{\nabla}\Psi_\mu$). Il en résulte :

$$[\vec{L}, H_D] = [(\vec{r} \times \vec{p}) \mathbf{1}, c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta mc^2] = [(\vec{r} \times \vec{p}) \mathbf{1}, c\vec{\alpha}\cdot\vec{p}] . \quad (1.191)$$

Par exemple, on a :

$$[L_z, H_D] = c[xp_y - yp_x, \sum_u \alpha_u p_u] = i\hbar c(\alpha_x p_y - \alpha_y p_x) \equiv i\hbar c(\vec{\alpha} \times \vec{p})_z , \quad (1.192)$$

d'où :

$$[\vec{L}, H_D] = i\hbar c(\vec{\alpha} \times \vec{p}) . \quad (1.193)$$

Par ailleurs⁶³ :

$$[\vec{\Sigma}, H_D] = \left[\begin{bmatrix} \vec{\sigma} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \vec{\sigma} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} mc^2 \mathbf{1} & c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} \\ c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} & -mc^2 \mathbf{1} \end{bmatrix} \right] = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & c[\vec{\sigma}, \vec{\sigma}\cdot\vec{p}] \\ c[\vec{\sigma}, \vec{\sigma}\cdot\vec{p}] & \mathbf{0} \end{bmatrix} . \quad (1.194)$$

On a, par exemple :

$$[\sigma_x, \vec{\sigma}\cdot\vec{p}] = [\sigma_x, \sum_u \sigma_u p_u] = 2i(p_y \sigma_z - p_z \sigma_y) \equiv 2i(\vec{p} \times \vec{\sigma})_x , \quad (1.195)$$

d'où :

$$[\vec{\Sigma}, H_D] = 2ic \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \vec{p} \times \vec{\sigma} \\ \vec{p} \times \vec{\sigma} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \equiv 2ic \vec{p} \times \vec{\alpha} . \quad (1.196)$$

Prenant en compte (1.193) et (1.196), le commutateur de \vec{J} avec le Hamiltonien de Dirac est :

$$[\vec{J}, H_D] \equiv [\vec{L} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma}, H_D] = i\hbar c(\vec{\alpha} \times \vec{p} + \vec{p} \times \vec{\alpha}) = 0 . \quad (1.197)$$

Ce résultat permet bien d'interpréter $\frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma}$ comme l'expression du moment cinétique intrinsèque de spin de l'électron : ajouté vectoriellement au moment cinétique orbital, le moment cinétique résultant \vec{J} est une constante du mouvement. La théorie de Dirac engendre le spin sous la forme :

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \vec{\sigma} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \vec{\sigma} \end{bmatrix} , \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} . \quad (1.198)$$

La même conclusion est préservée en présence d'un champ $V(r)$ à symétrie sphérique (\vec{J} commute avec le Hamiltonien de (1.176)).

Ainsi, la théorie relativiste de Dirac contient en soi le spin électronique. En outre, comme annoncé plus haut, elle fournit la valeur $g_e = 2$, comme on le voit en prenant la limite non-relativiste pour une particule libre en présence d'un champ magnétique. Cette limite ([11], p. 807, et voir la Remarque plus loin) fournit le Hamiltonien :

$$H_{c \rightarrow \infty} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 - \frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma}\cdot\vec{B} + eU . \quad (1.199)$$

⁶³Penser à utiliser la multiplication par bloc des matrices.

appelé Hamiltonien de Pauli. Le couplage magnétique est $-\frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}$ fait ressortir le moment magnétique $\vec{\mu} = \frac{e}{m} \vec{S}$, soit :

$$\vec{\mu} = 2 \frac{e\hbar}{2m} \vec{S} \iff g_e = 2 . \quad (1.200)$$

Ceci n'est pas strictement correct ; l'écart $g_e - 2 = 0.002319314\dots$ résulte de corrections "radiatives" et ne peut apparaître que dans une théorie traitant matière et photons sur un pied d'égalité, les englobant dans un même cadre quantique (c'est l'Électrodynamique Quantique). Quoi qu'il en soit, la présence de $\vec{\sigma}$ dans (1.199) montre que le Hamiltonien de Pauli agit sur une fonction d'onde à *deux composantes* ; ainsi, la limite faiblement relativiste reproduit exactement le Hamiltonien Zeeman (1.261) – à $g_e - 2$ près, évidemment.

1.5.2 États stationnaires d'un électron libre

Pour un électron libre, il n'est pas difficile de trouver les états stationnaires en théorie de Dirac ; en posant :

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} Et} \psi(\vec{r}) , \quad (1.201)$$

(1.175) devient :

$$E \psi(\vec{r}) = H_D \psi(\vec{r}) \quad (1.202)$$

et constitue l'équation aux valeurs et fonctions propres de Dirac pour un électron libre. En l'absence de champ de forces, l'impulsion est une constante du mouvement (\vec{p} commute avec H_D), et on peut chercher des solutions sous la forme d'ondes planes, correspondant à une impulsion déterminée, c'est-à-dire fonctions propres de \vec{p} :

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} C(\vec{k}) . \quad (1.203)$$

Dit autrement, l'invariance par translation résultant de l'absence d'une force assure que les générateurs des translations (les trois composantes de \vec{p}) sont des constantes du mouvement. Dans (1.203), $\psi(\vec{r})$ et $C(\vec{k})$ sont des matrices-colonne à quatre éléments ; sous forme explicite :

$$\psi_\mu(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} C_\mu(\vec{k}) \quad (\mu = 1, 2, 3, 4) . \quad (1.204)$$

Bien évidemment, C_μ est indépendant de \vec{r} . En reportant dans (1.202) et en utilisant :

$$\vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = -i\hbar \vec{\nabla} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \hbar \vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.205)$$

($\hbar \vec{k}$ est donc la valeur propre de \vec{p}), on obtient :

$$(c \hbar \vec{k} \cdot \vec{\alpha} + \beta mc^2) C(\vec{k}) = E C(\vec{k}) , \quad (1.206)$$

soit, écrivant par blocs 2×2 la matrice 4×4 de H_D :

$$\begin{bmatrix} mc^2 \mathbf{1} & c \hbar \vec{k} \cdot \vec{\sigma} \\ c \hbar \vec{k} \cdot \vec{\sigma} & -mc^2 \mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1(\vec{k}) \\ C_2(\vec{k}) \\ C_3(\vec{k}) \\ C_4(\vec{k}) \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} C_1(\vec{k}) \\ C_2(\vec{k}) \\ C_3(\vec{k}) \\ C_4(\vec{k}) \end{bmatrix} \iff H_D C(\vec{k}) = E C(\vec{k}) . \quad (1.207)$$

Pour trouver commodément l'énergie E , on commence par appliquer deux fois H_D à C :

$$H_D^2 C(\vec{k}) = E^2 C(\vec{k}) ; \quad (1.208)$$

en calculant (toujours par blocs) le carré de la matrice figurant dans (1.207), on trouve facilement la forme matricielle⁶⁴ de (1.208) :

$$\begin{bmatrix} (mc^2)^2 \mathbf{1} + \hbar^2 c^2 (\vec{k} \cdot \vec{\sigma})(\vec{k} \cdot \vec{\sigma}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & (mc^2)^2 \mathbf{1} + \hbar^2 c^2 (\vec{k} \cdot \vec{\sigma})(\vec{k} \cdot \vec{\sigma}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = E^2 \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} . \quad (1.209)$$

⁶⁴Dans la suite, la dépendance en \vec{k} des C_μ est sous-entendue pour alléger les notations.

Compte tenu de $(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = (\vec{A} \cdot \vec{B}) \mathbf{1} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$, $(\vec{k} \cdot \vec{\sigma})(\vec{k} \cdot \vec{\sigma})$ est égal à $k^2 \mathbf{1}$. Il en résulte que le carré de l'énergie est :

$$E^2 = (mc^2)^2 + \hbar^2 \vec{k}^2 c^2 . \quad (1.210)$$

L'énergie est donc donnée (au signe près) dès que $\hbar \vec{k}$ est fixé, une autre conséquence du fait que, la particule étant libre, son impulsion $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ est une constante du mouvement. En désignant par p le module de l'impulsion, on retrouve alors la relation :

$$E^2 = (mc^2)^2 + (pc)^2 , \quad (1.211)$$

d'où les deux formes possibles de la relation de dispersion :

$$E = \pm \sqrt{(mc^2)^2 + (pc)^2} \equiv \pm E_p , \quad (1.212)$$

E_p désignant la racine carrée positive. Ainsi, deux classes de solutions apparaissent, les unes d'énergie positive, supérieure ou égale à $E_{p=0} = mc^2$, les autres d'énergie négative, bornées supérieurement par $-E_{p=0} = -mc^2$. Les deux classes de solutions sont donc séparées⁶⁵ l'une de l'autres par un *gap* égal à $2mc^2$; l'interprétation de ce fait sera donnée plus loin.

Il s'avère commode de paramétriser comme suit :

$$p = mc \sinh \phi , \quad E = \pm mc^2 \cosh \phi , \quad (1.213)$$

et alors la limite non relativiste $p \ll mc$ correspond à $\phi \rightarrow 0$.

Comme l'espace est de dimension 4, chaque valeur de l'énergie (à \vec{k} donné et pour une classe) est dégénérée deux fois. Il existe donc une autre observable qui, jointe à H_D , constitue un ECOOC ; ses vecteurs propres seront trouvés en formant les bonnes combinaisons linéaires d'états de *même* énergie.

Pour simplifier, on peut choisir l'axe Oz le long de la valeur de l'impulsion $\hbar \vec{k}$ fixée. Dès lors, (1.207) prend la forme explicite plus simple :

$$\begin{bmatrix} mc^2 \mathbf{1} & pc \sigma_z \\ pc \sigma_z & -mc^2 \mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} . \quad (1.214)$$

Comme chaque bloc (diagonal ou non-diagonal) est une matrice diagonale, ce système 4×4 se dissocie en deux systèmes 2×2 découplés :

$$\begin{cases} (mc^2 - E) C_1 + pc C_3 = 0 \\ pc C_1 - (mc^2 + E) C_3 = 0 \end{cases} , \quad \begin{cases} (mc^2 - E) C_2 - pc C_4 = 0 \\ -pc C_2 - (mc^2 + E) C_4 = 0 \end{cases} . \quad (1.215)$$

Ces deux systèmes ont la *même* équation caractéristique en E , dont les racines sont données par les expressions (1.212) ; cette identité n'est autre que la dégénérescence annoncée plus haut. Les valeurs propres étant déterminées, il reste à trouver les vecteurs propres. De toute évidence, $\vec{\Sigma} \cdot \frac{\vec{E}}{p} = \Sigma_z$ commute avec H_D , puisque (voir 1.194) :

$$[\Sigma_z, H_D] = \left[\begin{bmatrix} \sigma_z & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_z \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} mc^2 \mathbf{1} & c p \sigma_z \\ c p \sigma_z & -mc^2 \mathbf{1} \end{bmatrix} \right] = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & c [\sigma_z, p \sigma_z] \\ c [\sigma_z, p \sigma_z] & \mathbf{0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} . \quad (1.216)$$

σ_z est ici l'observable qui participe à l'ECOOC, et représente l'angle entre le spin \vec{S} et la direction de propagation. L'équation propre pour Σ_z s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \sigma_z & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = \sigma \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} \quad (\sigma = \pm 1) . \quad (1.217)$$

⁶⁵ Pour une particule de masse nulle (le photon par exemple), on a simplement $E = \pm \hbar kc$ et le *gap* est nul.

