



**Dr. François A. Reuse**

# **INTRODUCTION A L'ELECTRODYNAMIQUE ET A L'OPTIQUE QUANTIQUES**

1<sup>ière</sup> Partie

Cours : Electrodynamique et optique quantiques

Physicien(ne)s 4<sup>ième</sup> année EPFL et UNIL

Lausanne, Octobre 1997



**Dr. François A. Reuse**

# **INTRODUCTION A L'ELECTRODYNAMIQUE ET A L'OPTIQUE QUANTIQUES**

1<sup>ière</sup> Partie

Cours : Electrodynamique et optique quantiques

Physicien(ne)s 4<sup>ième</sup> année EPFL et UNIL

Lausanne, Octobre 1997

*"Quand tous les calculs compliqués s'avèrent faux, quand les philosophes eux-mêmes n'ont plus rien à nous dire, il est excusable de se tourner vers le babillage fortuit des oiseaux, ou vers le lointain contrepois des astres"*

***Extrait de Mémoires d'Hadrien  
Marguerite Yourcenar***

## TABLE DES MATIERES

### 1ère partie : Electrons et atomes

#### Chapitre 1 : Spin 1/2. Electron non-relativiste.

- 1.1 L'expérience de Stern-Gerlach.
- 1.2 Théorie quantique du spin 1/2.
- 1.3 L'électron quantique non-relativiste.
- 1.4 Rotations infinitésimales. Moment orbital, moment cinétique et spin de l'électron.

#### Chapitre 2 : Théorie de Dirac de l'électron relativiste.

- 2.1 Considérations relatives à l'équation de Klein-Gordon.
- 2.2 L'équation de Dirac pour l'électron libre.
- 2.3 Covariance relativiste et forme manifestement covariante de l'équation de Dirac libre.
- 2.4 Observables du moment cinétique et de l'hélicité.
- 2.5 Solutions de l'équation de Dirac libre. L'électron relativiste libre.
- 2.6 Interprétation des solutions à énergie négative. L'anti-électron ou "positron".
- 2.7 L'équation de Dirac pour l'électron en présence d'un champ électromagnétique extérieur. L'atome d'hydrogène.
- 2.8 La transformation de Foldy-Wouthuysen. Limite non-relativiste de l'équation de Dirac pour l'électron en présence d'un champ électromagnétique extérieur.

#### Chapitre 3 : Systèmes à N électrons. Atomes, molécules et cristaux.

- 3.1 Description quantique des systèmes à N électrons (non relativistes).
- 3.2 Atome "coulombien" à N électrons. Invariance par rotation et par réflexion d'espace.
- 3.3 Hamiltonien de l'atome "coulombien" en présence d'un champ électromagnétique extérieur. Effet Zeeman.
- 3.4 Atome dans (approximation du champ central) Configurations électroniques.
- 3.5 Influence de l'interaction coulombienne résiduelle et du couplage spin-orbite sur les niveaux d'énergie de l'atome.
- 3.6 Molécule coulombienne à N électrons. Groupe de symétrie moléculaire.
- 3.7 Approximation adiabatique. Théorie classique des vibrations et des rotations moléculaires.
- 3.8 Théorie quantique des vibrations et des rotations moléculaires dans le cadre de l'approximation adiabatique harmonique.
- 3.9 Structure électronique du cristal dans l'approximation du champ self-consistant. Electrons de Bloch.
- 3.10 Vibrations du cristal dans l'approximation adiabatique harmonique. Phonons.

## 2ième partie : Champ électromagnétique quantique et photons

### Chapitre 4 : Théorie quantique et rayonnement électromagnétique.

- 4.1 Rappel : Equations de Maxwell. Densités d'énergie et d'impulsion du champ électromagnétique. Conditions de jauge.
- 4.2 Formulation hamiltonienne de la théorie classique du rayonnement électromagnétique libre.
- 4.3 Formulation hamiltonienne de la théorie classique du rayonnement électromagnétique avec sources.
- 4.4 Rappel : Oscillateur harmonique quantique.
- 4.5 Théorie quantique du rayonnement électromagnétique : relations de commutation fondamentales et espace d'Hilbert des états du champ.
- 4.6 Opérateurs de champ. Relations de commutation des opérateurs de champ. Equations de champ.
- 4.7 Base "nombre d'occupation des modes". Etat du vide. Observables d'énergie totale et d'impulsion totale
- 4.8 Le photon : états à 1 photon, à 2 photons, etc. Espace de Fock.
- 4.9 Photons polarisés linéairement et circulairement. Hélicité et moment cinétique intrinsèque du photon.
- 4.10 Evolution du champ électromagnétique quantique en présence de courants extérieurs classiques.
- 4.11 Théorie quantique du champ électromagnétique en interaction avec un moment dipolaire magnétique.

### Chapitre 5 : Etats cohérents et phases. Notions d'optique quantique.

- 5.1 Etats cohérents de l'oscillateur harmonique quantique.
- 5.2 Etats cohérents du champ électromagnétique quantique.
- 5.3 Observable de "phase" pour un oscillateur harmonique quantique.
- 5.4 "Phases" du champ électromagnétique quantique. Inégalités de Heisenberg "phase"-nombre de photons.
- 5.5 Mélanges statistiques d'états du champ électromagnétique quantique. Rayonnements thermiques et chaotiques.
- 5.6 Cohérence et degrés de cohérence du rayonnement électromagnétique classique et quantique.