Cette équation montre qu'une combinaison linéaire arbitraire des composantes 1 et 3 correspond à la valeur propre $\sigma = +1$ de Σ_z , qu'une combinaison arbitraire des composantes 2 et 4 correspond à la valeur propre $\sigma = -1$. Les combinaisons linéaires qui sont *aussi* propres de H_D s'obtiennent en diagonalisant les deux systèmes (1.215), celui de gauche correspondant à $\Sigma_z = +1$, celui de droite à $\Sigma_z = -1$. Au total, en désignant par ε le signe de l'énergie ($E = \varepsilon E_p$, voir (1.212)), les vecteurs propres seront donc étiquetés, à impulsion $\hbar\vec{k}$ donnée, par le couple de nombres quantiques (ε, σ) et notés $\Psi_{\varepsilon, \sigma}$.

Pour les solutions à énergie positive, un calcul facile donne :

$$\Psi_{+, +1} = \frac{1}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_{+, -1} = \frac{1}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} 0 \\ \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ -\sinh \frac{\phi}{2} \end{bmatrix}. \quad (1.218)$$

De même, pour les énergies négatives, on trouve :

$$\Psi_{-, +1} = \frac{1}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} -\sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_{-, -1} = \frac{1}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \cosh \frac{\phi}{2} \end{bmatrix}. \quad (1.219)$$

Comme il se doit, les deux états $|\Psi_{\varepsilon, \pm 1}\rangle$ et $|\Psi_{-\varepsilon, \pm 1}\rangle$ sont orthogonaux. Pour chaque énergie, l'observable Σ_z peut prendre les deux valeurs ± 1 ; la valeur propre $+1$ représente un état où la composante S_z du spin est dans le même sens que l'impulsion $\hbar\vec{k}$, -1 étant associé à l'état où le spin est "en arrière" vis-à-vis de l'impulsion. Au total, on imagine une rotation autour de la direction de propagation qui est tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre : c'est pourquoi on parle d'états à *hélicité* positive et négative, respectivement.

L'identification de $\vec{\Sigma}$ avec le spin (au facteur $\frac{\hbar}{2}$ près) est d'autant plus convaincante que dans la limite non-relativiste $pc \ll mc^2$ (*i.e.* $\phi \ll 1$) et pour les solutions à énergie positive ($\varepsilon = +$), il vient :

$$\Psi_{+, +1} \simeq \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p}{2mc} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_{+, -1} \simeq \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \frac{-p}{2mc} \end{bmatrix} \quad (p \ll mc). \quad (1.220)$$

Dans cette limite, chaque état propre de (H_D, Σ_z) a une composante d'ordre zéro en $\frac{p}{mc}$ et une autre du premier ordre. Au total, à la limite stricte $c = +\infty$, la dimension de l'espace vectoriel passe de quatre à deux⁶⁶ :

$$\Psi_{+, +1} \rightarrow \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_{+, -1} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (c \rightarrow +\infty). \quad (1.221)$$

On désigne par "petites" composantes les composantes qui tendent vers zéro dans cette limite, les autres étant naturellement appelées "grandes" composantes. Dans la limite non-relativiste, on obtient une particule d'énergie positive décrite par une fonction d'onde à deux composantes, lesquelles se distinguent par la valeur propre de Σ_z , c'est-à-dire de S_z .

Le même phénomène se produit pour les solutions à énergie négative :

$$\Psi_{-, +1} \simeq \begin{bmatrix} \frac{-p}{2mc} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_{-, -1} \simeq \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{p}{2mc} \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (p \ll mc). \quad (1.222)$$

⁶⁶On se souvient que ce n'est pas le cas pour l'équation de Klein - Gordon, ce qui rend celle-ci inapte à décrire l'électron.

Maintenant, ce sont les 3^{me} et 4^{me} composantes qui survivent à la limite $c \rightarrow +\infty$:

$$\Psi_{-,+1} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_{-,-1} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (c = +\infty). \quad (1.223)$$

L'énergie négative pose la question de la signification de ces états.

L'existence en toute généralité de solutions à énergie négative est à première vue problématique puisque l'on s'attend en toute hypothèse à trouver que l'énergie de l'électron est bornée inférieurement par mc^2 . L'interprétation proposée par Dirac est schématiquement la suivante et entérine l'idée suivant laquelle, dans toute théorie relativiste, le nombre de particules ne saurait être fixé à cause de la possibilité de création de paires. Il apparaît en bout de course que la théorie "à un électron" formulée ci-dessus se doit d'être complétée afin de prendre réellement tout son sens.

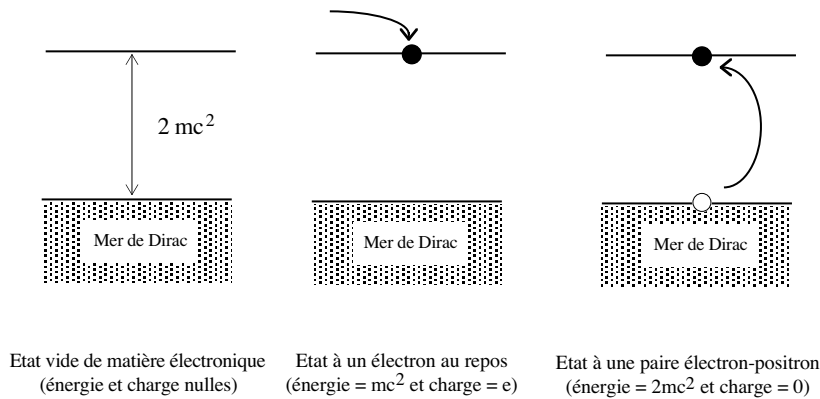


Figure 1.2: Illustration schématique de l'interprétation de Dirac.

Dirac postule l'existence d'un nombre (infini !) de particules occupant tous les états d'énergie négative⁶⁷ ; cette "bande" d'énergie remplie, appelée mer de Dirac, culmine en énergie à $-mc^2$ et est séparée par un *gap* égal à $2mc^2$ de l'état de plus basse énergie positive. Le système composé de la mer de Dirac remplie et d'aucune particule dans la bande positive est *défini* comme constituant le vide de matière électronique ; son énergie est conventionnellement prise égale à zéro⁶⁸, tout comme sa charge (ce qui est nettement moins intuitif).

Un état à un électron est formé en plaçant une particule supplémentaire dans un état d'énergie positive, ce qui coûte une énergie au moins égale à $mc^2 \leq mc^2 [1 - (v/c)^2]^{-1/2}$ (il faut créer un électron) ; en disposant N particules dans N états d'énergie positive, on fabrique un système à N électrons au sens usuel. D'une façon générale, les particules situées dans la bande d'énergie positive sont interprétées comme étant les électrons "ordinaires", la mer étant pleine par ailleurs (voir fig. 1.2).

Ce schéma a permis à Dirac de prévoir, en 1928, l'existence du positron, antiparticule de l'électron (même masse, même spin, charge opposée), découvert quelques années plus tard (en 1933) par C. D. Anderson. Le scénario initialement imaginé par Dirac est le suivant. L'état vide a – conventionnellement – une énergie et une charge nulles. Pour l'exciter – sans ajouter de particule de l'extérieur –, il faut lui fournir une énergie au moins égale à celle du *gap*, prenant une particule d'énergie inférieure à $-mc^2$ et en la hissant dans la bande d'énergie positive⁶⁹ : ceci coûte donc une énergie au moins égale à $2mc^2$. Après cette opération, on se retrouve

⁶⁷Ceci suppose que chaque état à une particule situé dans cette bande peut être occupé par un nombre fini de particules, en pratique une seule compte tenu du spin (Principe de Pauli).

⁶⁸Seules les *différences d'énergie* ont un sens physique.

⁶⁹Cette image d'une infinité d'états remplis comme constituant l'état fondamental est très féconde et réapparaît un peu partout dans la théorie du Problème à N -corps, dans des contextes très différents. Par exemple, l'état fondamental d'un isolant ou d'un semi-conducteur intrinsèque de bande interdite E_g correspond à un remplissage total (par des électrons) de la bande de valence – l'équivalent de la mer négative de Dirac. Les états excités se forment en prenant un électron de cette bande pour le hisser, en lui fournissant au moins l'énergie E_g , dans la bande de conduction. De la sorte, on crée une lacune positive dans la bande de valence et une particule chargée négativement dans la bande de conduction : c'est une paire électron-trou.

avec un électron d'une part, avec une lacune dans la mer de Dirac d'autre part. En vertu de la conservation de la charge, il faut attribuer au "trou" de la mer de Dirac une charge positive, exactement opposée à celle de l'électron : c'est un positron de Dirac, l'antiparticule de l'électron. La création d'une paire électron - positron coûte au moins deux fois l'énergie de repos $2mc^2$, soit environ 1.2 MeV.

Remarque

Il est possible de donner une autre justification du fait que l'opérateur $\vec{\Sigma}$ (1.186) apporte le degré de spin, suivant la relation précise :

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} . \quad (1.224)$$

Pour cela, introduisons un champ électromagnétique $\vec{\mathcal{E}}, \vec{\mathcal{B}}$ dérivant du potentiel (\vec{A}, ϕ) et repartons du Hamiltonien de Dirac en y faisant la substitution habituelle :

$$E \longrightarrow E - e\phi \quad \vec{p} \longrightarrow \vec{p} - e\vec{A} . \quad (1.225)$$

L'équation de Dirac (1.175) prend alors la forme :

$$[E - e\phi - c\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}) - \beta mc^2] \Psi = 0 , \quad (1.226)$$

où E et \vec{p} sont les opérateurs :

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} . \quad (1.227)$$

Multiplions maintenant (1.226) à gauche par $[E - e\phi + c\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}) - \beta mc^2]$. Il vient :

$$\left[(E - e\phi)^2 - c^2[\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A})]^2 - m^2 c^4 \right] \Psi = \left[c(E - e\phi)\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A}) - c\vec{\alpha}(\vec{p} - e\vec{A})(E - e\phi) \right] \Psi . \quad (1.228)$$

Compte tenu de l'expression des matrices $\vec{\alpha}$, il est facile d'établir la relation :

$$(\vec{V} \cdot \vec{\alpha})(\vec{W} \cdot \vec{\alpha}) = \vec{V} \cdot \vec{W} + i\vec{\Sigma} \cdot (\vec{V} \times \vec{W}) . \quad (1.229)$$

De la sorte, et prenant en compte la relation $\vec{\mathcal{B}} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$, on voit que le premier membre de (1.228) est égal à :

$$\left[(E - e\phi)^2 - c^2(\vec{p} - e\vec{A})^2 - m^2 c^4 + e\hbar c^2 \vec{\Sigma} \cdot \vec{\mathcal{B}} \right] \Psi . \quad (1.230)$$

Par ailleurs, des manipulations simples sur le second membre faisant usage de (1.227) et également de $\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi$ le transforment en :

$$+ie\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{\mathcal{E}} \Psi . \quad (1.231)$$

Finalement, l'équation de Dirac en présence du champ s'écrit :

$$\left[(E - e\phi)^2 - m^2 c^4 - c^2(\vec{p} - e\vec{A})^2 + e\hbar c^2 \vec{\Sigma} \cdot \vec{\mathcal{B}} - ie\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{\mathcal{E}} \right] \Psi = 0 . \quad (1.232)$$

Jusqu'à présent, aucune approximation n'a été faite. Examinons maintenant la limite faiblement relativiste en posant :

$$E = E_{\text{fr}} + mc^2 , \quad (1.233)$$

avec l'hypothèse supplémentaire $E_{\text{fr}}, e\phi \ll mc^2$. Les deux premiers termes de (1.232) se simplifient en :

$$(E - e\phi)^2 - m^2 c^4 \simeq 2mc^2(E_{\text{fr}} - e\phi) , \quad (1.234)$$

ce qui permet de réécrire (1.232) comme suit :

$$E_{\text{fr}} \Psi = \left[\frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2m} \vec{\Sigma} \cdot \vec{\mathcal{B}} + i \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\alpha} \cdot \vec{\mathcal{E}} \right] \Psi . \quad (1.235)$$

Ψ est toujours un vecteur à 4 composantes. Comme il s'agit maintenant de la limite faiblement relativiste et compte tenu du développement en $\frac{v}{c}$ déjà effectué, il suffit de considérer les deux premières composantes

(les “grandes” composantes). En désignant par Ψ_g la projection de Ψ dans le sous-espace 2×2 de ces grandes composantes, et puisque $\vec{\alpha}$ mélange les grandes et les petites composantes (celles-ci étant d'ordre $\frac{v}{c}$ par rapport aux premières), l'équation (1.235) devient à cet ordre :

$$E_{\text{fr}} \Psi_g = \left[\frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + e\phi - \frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \right] \Psi_g , \quad (1.236)$$

où $\vec{\sigma}$ est maintenant l'ensemble des trois matrices de Pauli (le terme $i(e\hbar)/(2mc)\vec{\alpha} \cdot \vec{\mathcal{E}}$ ainsi négligé produit l'interaction spin-orbite, voir ci-dessous). Les deux premiers termes du second membre sont familiers ; le troisième est un couplage du genre $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ et permet bien d'identifier le moment magnétique lié au spin en posant :

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} , \quad (1.237)$$

justifiant l'interprétation de $\vec{\Sigma}$. À nouveau, par comparaison avec (1.155), on observe que la théorie de Dirac fournit exactement $g_e = 2$. Comme déjà mentionné, l'écart $g_e - 2$ résulte de corrections radiatives, non-incluses par la théorie de Dirac.

Le Hamiltonien au second membre de (1.236) s'appelle le Hamiltonien de Pauli :

$$H_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + e\phi - \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} , \quad (1.238)$$

compte tenu de (1.237). Ce résultat justifie la procédure pragmatique utilisée en théorie franchement non-relativiste, qui consiste à prendre le Hamiltonien ordinaire pour une particule chargée dans un champ électromagnétique et à rajouter *à la main* le couplage magnétique $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ résultant du spin.

Enfin, montrons comment obtenir l'expression correcte de l'opérateur spin-orbite V_{magn} , (1.140). En repartant du Hamiltonien de Dirac, en l'absence de champ extérieur mais pour une particule liée par le potentiel à symétrie sphérique $V(r)$, on a :

$$E \Psi = [c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V(\vec{r})] \Psi . \quad (1.239)$$

En désignant par Ψ_g et Ψ_p les couples de grandes et petites composantes, et en introduisant à nouveau E_{fr} comme en (1.233), l'équation (1.239) s'explique en deux équations couplées :

$$E_{\text{fr}} \Psi_g = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \Psi_p + (\beta mc^2 + V) \Psi_g , \quad (1.240)$$

$$E_{\text{fr}} \Psi_p = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \Psi_g + (-\beta mc^2 + V) \Psi_p . \quad (1.241)$$

Maintenant, par élimination de Ψ_p , on obtient :

$$(E_{\text{fr}} + 2mc^2) \Psi_g = \frac{1}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{1}{1 + \frac{E_{\text{fr}} - V}{2mc^2}} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \Psi_g . \quad (1.242)$$

Le développement de la fraction au second membre et quelques manipulations algébriques⁷⁰ conduisent à :

$$E_{\text{fr}} \Psi_g = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + V - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \right) \Psi_g , \quad (1.244)$$

où $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ et $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$. Les deuxième et quatrième termes sont des corrections relativistes aux énergies cinétique et potentielle, d'ordre α^2 ; le terme en p^4 est une simple “correction de masse”, l'autre étant sans équivalent classique. Le dernier terme donne, comme souhaité, l'expression convenable de V_{magn} donnée en (1.140).

⁷⁰Utiliser notamment :

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} V) (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = (\vec{\nabla} V) \vec{p} + i \vec{\sigma} \cdot [\vec{\nabla} V \times \vec{p}] , \quad (1.243)$$

et la sphéricité du potentiel V ($\vec{\nabla} V = r^{-1} (dV/dr) \vec{r}$, etc)

1.6 Effet d'un champ statique externe : effet Stark et effet Zeeman

Il s'agit ici de décrire quantitativement les modifications du spectre de l'atome d'hydrogène quand il est soumis à des champs externes statiques (on revient au traitement non-relativiste). Comme on le verra par les ordres de grandeurs, sauf conditions extrêmes, la théorie des perturbations est ici l'outil pertinent⁷¹. L'effet Stark est l'éclatement (*splitting*) des sous-niveaux atomiques par application d'un champ électrique et l'effet Zeeman est le phénomène analogue provoqué par un champ magnétique.

Effet Stark

Pour l'effet Stark, il suffit ici d'examiner la situation la plus simple où seules les interactions électrostatiques sont considérées (on laisse ici de côté les couplages magnétiques du genre spin-orbite et donc toutes les complications liées à la structure fine). Dans ces conditions, le Hamiltonien H_0 de l'atome d'hydrogène en l'absence de champ appliqué est :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r} . \quad (1.245)$$

Les états non-perturbés (sans spin) sont notés $|n, l, m\rangle$, avec la signification habituelle pour les nombres n, l, m . L'énergie à l'ordre zéro est :

$$E_n^{(0)} = -\frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2 = -\frac{e'^2}{2n^2 a_0} . \quad (1.246)$$

En choisissant l'axe Oz le long du champ de module \mathcal{E} , la perturbation est :

$$V = -e\mathcal{E}z \quad (1.247)$$

puisque la force électrique agissant sur l'électron est $\vec{F} = -\vec{\nabla}V = e\vec{\mathcal{E}}$.

Avant de commencer les calculs, examinons brièvement les conditions de validité de la méthode de perturbation. Une condition nécessaire est :

$$\frac{|\langle n, l, m | V | n', l', m' \rangle|}{|E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}|} \ll 1 \iff |\langle n, l, m | e\mathcal{E}z | n', l', m' \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}| . \quad (1.248)$$

L'ordre de grandeur du premier membre est $|e\mathcal{E}a_0|$; le second est de l'ordre de $\frac{e'^2}{a_0}$. La condition (1.248) se réécrit comme suit :

$$\mathcal{E} \ll \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \equiv \mathcal{E}_{\text{atomique}} . \quad (1.249)$$

Le sens de cette dernière condition est évident : pour que l'on puisse parler de perturbation, il est nécessaire que le champ électrique appliqué de l'extérieur soit très petit devant le champ intra-atomique ; ce dernier est gigantesque (environ 10^9 V/cm). La condition *nécessaire* d'application de la méthode de perturbation est donc satisfaite pour les champs ordinaires facilement réalisables.

Avant de mettre en œuvre la théorie des perturbations, quelques considérations de symétrie sont utiles. H_0 est à symétrie sphérique et invariant par renversement du temps. Si V possède cette dernière symétrie, en revanche le couplage avec le champ électrique brise la symétrie sphérique : seule subsiste une symétrie de révolution autour de l'axe du champ, Oz . En outre, V est invariant dans toute réflexion par rapport à un plan contenant l'axe Oz ; dans cette opération, L_z change de signe⁷². Les états propres communs⁷³ à (H, \vec{L}^2, L_z) , $|\tau, l, m\rangle$, qui ne diffèrent que par le signe de la valeur propre associée à L_z auront donc la même énergie. L'énergie en présence du champ est donc fonction de τ et de $|m|$ et on peut donc prévoir que la levée de dégénérescence ne sera que partielle.

⁷¹De fait, il s'agit de deux applications classiques de la théorie des perturbations.

⁷²tout comme la composante L_X située dans le plan de réflexion, cependant que la composante perpendiculaire au plan, L_Y , est inaltérée.

⁷³De toute évidence, \vec{L}^2 est encore une constante du mouvement.