## 3ième partie : Interactions entre atomes et photons

### Chapitre 6 : Emission et absorption d'un photon par un atome.

- 6.1 Interaction atome-champ électromagnétique quantique. Approximation dipolaire électrique de l'interaction.
- 6.2 Schéma général de l'approche perturbative dépendante du temps des processus d'interaction entre atomes et champ électromagnétique quantique.

- 6.3 Emissions spontanées et induites d'un photon par un atome excité (premier ordre).
- 6.4 Absorption d'un photon par un atome (premier ordre).
- 6.5 Schéma général d'une approche non-perturbative des processus d'interaction entre atome et champ électromagnétique quantique.
- 6.6 Déplacements radiatifs des niveaux atomiques. Durée de vie des états excités.
- 6.7 Largeurs naturelles des raies atomiques d'émission et d'absorption.

**Chapitre 7 : Processus multiphotoniques d'interaction entre atomes et champ électromagnétique.**

- 7.1 Diffusion de photons par un atome. Approche perturbative de la section efficace différentielle de diffusion .
- 7.2 Diffusion non-résonante de photons par un atome.
- 7.3 Diffusion résonante de photons par un atome. Fluorescence de résonance.
- 7.4 Emissions en cascade de deux photons par un atome.
- 7.5 Absorptions simultanées de deux photons par un atome. Optique non-linéaire.

**Chapitre 8 : Approche statistique de l'interaction entre atomes et photons.**

- 8.1 Théorie phénoménologique d'Einstein des processus d'interaction entre atomes et rayonnement électromagnétique.
- 8.2 Evolution statistique d'un sous-système lorsque le reste du système constitue un bain. Equations maîtresses.
- 8.3 Evolution statistique de sous-systèmes en présence d'un bain de rayonnement électromagnétique isotrope et non-polarisé. Equations de Bloch.
- 8.4 Evolution statistique du sous-système formé d'un atome à 2 niveaux et d'un mode privilégié de photons.
- 8.5 Etude détaillée d'un modèle simple de laser monomode.

**4ième partie : Interactions entre électrons et photons**

**Chapitre 9 : Processus d'interaction entre électrons et photons dans le cristal.**

- 9.1 Considérations d'ordre général sur l'interaction entre la matière et le champ électromagnétique.
- 9.2 Description microscopique de l'interaction entre le cristal et le rayonnement électromagnétique.
- 9.3 Interaction électrons-phonons dans le cristal. Quasi-particules.
- 9.4 Effets photoélectriques internes.
- 9.5 Transitions électromagnétiques, interbandes, directes et indirectes.
- 9.6 Diffusion électronique de la lumière dans un cristal.

## Chapitre 10 : Processus relativistes d'interactions entre électrons et photons

- 10.1 Interaction électron de Dirac - champ électromagnétique quantique. Symétries et lois de conservation.
- 10.2 Schéma général de l'approche perturbative dépendante du temps des processus d'interaction entre l'électron de Dirac et champ électromagnétique quantique.
- 10.3 Effet Compton.
- 10.4 Annihilation et création de paires électron-positron.
- 10.5 Rayonnement de freinage. Création dans la matière de paires électron-positron par des photons.
- 10.6 Interaction électrons de Dirac - champ électromagnétique quantique dans le cadre du formalisme à N-corps.
- 10.7 Polarisation du vide. Principe de la renormalisation de charge.
- 10.8 Electron radiatif en présence d'un champ électromagnétique extérieur. Self-énergie et principe de la renormalisation de masse.
- 10.9 Moment magnétique anormal de l'électron.
- 10.10 Lamb shift.

### Appendices

- A.- Abrégé de formalisme tensoriel.
- B.- Algèbre de Dirac. Les matrices de Dirac.
- C.- Propriétés des éléments de matrice du moment dipolaire électrique et dipolaire magnétique de l'atome.
- D.- Quelques identités opératorielles concernant la résolvante d'un hamiltonien perturbé.
- E.- Quelques remarques concernant la structure des équations maîtresses.
- F.- Abrégé de formalisme à N corps pour des fermions.
- G.- Relation entre densités et densités de flux de particules incidentes dans le référentiel du centre de masse et du laboratoire pour un processus de collision à 2 corps.
- H.- Quelques propriétés des fonctions invariantes  $\Delta$  et des fonctions associées  $D$  et  $S$ .
- I.- Détermination de quelques intégrales associées aux corrections radiatives de l'électrodynamique quantique.





## Guide de lecture

Relativement aux objectifs du présent ouvrage les chapitres 1 et 3 constituent des rappels. Les sujets qu'ils traitent sont des préalables supposés connus.

L'organisation de l'exposé permet l'étude de divers sujets spécifiques par une lecture partielle. Voici quelques propositions de plans de lecture adaptés à divers thèmes.

<i>Thèmes, objectifs, sujets d'intérêt</i>	<i>Plan de lecture</i>
En guise de préliminaire aux théories quantiques relativistes et à la physique des particules élémentaires. <i>Processus d'interaction électrons-photons à haute énergie.</i>	Chap. 1 (Préalable) Chap. 2 sans § 2.8 Chap. 4 sans § 4.10 et 4.11 Chap. 10
En guise de complément de physique atomique. <i>Processus d'émission et d'absorption de photons par l'atome. Corrections relativistes, durées de vie et déplacements radiatifs des niveaux d'énergie de l'atome.</i>	Chap. 1 et 3 (Préalable) Chap. 2 Chap. 4 sans § 4.10 et 4.11 Chap. 6
En guise de préliminaire à l'optique non-linéaire. <i>Processus multiphotoniques d'interaction atomes-photons. Diffusion résonante et non-résonante de photons, fluorescence, effet Raman, absorption multiple, émission en cascade, création d'harmoniques.</i>	Chap. 1 et 3 (Préalable) Chap. 4 sans § 4.10 et 4.11 Chap. 6 Chap. 7
En guise d'introduction à la physique du laser. <i>Approche statistique des processus d'émission et d'absorption de photons par l'atome. Equations maîtresses. Equations de Bloch.</i>	Chap. 1 et 3 (Préalable) Chap. 4 sans § 4.10 et 4.11 Chap. 6 Chap. 8

En guise d'introduction à l'optique quantique. *Propriétés quantiques de la lumière. Etats cohérents. Observables de phase. Cohérence et degrés de cohérences. Détection de la lumière.*

Chap. 4 sans § 4.11

Chap. 5

En guise d'introduction aux propriétés optiques des solides. *Processus d'interaction électrons-photons dans le cristal.*

Chap. 1 et 3 (Préalable)

Chap. 4 sans § 4.10 et 4.11

Chap. 9

<b>Littérature</b>
--------------------

Les grands classiques

*The Principles of Quantum Mechanics.*

P.A.M. Dirac, Oxford Press, 1962.

*The Quantum Theory of Radiation.*

W. Heitler, Oxford Press, 1960.

Orientation théorie quantique des champs, physique des particules élémentaires

*The Theory of Photons and Electrons.*

D.M. Jauch and F. Rohrlich, Springer Verlag, 1976.

*Quantum Electrodynamics.*

Iwo Bialynicki-Birula and Zofia Bialynicka-Birula, Pergamon Press, 1975.

*Finite Quantum Electrodynamics. The Causal Approach.*

G. Scharf, Springer Verlag, 1995.

Orientation théorie quantique de l'interaction entre atomes et photons. Théorie quantique de la lumière.

*Processus d'interaction entre photons et atomes.*

C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, Editions du CNRS, 1988.

*The Quantum Theory of Light.*

R. Loudon, Oxford Science Publications, 1988.

*Photonics.*

B.E.A. Saley and M.C. Teich, Wiley Series in pure and applied optics, 1991.

*Bases physiques de l'électrodynamique quantique.*

L. Tarassov, Editions MIR, 1979.

Historique de l'électrodynamique quantique et papiers originaux

*Selected Papers on Quantum Electrodynamics.*

Edité par J. Schwinger, Dover Publications, Inc. 1958.

Cours du 3ième cycle

*Problème à N-corps et champs quantiques.*

Ph.A. Martin et F. Rothen, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1990.

*Introduction à l'électrodynamique quantique.*

F. Reuse, Troisième cycle de la physique en suisse romande, 1987.

Lecture de chevet

*Lumière et matière. Une étrange histoire.*

R. Feynman, Inter Editions, 1987.

Au-delà de l'électrodynamique quantique

*Weak Interactions.*

D. Bailin, Graduate Student Series in Physics, Adam Hilger Ltd, Bristol, 1982.

# 1ère PARTIE : ELECTRONS ET ATOMES

## CHAPITRE 1

### SPIN 1/2 ELECTRON NON-RELATIVISTE

#### 1.1 L'expérience de Stern-Gerlach

##### **Rappel d'électrodynamique**

Considérons un point matériel (un objet de petite dimension) porteur d'un moment magnétique dipolaire permanent  $\boldsymbol{\mu}$  : par exemple un petit aimant permanent.

Mis en présence d'un champ d'induction  $\mathbf{B}$  il subit une force :

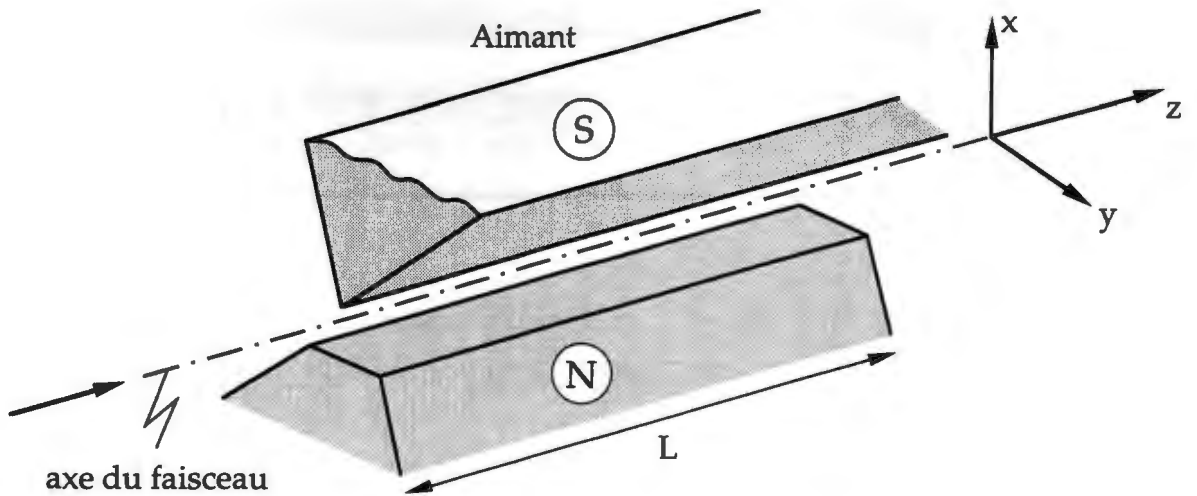
$$\mathbf{F} = - \text{grad} (- \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x})) \Big|_{\mathbf{x} = \mathbf{q}(t)} \quad (1.1)$$

où  $\mathbf{q}(t)$  désigne la position du point matériel à l'instant  $t$ . Il subit en outre, par rapport à son centre, un moment des forces :