Une dernière remarque concernant la symétrie : V est changé en son opposé par parité⁷⁴ :

$$V' \equiv \Pi V \Pi^\dagger = -V . \quad (1.250)$$

Par ailleurs :

$$\Pi |n, l, m\rangle = (-1)^l |n, l, m\rangle . \quad (1.251)$$

L'élément de matrice $\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle$ est multiplié par $(-1)^{l+l'+1}$ par parité ; il est donc nul si l et l' sont de même parité :

$$\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle = 0 \quad \text{si } l \text{ et } l' \text{ de même parité} . \quad (1.252)$$

Examinons maintenant quantitativement l'effet du champ sur les premiers niveaux. En ce qui concerne le fondamental (non-dégénéré), $|1, 0, 0\rangle$, il n'y a pas de correction au premier ordre puisque $\langle 1, 0, 0 | V | 1, 0, 0 \rangle = 0$. La correction du second ordre est⁷⁵ :

$$\Delta E_{\text{fond}}^{(2)} = - \sum_{n=2}^{+\infty} \sum_{l,m} \frac{|\langle 1, 0, 0 | -e\mathcal{E}z | n, l, m \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_1^{(0)}} < 0 , \quad (1.253)$$

où les $E_n^{(0)}$ sont données par (1.246). Grâce à une astuce très ingénieuse, il est possible de sommer cette série ([5], p. 266) ; on trouve :

$$\varepsilon_{\text{fond } 2} = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 \quad \alpha = 18\pi\epsilon_0 a_0^3 . \quad (1.254)$$

L'écriture⁷⁶ $-\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2$ est choisie pour rappeler qu'il s'agit d'un effet de polarisabilité, la correction d'énergie quadratique en champ devant pouvoir s'écrire $-\int_0^{\mathcal{E}} d\mathcal{E}' \alpha \mathcal{E}'$, une fois admis que le moment induit est proportionnel au champ.

Considérons maintenant le premier groupe d'états excités $n = 2$, définissant un sous-espace dégénéré de dimension égale à 4 en l'absence du spin (qui ici ne joue aucun rôle) ; il convient donc de mettre en œuvre la technique de perturbation spécifique à ce cas. Notons que ce sous-espace est couplé au fondamental, puisque l'élément de matrice $\langle 1, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle$ est différent de zéro ; comme on le sait, la méthode de perturbation pour un niveau dégénéré néglige ce type de couplage (au plus bas ordre) et ne retient que la *projection* de l'opérateur V dans le sous-espace $n = 2$. Il faut donc calculer les éléments d'une matrice 4×4 ; en fait, compte tenu des considérations de symétrie ci-dessus, un seul élément de matrice est non-nul, c'est $\langle 2, 0, 0 | V | 2, 1, 0 \rangle$. Un calcul simple d'intégrale donne :

$$\langle 2, 0, 0 | V | 2, 1, 0 \rangle = 3e\mathcal{E}a_0 \equiv -v < 0 . \quad (1.255)$$

Il en résulte que les valeurs propres de l'opérateur projeté sont $\varepsilon_{21} = 0, \pm v$; les vecteurs propres s'en déduisent :

$$|+v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle) \quad |-v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|2, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle) . \quad (1.256)$$

Ces deux états correspondent à la levée de dégénérescence. Deux autres états restent dégénérés en gardant, à cet ordre, l'énergie $E_2^{(0)}$, ce sont les $|2, 1, \pm 1\rangle$.

En utilisant la notation spectroscopique, les vecteurs propres (1.256) s'écrivent :

$$|+v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S\rangle + |2P_0\rangle) \quad |-v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|2S\rangle + |2P_0\rangle) . \quad (1.257)$$

Ainsi, le champ électrique mélange deux états de symétrie différente vis-à-vis du moment cinétique orbital⁷⁷. Ceci a des conséquences importantes, en particulier pour la durée de vie de certains états excités (contamination

⁷⁴Le champ extérieur n'appartient pas au système quantique et se factorise de tous les éléments de matrice.

⁷⁵Ceci constitue le résultat élémentaire : on fait comme si le spectre ne contenait que des états liés. En toute rigueur, la sommation discrète doit être complétée par une intégrale sommant sur tous les états non-liés d'énergie positive.

⁷⁶La notation α est traditionnelle pour la polarisabilité. Ce n'est pas ici la constante de structure fine !

⁷⁷Un tel mélange s'appelle hybridation, terme que l'on retrouve également en Chimie à propos des orbitales atomiques ou moléculaires.

Stark), puisque les règles de sélection E1 sont précisément établies sur la base d'une symétrie "pure" vis-à-vis de \vec{L} .

Ainsi, l'état $|2S\rangle$ a une durée de vie extraordinairement longue, de l'ordre de la seconde⁷⁸, au contraire de l'état $|2P\rangle$ dont la durée de vie est de l'ordre de 10^{-9} s. La raie la plus "rouge" de la série de Lyman⁷⁹, appelée L_α , correspond précisément à la transition $|2P\rangle \rightarrow |2S\rangle$. Le calcul ci-dessus montre que le champ électrique, parce qu'il contamine l'état $2S$ par l'état $2P$, a un effet spectaculaire sur la durée de vie de l'état métastable : tout champ électrique, même petit, est donc capable de détruire le caractère métastable. Si l'atome est préparé dans l'état $2S$ et qu'un champ électrique est ajouté, volontairement ou non, la métastabilité est anéantie et l'atome peut rayonner presque normalement. Ce phénomène porte le nom de *quenching* de métastabilité.

Remarque

Le calcul qui vient d'être fait est tout à fait correct, dans le sens où il rend très bien compte, qualitativement et quantitativement, de l'effet Stark tel qu'il est observé. Il est utile de remarquer que cette adéquation fait fi d'une "irrégularité" commise depuis le début : la perturbation est ici singulière et l'hypothèse de l'existence d'une série de perturbation convergente – cruciale pour l'établissement des formules donnant les diverses corrections – est prise en défaut. On peut s'en convaincre sur des arguments purement physiques, esquissés ci-dessous.

Dès que l'atome est soumis à un champ électrique, si faible soit-il, il n'y a plus d'états liés au sens strict du terme. En effet, l'énergie potentielle totale de l'électron est V_{tot} :

$$V_{\text{tot}} = -\frac{e^2}{r} - e\mathcal{E}z . \quad (1.258)$$

En supposant le champ $\vec{\mathcal{E}}$ dirigé dans le sens des z positifs, et compte tenu du signe de la charge e , on a :

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} V_{\text{tot}} = +\infty \quad \lim_{z \rightarrow -\infty} V_{\text{tot}} = -\infty \quad (1.259)$$

avec toujours $\lim_{|z| \rightarrow 0} V_{\text{tot}} = -\infty$. Un potentiel ayant de tels comportements n'a pas d'états liés ; ceci traduit la possibilité pour l'électron de passer par effet-tunnel de n'importe quel état localisé à un état dissocié. Dit autrement, supposons l'électron préparé, en l'absence de champ, dans l'état fondamental d'énergie $E_1 \simeq -13.6$ eV. Cet état est stable, son énergie (négative) est inférieure à la valeur limite du potentiel Coulombien à l'infini, l'électron est piégé et reste lié. En revanche, dès que l'on branche le champ, le même électron voit des états de *continuum* accessible à énergie constante : sa probabilité de passage tunnel devient finie, quoique petite. Ceci est l'expression quantique d'un phénomène banal : un champ électrique peut ioniser un atome.

Bien sûr, toute la question est de savoir combien vaut cette probabilité d'ionisation. Plus le champ est faible, plus la barrière-tunnel est épaisse ; la probabilité de passage par effet-tunnel a une dépendance exponentielle par rapport à l'épaisseur⁸⁰ : pour des champs faibles, cette probabilité sera exponentiellement petite, donnant un temps moyen d'ionisation exponentiellement grand. Sans mettre des nombres plus ou moins précis dans le problème⁸¹, on se doute que le calcul ci-dessus est validé par le fait que des temps macroscopiques sont des temps "infinis" vis-à-vis des échelles de temps pertinentes lors d'une expérience de spectroscopie atomique menée dans les conditions ordinaires.

Effet Zeeman

À nouveau, on choisit l'axe Oz le long du champ magnétique statique, noté $\vec{\mathcal{B}}$. On conçoit qu'une description cohérente exige de prendre en compte tous les effets magnétiques simultanément et c'est pourquoi le Hamiltonien

⁷⁸Ceci tient au fait que, compte tenu de la symétrie orbitale des deux états initial et final, la transition $2S \rightarrow 1S$ se fait par un processus à deux photons dont la probabilité est très faible. Cette durée de vie justifie que l'on déclare l'état $2S$ métastable.

⁷⁹toute entière dans l'U.V.

⁸⁰d'où l'extraordinaire sensibilité du microscope à effet-tunnel.

⁸¹Si on tient absolument à mettre des nombres : avec un champ de 10^4 V/m, l'épaisseur L de la barrière à l'énergie $E_1 \simeq -13.6$ eV est à peu près égale à 3 mm, une longueur astronomique à l'échelle atomique. Si on admet une dépendance exponentielle de la probabilité, elle ne peut être que $e^{-L/(\text{une autre longueur du problème})}$; l'autre longueur ne peut être que a_0 , ce qui donne une probabilité de l'ordre de $e^{-6 \times 10^7}$, autant dire zéro !

d'ordre zéro H_0 doit ici contenir le couplage spin-orbite⁸². Ceci étant, H_0 s'écrit :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r} + \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} . \quad (1.260)$$

La fonction $\xi(r)$ apparaît dans (1.140). En présence du champ \vec{B} , et en négligeant le terme diamagnétique, ce Hamiltonien doit être complété par V :

$$H_{\text{Zeeman}} = -\frac{e}{2m} (L_z + g_e S_z) \mathcal{B} \quad (g_e = 2.0023 \dots \simeq 2) , \quad (1.261)$$

conformément à ce qui résulte de la limite faiblement relativiste de Pauli. Il ne fait aucun doute que si le champ est très faible, le couplage H_{Zeeman} est très petit devant le terme spin-orbite, même si ce dernier est lui-même très inférieur aux deux premiers termes de H_0 ; c'est cette situation que l'on va traiter et qui porte précisément le nom d'effet Zeeman⁸³.

Il est facile d'obtenir l'ordre de grandeur du champ magnétique pour lequel on bascule d'un régime à l'autre. Le rapport des deux termes satisfait (voir (1.142)) :

$$\frac{H_{\text{Zeeman}}}{V_{\text{magn}}} \sim \frac{\frac{|e|\hbar}{m}}{\alpha^2 |E_{n=1}|} \mathcal{B} \sim \alpha^{-2} \frac{|e|a_0^2}{\hbar} \mathcal{B} \sim 10^{-2} \mathcal{B}_{\text{tesla}} , \quad (1.262)$$

où l'expression intermédiaire vient de $|E_{n=1}| \sim \frac{e'^2}{a_0}$. Il est clair que l'effet Paschen - Back se manifeste seulement pour des champs très intenses.