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{B}(\mathbf{q}(t)) \quad (1.2)$$

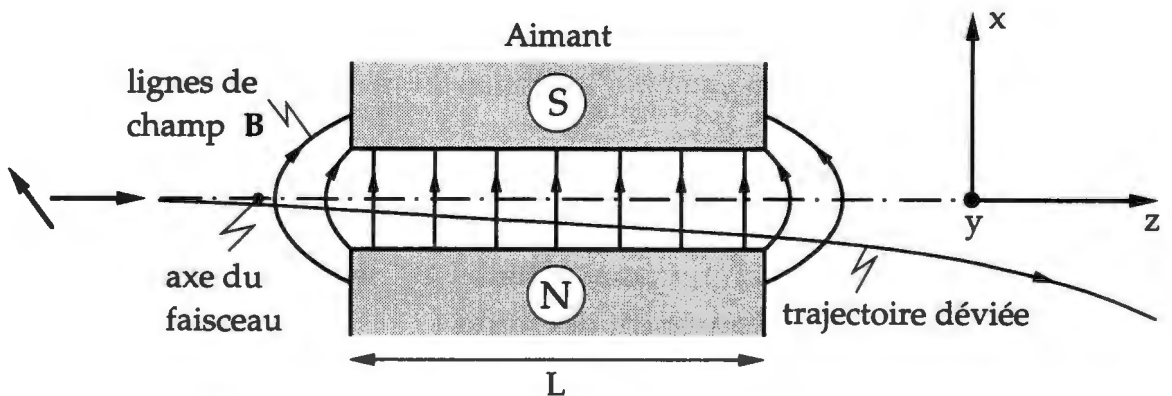
tendent à le faire "précesser" autour de l'axe de rotation défini par le champ d'induction  $\mathbf{B}$  au point  $\mathbf{q}(t)$  (fin du rappel).

Imaginons maintenant l'expérience consistant à faire passer un faisceau de tels aimants ponctuels, porteurs d'un moment magnétique dipolaire permanent  $\boldsymbol{\mu}$ , dans l'entre-fer d'un aimant (ou d'un électro-aimant) selon la disposition expérimentale décrite ci-dessous.



Représentation en perspective de l'entre-fer d'un aimant à fort gradient de champ. Le gradient de champ élevé est obtenu grâce à la forme en biseau de l'un des pôles (ici le pôle sud) de l'aimant.

Dans la mesure où le champ d'induction produit dans l'entre-fer de l'aimant est peu uniforme (plus précisément à fort gradient) l'objet ponctuel porteur du moment magnétique  $\mu$  aura sa trajectoire déviée lors de son passage dans l'entre-fer de l'aimant. Ce fait est évident si l'on se réfère à l'expression (1.1).



Allure en coupe longitudinale verticale des lignes du champ d'induction produit par l'aimant décrit dans la figure précédente.

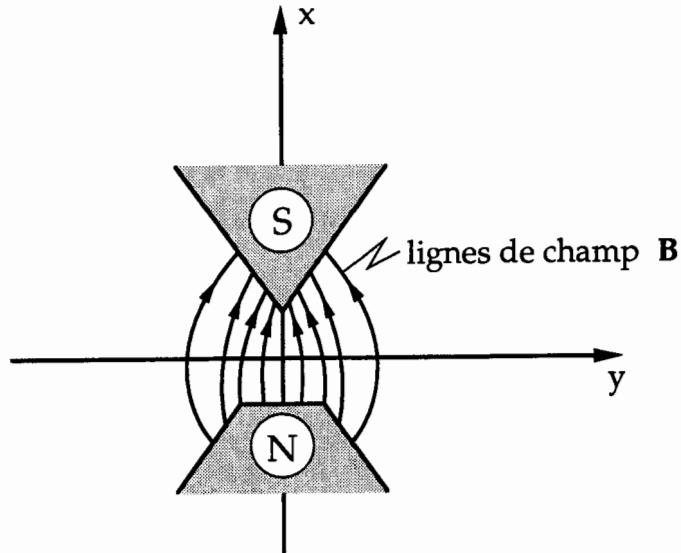
La dimension  $L$  est suffisamment grande par rapport à la distance d'entre-fer pour qu'en première approximation la composante  $B_z$  du champ d'induction au voisinage de l'axe du faisceau soit négligeable par rapport aux autres composantes. Hormis cela, le dispositif "aimant" est symétrique par rapport au plan  $O_{xz}$  si bien qu'en première approximation, au voisinage de l'axe du faisceau, on a, compte tenu de la condition  $\text{div } \mathbf{B} = 0$ , un champ

d'induction de la forme :

$$\begin{aligned}
 B_x &= B_0 + B_{100} x + \text{termes de degré 2 et au-delà} \\
 B_y &= -B_{100} y + \text{termes de degré 2 et au-delà} \\
 B_z &= 0 + \text{termes de degré 2 et au-delà}
 \end{aligned}
 \tag{1.3}$$

où  $B_{100}$  est positif.

En coupe, dans un plan perpendiculaire à l'axe du faisceau et dans la région centrale de l'entre-fer on a l'allure suivante des lignes du champ d'induction **B**



Allure en coupe de profil des lignes du champ d'induction produit par l'aimant décrit précédemment.

Les forces agissant sur le dipôle  $\mu$  fournies par la relation (1.1) sont en première approximation de la forme

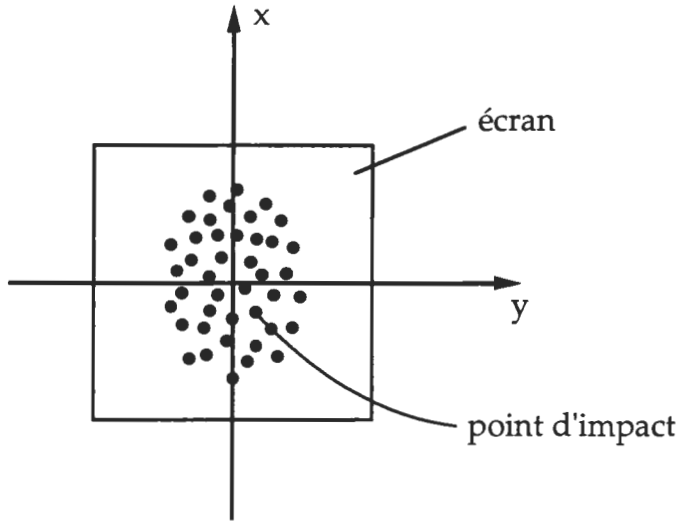
$$\begin{aligned}
 F_x &\cong B_{100} \mu_x \\
 F_y &\cong -B_{100} \mu_y \\
 F_z &\cong 0
 \end{aligned}
 \tag{1.4}$$

au voisinage de l'axe du faisceau.

Dans la mesure où l'objet porteur du moment magnétique  $\mu$  est électriquement neutre (ce qui est tacitement supposé ici), seules les forces fournies par la relation (1.1) participent à la déviation de la trajectoire. Il est alors facile de constater que la déviation produite ne dépendra, à vitesse ini-

tiale fixée, que de l'orientation initiale du moment magnétique  $\mu$ .

En fait, la théorie développée ci-dessus prédit que si l'on procédait à



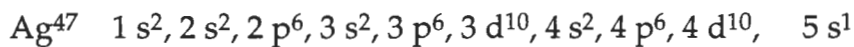
l'expérience avec un faisceau d'objets de moments magnétiques  $\mu$  orientés de manière aléatoire et si l'on plaçait à la sortie du dispositif un écran perpendiculaire à l'axe du faisceau, écran destiné à relever les points d'impact des objets, on observerait une distribution de points ayant la forme d'une tache centrée sur le point où l'axe du faisceau coupe l'écran.

**Distribution des points d'impact d'objets porteurs d'un moment dipolaire magnétique permanent telle que la prévoit la mécanique classique**

Et si l'on procédait à l'expérience avec des objets macroscopiques porteurs de moment magnétique permanent, c'est le résultat que l'on observerait.

Qu'en serait-il alors avec des objets microscopiques ? L'électron est précisément un objet microscopique et élémentaire, porteur d'un moment magnétique permanent. Mais une expérience telle que celle qui vient d'être décrite, effectuée à l'aide d'électrons, ne fournirait pas les termes de comparaison souhaités car l'électron est chargé et dès lors il subit des forces de Laplace résultant de sa vitesse et de la présence d'un champ d'induction.

En fait on procède à l'expérience avec des atomes d' $\text{Ag}^{47}$  dans l'état fondamental. C'est l'expérience de Stern-Gerlach. La structure de l' $\text{Ag}^{47}$  est la suivante :



46 électrons de coeur

1 électron de  
valence

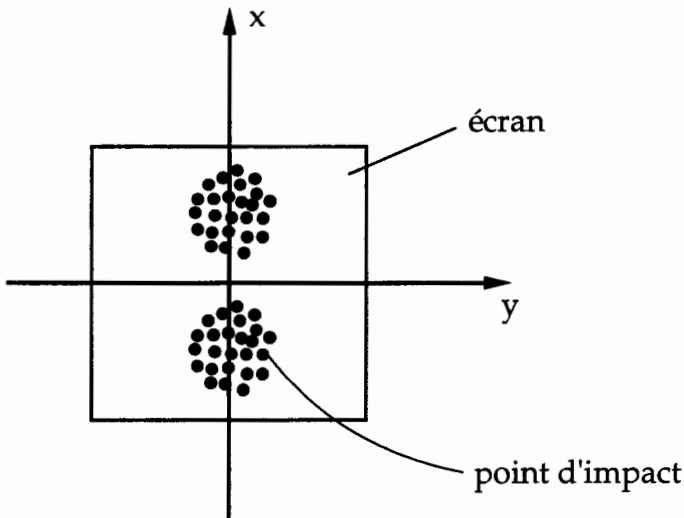
Les électrons de coeur apportent une contribution nulle au moment magnétique dipolaire de l'atome. Si l'on observe de plus que le moment



magnétique nucléaire, s'il n'est pas nul, est négligeable, il en résulte que le moment magnétique dipolaire de l'atome d'Ag n'est autre que celui de son électron de valence.