Le choix de se cantonner à la description de l'effet Zeeman étant fait, les états propres à l'ordre zéro sont ceux de H_0 et se notent $|n, j, m_j, l, s\rangle$, communs à $(H_0, \vec{J}^2, J_z, \vec{L}^2, \vec{S}^2)$. Hors dégénérescence accidentelle, chaque niveau est donc dégénéré $2j + 1$ fois ($m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, +j$) et c'est à nouveau la théorie pour un niveau dégénéré qu'il faut appliquer : considérer exclusivement la matrice de H_{Zeeman} dans le sous-espace auquel on s'intéresse, oublier le reste et diagonaliser. Pour trouver la matrice de H_{Zeeman} dans ce sous-espace, deux méthodes peuvent être suivies :

- H_{Zeeman} s'exprime à l'aide de L_z et de S_z , donc sa matrice sur la base $\{|n, l, m_l, m_s\rangle\}$ se détermine facilement. Il reste ensuite à utiliser les relations entre cette base et la base $\{|n, j, m_j, l, s\rangle\}$ – qui impliquent les coefficients de Clebsch - Gordan – pour en déduire la matrice de H_{Zeeman} sur la base propre de H_0 .
- On peut aussi invoquer le théorème de Wigner - Eckart, d'après lequel, à l'intérieur du sous-espace $\{|n, j, m, l, s\rangle\}$, $\vec{L} + g_e \vec{S}$ est un opérateur vectoriel proportionnel à \vec{J} :

$$\vec{L} + g_e \vec{S} = \frac{\langle (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{J} \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \vec{J} \equiv g_{lsj} \vec{J} . \quad (1.263)$$

g_{lsj} désigne un nombre pur qui s'exprime à l'aide des nombres quantiques l, s et j . En prenant $g_e = 2$, le calcul donne précisément :

$$g_{lsj} = \frac{1}{2j(j+1)} [3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)] . \quad (1.264)$$

De (1.263) et (1.261), il résulte immédiatement que la matrice du H_{Zeeman} projeté est déjà diagonale. Les corrections au premier ordre pour l'énergie se lisent sur la diagonale et sont donc :

$$\varepsilon_{nj1} = -g_{lsj} \frac{eB}{2m} m_j \hbar \equiv -g_{lsj} m_j \mu \equiv g_{lsj} m_j \hbar \omega_L , \quad \omega_L = \frac{|e|\hbar}{2m} . \quad (1.265)$$

⁸²et tous les autres effets relativistes du même ordre afin d'avoir des résultats quantitatifs cohérents, comme expliqué plus haut. Par souci de simplicité formelle, ces derniers sont sous-entendus dans la suite.

⁸³L'autre cas où V_{magn} est petit devant le couplage avec \vec{B} donne lieu à l'effet dit Paschen - Back, qui correspond donc à un champ magnétique intense. Il est bien clair que l'on passe continûment d'un cas à l'autre en augmentant graduellement le champ extérieur.

Le champ magnétique lève complètement la dégénérescence et fait éclater chaque niveau atomique en $2j + 1$ niveaux équidistants, l'écart entre deux niveaux consécutifs étant proportionnel à l'intensité \mathcal{B} du champ appliqué. Pour l'atome d'hydrogène avec son unique électron de spin $\frac{1}{2}$, j est forcément demi-entier et chaque niveau engendre un nombre pair de sous-niveaux Zeeman.

Cette levée complète résulte du fait que le champ magnétique, au contraire du champ électrique, brise l'invariance par renversement du temps : deux états se distinguant par le signe de m_j ont des énergies opposées par rapport à l'énergie en champ nul⁸⁴.

1.7 Interaction avec un champ électromagnétique (description semi-classique)

On va calculer⁸⁵ au premier ordre les probabilités de transition induites dans un atome (à un seul électron, de masse μ) par un champ électromagnétique considéré comme extérieur⁸⁶ et représenté par une simple onde plane monochromatique polarisée. Le but ultime est de montrer, le plus simplement possible, l'existence de règles de sélection gouvernant les intensités des raies des spectres atomiques.

Pour une telle onde plane, le potentiel scalaire peut toujours être pris égal à zéro⁸⁷. Les deux champs sont :

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \mathcal{E} \vec{a} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) , \quad \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}, t) = \mathcal{B} \vec{b} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) , \quad (1.266)$$

\vec{a} et \vec{b} sont les polarisations des deux champs, $(\vec{b}, \vec{n} = \frac{\vec{k}}{k}, \vec{a})$ est un repère orthonormé direct (en particulier $\vec{k} \cdot \vec{a} = 0$) ; dans la suite, on suppose l'axe Ox choisi le long de \vec{b} , Oz selon \vec{a} et donc Oy le long du vecteur d'onde \vec{k} . Les modules des champs sont reliés par :

$$\mathcal{E} = \mathcal{B}c , \quad (1.267)$$

c désignant la vitesse de la lumière dans le vide. On vérifie facilement que le potentiel-vecteur :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{a} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) , \quad A_0 = \frac{\mathcal{E}}{\omega} = \frac{\mathcal{B}}{k} , \quad \mathcal{E} = \mathcal{B}c \quad (1.268)$$

restitue bien les deux champs (1.266) par les relations $\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ et $\vec{\mathcal{B}} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. Le Hamiltonien se forme comme d'habitude ; complété à la main par l'interaction entre le champ externe et le spin électronique – mais en négligeant les termes de structure fine, pour simplifier – il s'écrit :

$$H = \frac{1}{2\mu} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) - g_e \frac{e}{2\mu} \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{B}} . \quad (1.269)$$

$V(\vec{r})$ est le potentiel intra-atomique et $g_e \simeq 2$. En développant l'expression (1.269) et en négligeant le terme diamagnétique quadratique en \vec{A} , on trouve :

$$H = \left[\frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \right] - \left[\frac{e}{2\mu} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + g_e \frac{e}{2\mu} \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{B}} \right] \equiv H_0 + V(t) . \quad (1.270)$$

H_0 a pour vecteurs et énergies propres $|\psi_n\rangle$ et E_n . $V(t)$ est la somme de deux termes ; comme $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} \propto \vec{k} \cdot \vec{a} = 0$, $\vec{A} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{A}$ et on peut écrire :

$$V = V_1 + V_2 , \quad \text{avec : } V_1 = -\frac{e}{\mu} \vec{A} \cdot \vec{p} , \quad V_2 = -g_e \frac{e}{2\mu} \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{B}} . \quad (1.271)$$

⁸⁴Le renversement du temps $t \rightarrow -t$ change le signe de la vitesse, donc inverse le moment cinétique, d'où $m_j \rightarrow -m_j$. Comme il se doit, ceci revient (en l'absence de spin) à remplacer la fonction d'onde par sa complexe conjuguée.

⁸⁵Voir [8], complément A_{XIII}.

⁸⁶donc non-quantifié.

⁸⁷[8], Appendice III, 4-b- α .

Ces deux termes ne sont pas du même ordre de grandeur ; en effet :

$$\frac{\langle V_2 \rangle}{\langle V_1 \rangle} \sim \frac{\langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{B}}{\vec{A} \cdot \langle \vec{p} \rangle} \sim \frac{\hbar k A_0}{A_0 p} = \frac{\hbar k}{p} \sim k a_0 \quad (1.272)$$

où on a posé, en ordre de grandeur : $p \sim \hbar/a_0$. Dans le domaine optique ($\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$), $k a_0 \sim (1/1000) \times 0.5 \ll 1$. Une première approximation consiste donc à oublier purement et simplement le terme V_2 , au moins dans un premier temps.

V_1 peut d'ailleurs lui-même être simplifié. En effet, d'après (1.268), on a :

$$V_1 = -\frac{e}{\mu} A_0 \vec{p} \cdot \vec{a} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) . \quad (1.273)$$

Quand on calcule des éléments de matrice de V_1 avec des fonctions d'onde atomiques, l'intégrand ne prend de valeurs significatives que pour $\|\vec{r}\| \sim a_0$; dans ces conditions, le produit $k y$ venant du produit scalaire $\vec{k} \cdot \vec{r}$ est toujours très petit devant 1 sur le domaine pertinent d'intégration (là où la fonction d'onde est sensiblement non-nulle) et on peut remplacer V_1 par :

$$V_1 \simeq +\frac{e}{\mu} A_0 \vec{p} \cdot \vec{a} \sin \omega t \equiv V_{E1} . \quad (1.274)$$

Ceci constitue l'approximation dite dipolaire électrique⁸⁸ et revient notamment à négliger, dans le domaine optique, le déphasage spatial de l'onde sur l'espace atomique effectif.

Remarques

1. Il est instructif d'écrire les équations de Heisenberg en présence de V_{E1} ; on trouve :

$$\frac{d}{dt} \vec{r}_H = \frac{\vec{p}_H}{\mu} + \frac{e\mathcal{E}}{\mu\omega} \vec{a} \sin \omega t , \quad \frac{d}{dt} \vec{p}_H = -(\vec{\nabla} V)_H . \quad (1.275)$$

Ainsi, au mouvement intra-atomique se superpose une oscillation forcée le long du champ électrique appliqué.

2. La forme de l'interaction dipolaire électrique définie en (1.274) peut surprendre : on aurait plutôt attendu une expression du genre $V'_{E1} = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$ où \vec{d} est le moment dipolaire électrique. En fait, (1.274) résulte directement du choix de la jauge (1.268) (le potentiel scalaire étant par ailleurs pris égal à zéro). Un changement de jauge approprié permet d'arriver, au même niveau d'approximation, à l'expression V'_{E1} .

Afin de calculer les amplitudes de transition dans l'approximation E1, il faut connaître les éléments de matrice de $\vec{a} \cdot \vec{p} = p_z$ entre les états propres de H_0 :

$$\langle \psi_f | V_{E1} | \psi_i \rangle = +\frac{e\mathcal{E}}{\mu\omega} \langle \psi_f | \vec{a} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \sin \omega t \equiv +\frac{e\mathcal{E}}{\mu\omega} \langle \psi_f | p_z | \psi_i \rangle \sin \omega t . \quad (1.276)$$

Comme précédemment, $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ désignent les états extrêmes de la transition et sont supposés être propres de H_0 . En utilisant l'équation :

$$i\hbar \frac{\vec{p}}{\mu} = [\vec{r}, H_0] , \quad (1.277)$$

on obtient :

$$\langle \psi_f | V_{E1} | \psi_i \rangle = ie\mathcal{E} \frac{\omega_{fi}}{\omega} \sin \omega t \langle \psi_f | \vec{r} \cdot \vec{a} | \psi_i \rangle . \quad (1.278)$$

Finalement, les éléments de matrice de V_{E1} sont bien proportionnels à ceux du moment dipolaire électrique.

Pour que la transition $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_f\rangle$ puisse se produire dans l'approximation E1, il est donc nécessaire et suffisant⁸⁹ que $\langle \psi_f | \vec{r} \cdot \vec{a} | \psi_i \rangle$ soit différent de zéro. Pour un champ central, les états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ sont de la forme

⁸⁸approximation symbolisée par E1.