Ainsi nous disposons d'un objet électriquement neutre qui, du point de vue de son moment magnétique dipolaire peut être identifié à un électron. Le noyau et les électrons de coeur ne font (en première approximation) que neutraliser l'électron et conférer à notre objet une masse beaucoup plus élevée que celle de l'électron, ce qui, du point de vue expérimental est un avantage.

L'expérience consiste donc à envoyer un faisceau d'atomes d'Ag dans l'entre-fer d'un aimant selon le dispositif décrit précédemment. La distribution des points d'impact sur l'écran placé à la sortie du dispositif est constitué de deux taches disposées comme suit



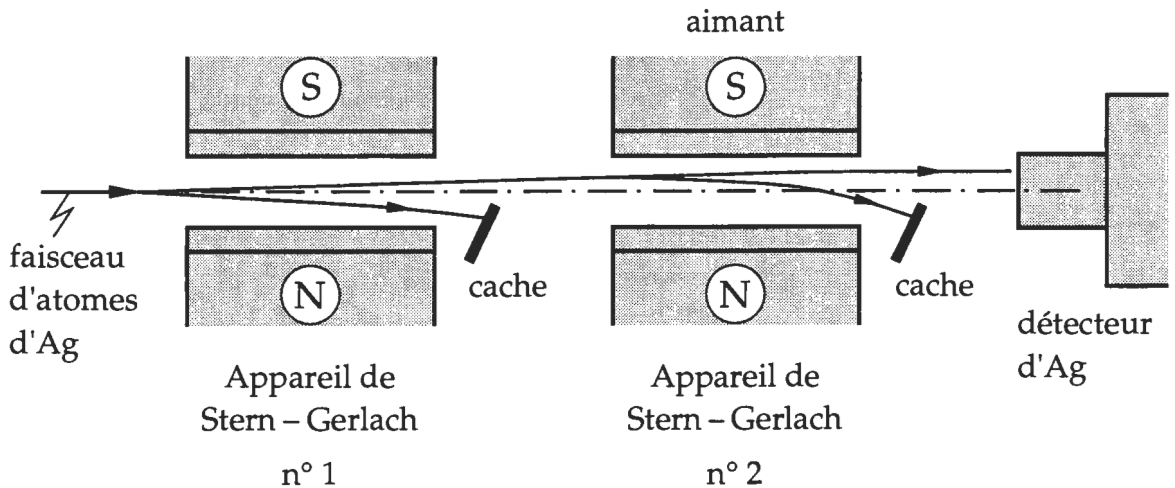
**Allure de la distribution des points d'impact des atomes d'Ag dans l'expérience de Stern-Gerlach. La formation de deux taches montre que le faisceau incident se scinde en deux faisceaux à la sortie du dispositif.**

Donc en fait le faisceau se scinde en deux faisceaux. Ce résultat expérimental est en désaccord avec les prédictions de la théorie développée initialement et en conclusion le moment magnétique d'un électron ne se comporte pas comme un moment magnétique dipolaire permanent "classique".

Pour "expliquer" les faits expérimentaux qui précèdent il faut donc élaborer une théorie autre que celle qui a été développée au début de ce paragraphe. Pour cela nous devons tenir compte d'autres faits expérimentaux que nous allons maintenant discuter.

Dans ce but considérons le dispositif expérimental constitué de deux appareils de Stern-Gerlach identiques, placés consécutivement sur l'axe du

faisceau d'atomes d'Ag et suivis d'un détecteur. Pour fixer les idées, mentionnons quelques ordres de grandeurs. La longueur  $L$  de chacun des aimants est 30 cm environ et la distance d'entre-fer de 2 à 3 mm. La déviation du faisceau est de l'ordre du mm par m. Enfin la vitesse initiale des atomes d'Ag est de quelques 100 m/s.



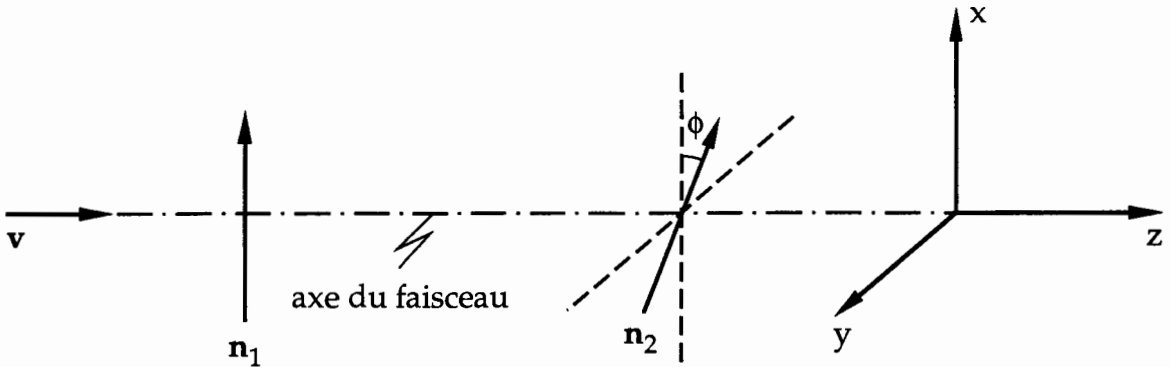
Deux appareils de Stern-Gerlach coaxiaux et de même orientation sont placés selon l'axe du faisceau incident d'atomes d'Ag et sont suivis d'un dispositif de détection.