⁸⁹tant que l'on reste au premier ordre de la théorie des perturbations.

$R_{nl}Y_{lm}$; les harmoniques sphériques étant de parité déterminée et \vec{r} étant impair, une condition nécessaire est que $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ soient de parité *opposée*. Très précisément, on peut écrire les composantes de \vec{r} à l'aide de Y_{1m} :

$$z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} , \quad x \pm iy = \mp r \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_{1\pm 1} . \quad (1.279)$$

Il en résulte que l'intégrale angulaire de $\langle \psi_f | V_{E1} | \psi_i \rangle$ contient un facteur de la forme :

$$\int d\Omega Y_{l_f m_f}^* Y_{1 m} Y_{l_i m_i} \quad (m = 0, \pm 1) . \quad (1.280)$$

Une telle intégrale est nulle si $|l_i - l_f|$ n'est pas égal à 1 et si $-m_f + 1 + m_i$ n'est pas nul. Ceci permet d'énoncer les règles de sélection dipolaires électriques donnant les symétries des états extrêmes pouvant donner lieu à ces transitions :

$$\Delta l = \pm 1 , \quad \Delta m = 0, \pm 1 . \quad (1.281)$$

Pour une polarisation linéaire du champ électrique, il faut $\Delta m = 0$; $\Delta m = \pm 1$ vaut pour les champs polarisés circulairement dans un plan perpendiculaire à l'axe de quantification. Les relations (1.281) étant satisfaites, les intensités relatives des raies permises dans l'approximation E1 sont (essentiellement) fixées relativement par la valeur de l'intégrale radiale $\int r^2 dr R_{n_f l_f} r R_{n_i l_i}$.

Quand une transition est interdite dans l'approximation E1 parce que les règles (1.281) ne sont pas satisfaites, ceci ne signifie pas qu'elle est inobservable, mais seulement qu'elle est *a priori* de faible intensité. En pareil cas, il convient d'aller un cran plus loin dans les approximations ; par exemple – et si on décide de rester au 1^{er} ordre de la théorie des perturbations –, on peut introduire la première correction au déphasage spatial de l'onde en développant le sinus ; on trouve ainsi^{90, 91} :

$$V_1 \simeq V_{E1} - \frac{e\mathcal{B}}{\mu} (\vec{p} \cdot \vec{a}) (\vec{n} \cdot \vec{r}) \cos \omega t . \quad (1.282)$$

L'apparition du module du champ magnétique montre que la cohérence du calcul exige d'introduire simultanément le couplage direct entre le spin et ce champ, donnant lieu au terme V_2 ; en effet, d'après (1.282), l'écart à V_{E1} est d'ordre $\frac{e\mathcal{B}}{\mu} pr \sim \frac{e\mathcal{B}}{\mu} \hbar$, alors que $V_2 \sim \frac{e}{\mu} \hbar \mathcal{B}$. Toujours pour la cohérence, il faut développer V_2 au premier ordre en $\vec{k} \cdot \vec{r}$. Quelques manipulations simples sur le terme correctif dans (1.282) font notamment apparaître le moment cinétique orbital \vec{L} . Finalement, après regroupement de tous les termes, l'opérateur $V(t)$ complet (1.271) apparaît sous la forme approchée :

$$V(t) \simeq V_{E1} - \frac{e}{2\mu} (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{\mathcal{B}} \cos \omega t - \frac{e}{2\mu\omega} [(\vec{k} \cdot \vec{r})(\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p}) + (\vec{k} \cdot \vec{p})(\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r})] \cos \omega t \equiv V_{E1} + V_{M1} + V_{E2} , \quad (1.283)$$

où $\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{\mathcal{B}}$ représentent ici simplement $\vec{\mathcal{E}}(\vec{0}, t)$ et $\vec{\mathcal{B}}(\vec{0}, t)$. Le terme contenant les moments cinétiques est appelé dipolaire magnétique⁹², puisqu'il représente le couplage direct entre le champ magnétique et le moment (dipolaire) magnétique total de l'atome. Le deuxième terme, V_{E2} , implique des éléments de matrice de combinaisons quadratiques des coordonnées⁹³ et est appelé pour cette raison couplage quadrupolaire électrique, symboliquement E2.

Il est maintenant possible d'énoncer de nouvelles règles de sélection. En ce qui concerne les transitions M1, pour qu'elles soient possibles, il faut d'abord $\Delta l = 0$ puisque $(\vec{L} + g_e \vec{S})$ ne saurait changer le nombre quantique l . Il faut en outre $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ou $\Delta m_s = 0, \pm 1$.

Pour les transitions E2, il faut bien sûr $\Delta m_s = 0$. En considérant l'intégrale angulaire $\langle Y_{l_f m_f} | Y_{2m} | Y_{l_i m_i} \rangle$, des arguments analogues à ceux utilisés plus haut pour les transitions E1 montrent que les transitions E2 ne sont pas interdites si :

$$\Delta l = 0, \pm 2 , \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 . \quad (1.284)$$

⁹⁰ Au passage, on utilise la relation $kA_0 = \mathcal{B}$.

⁹¹ \vec{n} désigne un vecteur unitaire le long de \vec{k} .

⁹² Pour dipolaire magnétique, l'acronyme consacré est M1.

⁹³ On s'en convainc en utilisant (1.277).

Ces considérations se généralisent à un ordre multipolaire arbitraire. D'un autre côté, il faut se souvenir que l'analyse théorique des raies atomiques contient deux approximations emboîtées : d'une part le développement multipolaire amorcé ci-dessus, d'autre part les ordres successifs de la théorie des perturbations. Dans toute situation précise, il convient de comparer entre elles les différentes contributions provenant de ces deux types de développements afin de conduire un calcul cohérent, et en relation avec la précision expérimentale.

1.8 États de diffusion

Le potentiel Coulombien conduit également à des états propres d'énergie positive E , représentant la diffusion d'un électron non-lié par un centre chargé positivement en l'absence de tout écrantage⁹⁴. Il s'agit de ce que l'on appelle académiquement la diffusion Rutherford, étant entendu que, en pratique, au moins en phase dense, il n'est pas correct de conserver le potentiel Coulombien nu pour décrire la diffusion aux petits angles, laquelle correspond aux grandes valeurs du paramètre d'impact⁹⁵. La longue portée du potentiel Coulombien exige d'ailleurs un traitement spécifique, alors que la diffusion par un potentiel central décroissant plus vite que $\frac{1}{r}$ peut être formalisée sans référence explicite aux détails définissant ce dernier. Dans ce dernier cas, il est possible de deviner la forme des solutions à très grande distance sur la base de quelques arguments physiques simples.

Dans la situation la plus simple, on considère la diffusion d'un projectile par un centre diffuseur infiniment massif, que l'on peut dès lors remplacer par son champ de forces, donnant lieu à l'énergie potentielle $V(\vec{r})$ pour le projectile. Ceci étant, il faut résoudre l'équation aux valeurs propres pour un certain Hamiltonien H :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) . \quad (1.285)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique d'un projectile unique, de masse m , $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle de ce projectile dans le champ d'un diffuseur de la cible. L'un des enjeux de la théorie des collisions est l'obtention de la section efficace différentielle de diffusion, $\sigma_d(\theta, \phi)$. Cette quantité est définie comme suit ; soit dn le nombre de projectiles diffusés par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ déterminé par les angles θ (déviation) et ϕ (azimut) et soit j_i le courant incident (nombre de projectiles traversant l'unité de section droite du faisceau par unité de temps). Par définition, on a :

$$dn = j_i \sigma_d(\theta, \phi) d\Omega . \quad (1.286)$$

σ_d est homogène à une surface. La section efficace totale de collision s'obtient par intégration sur les angles :

$$\sigma = \int d\Omega \sigma_d(\theta, \phi) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \sigma_d(\theta, \phi) . \quad (1.287)$$

1.8.1 Nature des états de diffusion

Les états stationnaires de diffusion se construisent à partir des états propres ψ du Hamiltonien (1.285) :

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) . \quad (1.288)$$

En posant :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (k \in \mathbb{R}) , \quad V = \frac{\hbar^2}{2m} U , \quad (1.289)$$

on obtient :

$$[\Delta + k^2 - U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0 . \quad (1.290)$$

⁹⁴En pratique, il faut tenir compte du recul de la cible et donc relier précisément la section efficace dans le repère du laboratoire et la section efficace dans le repère du centre de masse ; à ce sujet, voir [5] p.113.

⁹⁵On sait bien d'ailleurs que la section efficace différentielle de Rutherford se comporte comme $1/\sin^4 \frac{\theta}{2}$ près de $\theta = 0$ et n'est donc pas intégrable. Cette difficulté est précisément réglée par l'introduction d'un écrantage, représentant le "blindage" de la charge nucléaire par les électrons situés près du noyau.

On sait résoudre exactement cette équation pour quelques potentiels remarquables, les fonctions propres différant bien évidemment d'un potentiel à l'autre. Ces différences sont de peu d'intérêt, puisque le compteur se trouve toujours, en pratique, à une distance gigantesque comparée à l'échelle caractéristique de variation de l'interaction due à la cible et décrite par $V(\vec{r})$. En d'autres termes, ce qui importe ce sont les propriétés *asymptotiques* ("à l'infini") des solutions propres $\psi(\vec{r})$, dont on peut deviner la forme générale sur la base de considérations physiques simples.

Remarquons d'abord que le problème physique contient maintenant une direction privilégiée, définie par la localisation de la source de particules – supposée ponctuelle – et celle de la cible. Cette direction définit l'axe Oz dans la suite ; afin de fixer les idées, la source est placée en $z = -\infty$, la cible étant à l'origine (voir fig. 1.3).

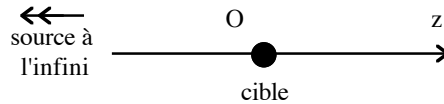


Figure 1.3: Géométrie utilisée dans le texte. La source est située à l'infini en $z = -\infty$.

Bien évidemment, s'agissant de trouver les états propres, il n'y a nulle part de dépendance en temps (celle-ci apparaît quand on introduit des paquets d'ondes construits avec les états stationnaires déduits des ψ et représentant une particule émise par la source à un instant très ancien). Ceci étant précisé, on peut affirmer que, pour $z \rightarrow -\infty$, le terme dominant est e^{ikz} ($k > 0$) puisque, la source étant infiniment éloignée, les particules sont libres ($V = C^{\text{ste}}$ à l'infini). Un terme analogue est aussi présent en $z = +\infty$, représentant les particules transmises sans modification (diffusion vers l'avant). Par ailleurs, à grande distance, il doit aussi exister une onde sphérique du genre $\frac{1}{r} e^{ikr}$, représentant l'onde diffusée : c'est elle qui porte la signature du potentiel, et elle satisfait l'équation :

$$(\Delta + k^2) \frac{1}{r} e^{ikr} = 0 \quad (r \rightarrow +\infty), \quad (1.291)$$

qui est l'équation aux valeurs propres loin de la zone d'action du potentiel V .