Le faisceau se scinde en deux dans le premier appareil. A la sortie de celui-ci nous plaçons un cache écranant le faisceau dévié vers le "bas" (en direction du pôle N de l'aimant). Le second appareil est traversé par le faisceau sortant du premier et est également muni d'un cache censé écranter le faisceau dévié vers le "bas" (en direction du pôle N de l'aimant). Cette disposition est rendue possible à cause des faibles angles de déviation du faisceau.

En fait ce qu'il se passe, expérimentalement parlant c'est que tous les atomes d'Ag sortant de l'appareil no. 1 traversent l'appareil no. 2 et atteignent le détecteur. Pour le vérifier il suffit, l'intensité du faisceau entrant étant maintenue constante, de retirer l'appareil no. 2 du dispositif et d'observer que le taux de comptage du détecteur n'a pas changé. Au fond l'appareil no. 1 opère comme un filtre : il filtre des atomes dont il est **certain** qu'ils traverseront l'appareil no. 2 et atteindront le détecteur.

Pour la suite de la discussion il est utile d'introduire pour chacun des appareils de Stern-Gerlach un vecteur unité perpendiculaire à l'axe de l'aimant (l'axe du faisceau) et orienté selon la direction dominante du champ  $\mathbf{B}$ , soit du pôle N au pôle S de l'aimant. Soient  $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2$  les vecteurs **axiaux** unité ainsi associés à l'appareil no. 1 et no. 2 respectivement. Présentement  $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 = (1,0,0)$  mais n'en restons pas là. Envisageons maintenant la situation

où l'appareil no. 2 a pivoté d'un angle  $\phi$  autour de l'axe du faisceau. Maintenant  $n_1 \neq n_2$  et  $n_1 \cdot n_2 = \cos \phi$ .



Représentation schématique du dispositif formé de deux appareils de Stern-Gerlach coaxiaux d'orientations variables et placés selon l'axe du faisceau incident d'atomes d'Ag. Les vecteurs axiaux  $n_1$  et  $n_2$  caractérisent l'orientation de chaque appareil.

Ce que l'on observe alors c'est que le taux de comptage du détecteur tend à diminuer et qu'il devient nul lorsque  $n_2 = -n_1$ , c'est-à-dire lorsque  $\phi = \pi$ . En fait le taux de comptage du détecteur varie comme  $1 + \cos \phi$ , l'intensité du faisceau incident étant maintenue constante. De là nous sommes amenés à conclure que la probabilité pour qu'un atome d'Ag ayant traversé l'appareil no. 1 atteigne le détecteur est donnée par

$$p(\phi) = \frac{1 + \cos \phi}{2} = (\cos(\phi/2))^2 \quad (1.5)$$

Ici, commence l'interprétation des faits. Lorsque  $n_2 = n_1$  et lorsqu'un atome a franchi l'appareil no. 1

**IL EST CERTAIN**

qu'il traversera l'appareil no. 2 et atteindra le détecteur alors que cela

**N'EST PAS CERTAIN**

lorsque  $n_2 \neq n_1$ . En toute logique cela montre que les atomes d'Ag qui ont franchi l'appareil no. 1 ont (ou ont acquis)

**UNE PROPRIÉTÉ CARACTÉRISANT UNE DIRECTION DANS L'ESPACE.**

Nous pouvons dire, sans avoir une idée précise de ce que peut être l'interprétation de cette propriété, que les atomes d'Ag qui sortent de l'appareil no. 1 possèdent un

"KEKCHOZE" dans la direction  $\mathbf{n}_1$

mais cela fait plus sérieux de dire qu'il possède un

"SPIN" dans la direction  $\mathbf{n}_1$

Ainsi, affirmer qu'un atome d'Ag possède un spin dans la direction (ou orienté selon la direction)  $\mathbf{n}$  est équivalent à affirmer que cet atome réussira avec certitude l'expérience test consistant à traverser un appareil de Stern-Gerlach orienté selon  $\mathbf{n}$ .

Examinons maintenant la situation où  $\mathbf{n}_2 \neq \mathbf{n}_1$ . Parmi les atomes d'Ag qui atteignent l'appareil no. 2 tous possèdent un spin orienté selon  $\mathbf{n}_1$ . En revanche à condition que  $\mathbf{n}_2 \neq \pm \mathbf{n}_1$  certains traversent l'appareil no. 2, d'autres pas. Qu'est-ce à dire ? Qu'il y a différentes sortes d'atomes d'Ag dont le spin est orienté selon  $\mathbf{n}_1$  : ceux qui traversent l'appareil no. 2 et ceux qui ne le traversent pas. Une telle affirmation reviendrait à dire qu'il existe des "degrés de liberté" autre que l'orientation du spin et qui selon leurs valeurs autoriseraient ou interdiraient la traversée de l'appareil no. 2. Si cette affirmation était fondée, à défaut d'identifier ces hypothétiques degrés de liberté cachés (variables cachées), nous serions contraint de développer une théorie statistique classique pour expliquer les faits expérimentaux.

En fait, elle n'est pas fondée car la probabilité (1.5) s'avère indépendante des opérations de "filtrage" ou autre manipulation que l'on puisse effectuer sur le faisceau incident d'atomes d'Ag (à condition bien entendu de ne pas modifier la nature du système).