Ces considérations incitent à poser que la forme asymptotique de $\psi(\vec{r})$ est une combinaison linéaire des deux termes ci-dessus. Dans la géométrie précisée, on pose ainsi (délaissant la question de la normalisation) :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \sim C \left(e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad (1.292)$$

où le coefficient f_k (homogène à une longueur) dépend des angles en général et constitue l'image de la cible. f_k s'appelle amplitude de diffusion ; l'indice k rappelle que c'est une fonction du vecteur d'onde, donc de l'énergie. C est une constante de normalisation, qui sera calée sur le courant émis par la source. Il est essentiel de se souvenir que l'expression de $\psi_{\vec{k}}$ prend en compte la position de la source dans l'espace.

En pratique, l'onde plane e^{ikz} n'est pas infiniment étendue dans la direction transverse, le faisceau incident ayant une ouverture finie, que l'on retrouve peu ou prou dans l'onde transmise. En pratique, pour ne pas être "aveuglé", on place le détecteur en-dehors de la direction d'incidence de sorte que, dans la région où se trouve ce dernier, il n'y a pas d'interférences possibles entre onde transmise et onde diffusée. Les interférences ne se produisent que dans la région avant et elles sont d'ailleurs forcément destructives puisque, au total, le nombre de particules est conservé et qu'une partie de ces dernières est diffusées à θ non-nul.

Il existe une relation très simple entre l'amplitude f_k et la section efficace différentielle σ_d . En effet, si on se place en $z = -\infty$, seule subsiste l'onde incidente ($\frac{1}{r} = 0$) et le courant associé⁹⁶ à e^{ikz} est $\frac{\hbar k}{m}$. En réalité, en cet endroit, l'onde plane est $C e^{ikz}$ où C est une constante. Le courant incident, parallèle à Oz , a donc pour module :

$$j_i = |C|^2 \frac{\hbar k}{m}. \quad (1.294)$$

⁹⁶Le courant est généralement donné par :

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) = \frac{\hbar}{m} \Im (\psi^* \vec{\nabla} \psi). \quad (1.293)$$

La constante C s'obtient en connaissant le taux d'émission de la source.

Le courant diffusé, hors la région avant, se calcule uniquement avec la partie onde diffusée (puisque dans cette région, il n'y a pas d'onde transmise). Les composantes du gradient sont :

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) . \quad (1.295)$$

Pour l'onde sphérique $C f_k(\theta, \phi) r^{-1} e^{i k r}$, on trouve le courant diffusé suivant :

$$\vec{j}_d = |C|^2 \left(\frac{\hbar k}{m r^2} |f_k|^2, \frac{\hbar}{m r^3} \Im \left(f_k^* \frac{\partial f_k}{\partial \theta} \right), \frac{\hbar}{m r^3 \sin \theta} \Im \left(f_k^* \frac{\partial f_k}{\partial \phi} \right) \right) . \quad (1.296)$$

Dans la zone d'observation, seule subsiste en pratique la composante radiale, les deux autres étant beaucoup plus petites du fait de leur dépendance en r^{-3} . On a donc :

$$\vec{j}_d \simeq \vec{j}_{\text{radial}} = |C|^2 \frac{\hbar k}{m r^2} |f_k|^2 \frac{\vec{r}}{r} . \quad (1.297)$$

Le nombre de particules par unité de temps, dn , qui frappent le détecteur orienté suivant la direction (θ, ϕ) , est $j_d dS$, où $dS = r^2 d\Omega$ est l'ouverture du détecteur⁹⁷. Il en résulte, compte tenu de (1.294) :

$$dn = j_d r^2 d\Omega = |C|^2 \frac{\hbar k}{m r^2} |f_k|^2 r^2 d\Omega \equiv j_i |f_k|^2 d\Omega , \quad (1.298)$$

d'où, en se référant à (1.286), la relation simple entre amplitude de diffusion et section efficace différentielle :

$$\sigma_d(\theta, \phi) = |f_k(\theta, \phi)|^2 . \quad (1.299)$$

Ainsi, le module carré de l'amplitude de l'onde sphérique diffusée n'est rien d'autre que la section efficace cherchée. L'enjeu est donc de trouver f_k .

1.8.2 Méthode des déphasages

Cette méthode est construite par comparaison systématique entre la diffusion par un potentiel $V(r)$, supposé à symétrie sphérique⁹⁸, et la résolution du problème de la particule libre dans \mathbb{R}^3 en coordonnées sphériques ; ce dernier est un cas particulier de champ central. Sa résolution permet d'établir une relation importante :

$$e^{i k z} = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) , \quad (1.300)$$

et comme :

$$P_l(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l0}(\theta) , \quad (1.301)$$

on a aussi :

$$e^{i k z} = \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_{l0}(\theta) , \quad (1.302)$$

où j_l une fonction de Bessel sphérique⁹⁹. Cette relation n'exprime rien d'autre que la décomposition de $e^{i k z}$ – qui, pour $k > 0$, représente une onde plane se propageant le long de Oz –, vecteur propre commun à \vec{p} et $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, sur la base de vecteurs propres de (H_0, \vec{L}^2, L_z) . Ces derniers sont de la forme :

$$\psi_{k l m}^{(0)}(\vec{r}) = C_k j_l(kr) Y_{l m}(\theta, \phi) , \quad (1.304)$$

⁹⁷puisque $d\Omega$ est par définition la surface de sphère de rayon unité délimitée par le petit cône d'axe (θ, ϕ) .

⁹⁸Dès lors, l'amplitude f_k , et donc aussi la section efficace, ne dépend pas de l'angle azimutal ϕ .

⁹⁹Les j_l sont plus précisément les fonctions de Bessel sphériques de première espèce, et sont reliées aux fonctions de Bessel ordinaires J_ν selon :

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) . \quad (1.303)$$

où C_k est une constante de normalisation¹⁰⁰ et Y_{lm} une harmonique sphérique. k est le label quantique représentant l'énergie :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} . \quad (1.306)$$

Les $j_l(kr)$ introduisent la dépendance en E par l'intermédiaire du vecteur d'onde k (voir (1.289)).

On sait donc tout des états $\psi_{klm}^{(0)}$, appelés ondes sphériques libres, et aussi ondes partielles dans le contexte de la théorie des collisions. En particulier, on connaît le développement asymptotique de j_l :

$$j_l(kr) \simeq \frac{1}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) \quad (r \gg k^{-1}) , \quad (1.307)$$

ce qui permet, toujours dans le cas libre, d'écrire :

$$e^{ikz} \simeq \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) Y_{l0}(\theta) \quad (kz \gg 1) , \quad (1.308)$$

pour une onde plane issue de $z = -\infty$ ($k > 0$). En définitive, l'expression (1.308) est la forme asymptotique (exacte) de la solution libre satisfaisant les conditions aux limites relatives à une source située à l'infini du côté $z < 0$.

Introduisons maintenant le potentiel diffuseur. L'idée de la méthode des déphasages consiste à envisager les changements minimaux dans le développement asymptotique exact du cas libre : le plus simple est d'ajouter un déphasage. Autrement dit, on pose *a priori* que l'effet du potentiel se réduit à donner un déphasage spécifique à chaque onde partielle de la particule libre. D'où l'écriture :

$$\psi_k(\vec{r}) \simeq C' \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right) Y_{l0}(\theta) . \quad (1.309)$$

Bien évidemment, il ne s'agit pour l'instant que d'un *ansatz* ; s'il est correct, on doit retrouver¹⁰¹ le comportement asymptotique deviné pour ψ_k , (1.292). Les déphasages δ_l sont la signature du potentiel $V(r)$ quand l'onde diffusée est analysée à l'infini ; ils dépendent de l'énergie *via* le vecteur d'onde k .

Il reste maintenant à vérifier que l'idée ayant conduit au développement (1.309) est correcte – ce que confirme un calcul explicite ([8], VIII-4-a- β). On a :

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right) Y_{l0}(\theta) = \\ e^{-i\delta_l} \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \frac{e^{ikr} e^{-il\pi/2} e^{2i\delta_l} - e^{-ikr} e^{+il\pi/2}}{2ikr} Y_{l0}(\theta) . \end{aligned} \quad (1.310)$$

En utilisant :

$$e^{2i\delta_l} = 1 + 2i e^{i\delta_l} \sin \delta_l , \quad (1.311)$$

le numérateur dans (1.310) est :

$$e^{ikr} e^{-il\pi/2} (1 + 2i e^{i\delta_l} \sin \delta_l) - e^{-ikr} e^{+il\pi/2} , \quad (1.312)$$

d'où :

$$\psi_k(\vec{r}) \simeq C' e^{-i\delta_l} \sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \left[\frac{e^{-il\pi/2} e^{i\delta_l}}{kr} \sin \delta_l e^{ikr} + \frac{e^{i(kr-l\pi/2)} - e^{-i(kr-l\pi/2)}}{2ikr} \right] Y_{l0}(\theta) . \quad (1.313)$$

¹⁰⁰ Avec $C_k = \sqrt{2k^2/\pi}$, on a :

$$\langle \psi_{klm}^{(0)} | \psi_{k'l'm'}^{(0)} \rangle = \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} . \quad (1.305)$$

¹⁰¹ Dans tous les cas, on a bien une onde plane issue de $z = -\infty$.

Le deuxième terme du crochet donne, d'après (1.308), l'expression asymptotique de l'onde plane e^{ikz} ; d'où :

$$\psi_k(\vec{r}) \simeq C' e^{-i\delta_l} \left[\sum_{l=0}^{+\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{-il\pi/2} \frac{e^{ikr}}{kr} e^{i\delta_l} \sin \delta_l + e^{ikz} \right] Y_{l0}(\theta) . \quad (1.314)$$

Ceci est bien du type (1.292) (avec $C = C' e^{-i\delta_l}$), ce qui valide l'idée première et, surtout, fournit l'expression de l'amplitude f_k en fonction des déphasages – donc aussi, par (1.299), la section efficace en fonction des δ_l :

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{+\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l Y_{l0}(\theta) . \quad (1.315)$$

Par intégration sur les angles, on en déduit la section efficace totale σ ; compte tenu de l'orthonormalisation des Y_{lm} , il vient :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) . \quad (1.316)$$

En pratique, un tel développement n'est vraiment utile que pour les potentiels donnant un petit nombre de déphasages sensiblement différents de zéro¹⁰². Les δ_l peuvent en principe se calculer, si le potentiel $V(r)$ est connu, en résolvant l'équation aux valeurs propres correspondante pour chaque valeur de l . Il se trouve que le nombre de déphasages pertinents peut être relié à la portée spatiale du potentiel ; en effet, revenant au cas libre ($V \equiv 0$), et donc aux états propres contenant $j_l(kr)$, il suffit de considérer le comportement de ces fonctions près de l'origine. On sait que :

$$j_l(kr) \simeq \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!} \quad (kr \ll 1) . \quad (1.317)$$

Donc, plus l est grand, plus la fonction j_l est "écrasée" dans le voisinage de l'origine ; un calcul précis montre que j_l décolle pour $kr \sim l$, ce qui permet de définir une longueur typique $r_0 = l/k$. Il en résulte qu'un potentiel de portée ξ petite par rapport à r_0 , donc tel que $k\xi \ll 1$, ne donnera qu'un déphasage sensiblement non-nul, δ_0 . Plus généralement, les δ_l significatifs auront un indice l satisfaisant :

$$l \leq k\xi . \quad (1.318)$$

Sans surprise, le nombre de déphasages pertinents augmente avec l'énergie.

Terminons par un exemple simple, mais qui contient un résultat un peu inattendu quand on le confronte avec le cas classique : la diffusion par un puits infini sphérique. Dans ce cas :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > \xi \\ +\infty & \text{si } r < \xi \end{cases} . \quad (1.319)$$

D'après ce qui précède, seuls les déphasages satisfaisant (1.318) sont pertinents. En choisissant une énergie suffisamment faible (donc k petit), on peut se placer dans les conditions où seule l'onde s ($l = 0$) compte. Il reste alors, suivant (1.315) :

$$f_k(\theta) = \frac{\sqrt{4\pi}}{k} e^{i\delta_0} \sin \delta_0 Y_{00} = \frac{1}{k} e^{i\delta_0(k)} \sin \delta_0(k) . \quad (1.320)$$

f_k est indépendant de l'angle de diffusion (une conséquence du fait que seule l'onde sphérique importe vraiment) et la section efficace totale est donc :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k) . \quad (1.321)$$

Il reste à trouver $\delta_0(k)$, ce que l'on peut faire en résolvant l'équation radiale avec $l = 0$. En introduisant comme d'habitude la fonction $u(r) = rR(r)$, il faut résoudre :

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (\forall r > \xi) , \quad (1.322)$$

¹⁰²sauf bien sûr si, par bonne fortune, on sait resommer la série.

puisque $u(r)$ satisfait une équation aux valeurs propres à une dimension (réduite à \mathbb{R}_+) avec le potentiel effectif $V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = 0$ si $l = 0$ et $r > \xi$). En outre, par la continuité de la fonction d'onde – identiquement nulle pour $r < 0^-$, on doit avoir :

$$u(r = \xi) = 0 . \quad (1.323)$$

La solution est donc :

$$u(r) = \begin{cases} A \sin[k(r - \xi)] & \text{si } r > \xi \\ 0 & \text{si } r < \xi \end{cases} . \quad (1.324)$$

Par ailleurs, le déphasage est défini par le comportement asymptotique de la fonction radiale $R(r)$ (voir (1.309)) :

$$R(r) \simeq \sqrt{4\pi} \frac{C'}{kr} \sin(kr + \delta_0) \iff u(r) \simeq C'' \sin(kr + \delta_0) \quad (r \rightarrow +\infty) . \quad (1.325)$$

Par comparaison avec (1.324), il vient $\delta_0 = -k\xi$ et donc, suivant (1.316) :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 k\xi . \quad (1.326)$$

Comme on a supposé $k\xi \ll 1$, le résultat significatif est :

$$\sigma \simeq 4\pi \xi^2 . \quad (1.327)$$

Ce résultat, valide notamment à très basse énergie, montre que dans une telle limite la section efficace est indépendante de l'énergie. L'expression (1.327) n'est rien d'autre que la section efficace totale classique ($\hbar = 0$) d'une sphère dure de rayon ξ . . . à un facteur 4 près ! ($\sigma_{\hbar=0} = \pi \xi^2$). On peut voir dans cette différence un effet quantique irréductible lié à la variation brutale du potentiel sur une échelle de longueur toujours plus petite que toute autre longueur¹⁰³, puisque V a un saut (variation sur une longueur nulle). Par ailleurs, on sait du cas unidimensionnel qu'il existe, à basse énergie, des résonances de diffusion, liées au fait que la particule, se déplaçant lentement, a bien le temps de sonder le potentiel. Ces résonances existent aussi dans \mathbb{R}^3 et sont visibles dès l'onde p.

À l'inverse, à haute énergie, les longueurs d'onde deviennent très petites et un grand nombre de déphasages sont importants ; dans ce cas, on trouve ([8], C_{VIII}, eq. (22)) :

$$\sigma \simeq 2\pi \xi^2 . \quad (1.328)$$

À nouveau, les effets quantiques subsistent, bien que l'on soit dans la limite des faibles longueurs d'onde où l'on s'attend à retrouver la mécanique "géométrique". Ceci est à nouveau lié à l'existence d'une discontinuité du potentiel. Dans tous les cas, on a :

$$\sigma > \sigma_{\hbar=0} , \quad (1.329)$$

un résultat que l'on peut interpréter comme une conséquence de la dualité onde-corpuscule : une particule est inévitablement délocalisée et sonde l'espace sur une région plus vaste au sens classique que celle occupée par les obstacles qu'elle rencontre – ces derniers étant traités classiquement¹⁰⁴.

1.8.3 Le cas du potentiel Coulombien

S'agissant du potentiel Coulombien, la résolution de l'équation aux valeurs propres (1.57) pour $E > 0$ démarre exactement comme pour les états liés. En conservant les mêmes définitions que précédemment, notamment en gardant :

$$k = \hbar^{-1} \sqrt{-2\mu E} \equiv i \hbar^{-1} \sqrt{2\mu E} \equiv i \kappa , \quad (1.330)$$

une différence essentielle apparaît : maintenant, k est imaginaire pur, tout comme le paramètre λ défini en (1.65). Ceci étant, la récurrence (1.67) reste vraie et fournit des coefficients complexes, mais il n'y a plus aucun moyen de l'arrêter (puisque λ est imaginaire pur) – ce qui n'est plus nécessaire d'ailleurs : en effet, les solutions ne divergent plus à l'infini, puisque qu'elles contiennent le facteur oscillant $e^{\pm i \kappa r}$. La conséquence immédiate

¹⁰³comme par exemple la longueur d'onde de de Broglie $\hbar/\sqrt{2mE} = k^{-1}$.

¹⁰⁴faute de quoi, leur position ne saurait être parfaitement définie.

est que l'énergie E n'est plus quantifiée et peut prendre toute valeur de 0 à $+\infty$. Au total, le spectre de l'atome d'hydrogène est bien composé de deux parties : une partie discrète obtenue plus haut, associée aux états liés, et une partie continue couvrant \mathbb{R}_+ associée aux états propres non-liés.

Les fonctions propres s'expriment maintenant à l'aide de séries que l'on identifie avec une fonction spéciale connue (la fonction hypergéométrique), ce qui permet d'obtenir notamment leur comportement asymptotique et de mettre en évidence la particularité du potentiel Coulombien (sa longue portée). En effet, l'analyse asymptotique révèle l'existence de termes du genre :

$$\frac{1}{r} e^{\pm i [\kappa r - (\ln \kappa r) / (\kappa a_0)]} . \quad (1.331)$$

La comparaison avec (1.292) permet de constater que l'onde diffusée contient, même à grande distance, un déphasage dépendant (faiblement) de la distance. Ainsi, en raison de la portée infinie du champ Coulombien, l'onde diffusée ne coïncide pas avec une onde sphérique à déphasage constant.

Remarque

Sans rentrer dans la jungle des fonctions spéciales, il est facile de mettre en évidence le déphasage logarithmique apparaissant dans (1.331). L'équation aux valeurs propres est :

$$[\Delta + \kappa^2 - \mathcal{U}(r)] u(r) = 0 , \quad (1.332)$$

où :

$$\mathcal{U}(r) = -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu e'^2}{\hbar^2 r} \equiv -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{a_0 r} . \quad (1.333)$$

On pose :

$$u(r) = F(r) e^{i\kappa r} , \quad (1.334)$$

et on suppose que $F(r)$ a un comportement en loi-puissance à l'infini :

$$F(r) \simeq \frac{1}{r^\lambda} \quad (r \rightarrow +\infty) , \quad (1.335)$$

où λ est à déterminer. Reportant dans (1.332) et ne retenant que les termes dominants, on trouve :

$$\lambda = \frac{i}{\kappa a_0} , \quad (1.336)$$

d'où $F(r) \sim r^{-i/(\kappa a_0)} = e^{-[i/(\kappa a_0)] \ln(\kappa r)}$. Le déphasage de l'onde dépend de r et c'est pourquoi les déphasage δ_l de la théorie des collisions usuelle perdent ici une grande partie de leur intérêt. Pour terminer, signalons que l'existence d'une direction privilégiée rend naturel l'usage des coordonnées paraboliques, ce qui permet d'obtenir assez simplement l'amplitude de diffusion Coulombienne (voir [7], ch. 11) :

$$A_C(\theta) = \frac{1}{2\kappa^2 a_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}} , \quad (1.337)$$

dont le module au carré fournit la section efficace de Rutherford :

$$\sigma_{dC}(\theta) = \left(\frac{e'^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} . \quad (1.338)$$

Comme on s'en doute, la divergence aux petits angles¹⁰⁵ (particule passant loin du noyau) peut être soignée en invoquant un phénomène d'écrantage toujours présent dans la réalité.

¹⁰⁵La divergence en $\sim \theta^{-4}$ a pour conséquence que la section efficace intégrée est infinie.

Bibliographie

- [1] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome 1 (Dunod, Paris 1965)
- [2] H. V. McIntosh, *Amer. J. Phys.*, **27**, 620, 1959
- [3] M. Bander et C. Itzykson, *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 330, 1966
- [4] L. Landau et I. Lifchitz, *Mécanique Quantique* (Mir, Moscou, 1967)
- [5] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw - Hill, New York, 1968)
- [6] Cl. Cohen-Tannoudji, *Cours du Collège de France, 1973-1974*
- [7] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970)
- [8] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973)
- [9] A. Sokal et J. Bricmont, *Impostures intellectuelles* (Odile Jacob, Paris, 1997)
- [10] *Encyclopedia Universalis*, **16**, 300 (1992).
- [11] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome 2 (Dunod, Paris 1965)
- [12] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, 1965)