Le dernier fait d'expérience nous amène à conclure que l'orientation du spin est le seul degré de liberté (magnétique interne) de l'atome d'Ag dans l'état fondamental.

Le fait que pour un même atome d'Ag de spin orienté selon  $\mathbf{n}_1$  la traversée ou la non-traversée d'un appareil de Stern-Gerlach orienté selon  $\mathbf{n}_2 \neq \pm \mathbf{n}_1$  ne se traduise pas par une certitude (chaque fois il traverse ou chaque fois il ne traverse pas) est en flagrant désaccord avec les hypothèses de la physique classique. En revanche il s'agit là d'un fait qui s'inscrit parfaitement dans le schéma conceptuel élargi qu'est la physique quantique. C'est la raison pour laquelle nous allons maintenant tenter de formuler une théorie quantique des propriétés magnétiques de l'atome d'Ag (en fait de l'électron) basée sur les faits expérimentaux précédents.

## 1.2 Théorie quantique du spin 1/2

Rappel concernant la forme générale des théories quantiques

i) Toute **propriété**  $P$  d'un système physique  $S$  (par exemple n'importe quel atome d'hydrogène) est caractérisée par une (ou plusieurs expérience(s) test dont le résultat s'exprime dans l'alternative "oui" ou "non". On dit alors qu'un système  $S$  particulier (par exemple un atome d'hydrogène donné), considéré à un instant donné, **possède** la propriété  $P$  s'il est à l'avance

### CERTAIN

que l'expérience test  $T_P$  effectuée sur ce système, à cet instant, fournira la réponse "oui". Pour les besoins de la discussion il sera plus commode de dire que la propriété  $P$  est "vraie" pour ce système particulier à cet instant.

Plus généralement à un système physique  $S$  on associe un ensemble d'expériences test caractérisant un ensemble  $\mathcal{L}$  de propriétés que n'importe quel système  $S$  serait susceptible de posséder. En ce qui concerne cet ensemble  $\mathcal{L}$  de propriétés il est important de remarquer qu'à l'aide des expériences  $T_{P_1}$  et  $T_{P_2}$  caractérisant deux propriétés  $P_1$  et  $P_2$  respectivement, il est possible de définir une nouvelle propriété notée  $P_1 \wedge P_2$  comme suit. L'expérience test  $T_{P_1 \wedge P_2}$  caractérisant la propriété notée  $P_1 \wedge P_2$  consiste à effectuer au hasard l'une des expériences test  $T_{P_1}$  ou  $T_{P_2}$  et à donner la réponse "oui" si cette expérience test choisie au hasard a fourni la réponse "oui". Autrement la réponse est "non". Un système possède la propriété  $P_1 \wedge P_2$  ou encore  $P_1 \wedge P_2$  est "vraie" si et seulement si la réponse "oui" est à l'avance certaine pour n'importe laquelle des expériences test  $T_{P_1}$  et  $T_{P_2}$  choisie au hasard et effectuée sur ce système.

Maintenant il se peut qu'il n'existe aucun système  $S$  particulier pour lequel la propriété  $P_1 \wedge P_2$  est vraie. C'est la raison pour laquelle on inclut dans l'ensemble  $\mathcal{L}$  la propriété absurde notée  $0$ . L'expérience test consiste à faire n'importe quoi ou à ne rien faire et à dire que la réponse à l'expérience est "non". Ainsi si  $P_1 \wedge P_2$  n'est jamais "vraie" on a l'égalité  $P_1 \wedge P_2 = 0$ . Pour des raisons similaires on introduit la propriété triviale notée  $1$ . L'expérience test correspondante consiste à faire n'importe quoi ou à ne rien faire et à dire que la réponse est "oui".

En ce qui nous concerne, le système  $S$  est n'importe quel atome d'Ag. Une expérience test consiste à envoyer un atome d'Ag dans un appareil de

Stern-Gerlach orienté selon  $\mathbf{n}$  et suivi d'un détecteur. La réponse est "oui" si l'atome d'Ag atteint le détecteur, elle est "non" autrement. Notons  $T_{\mathbf{n}}$  cette expérience test et  $P_{\mathbf{n}}$  la propriété correspondante. Lorsqu'il est à l'avance certain que cette expérience test  $T_{\mathbf{n}}$  effectuée sur un atome d'Ag donné fournira la réponse "oui" alors nous avons convenu de dire que cet atome d'Ag possède la propriété d'avoir un "spin" orienté selon  $\mathbf{n}$ . C'est une façon de dire que la propriété  $P_{\mathbf{n}}$  est "vraie" pour cet atome d'Ag. Ainsi pour le système atome d'Ag nous avons, compte tenu des faits expérimentaux et de ce qui précède,

$$\mathcal{L} = \{ P_{\mathbf{n}} \forall \mathbf{n}, 0, 1 \}$$

$$\text{et } P_{\mathbf{n}} \wedge P_{\mathbf{n}'} = 0 \quad \forall \mathbf{n} \neq \mathbf{n}'$$

puisque'il n'est jamais possible que  $P_{\mathbf{n}}$  et  $P_{\mathbf{n}'}$  soient simultanément "vraies".

ii) Dans une théorie quantique l'ensemble  $\mathcal{L}$  des propriétés du système est décrit à l'aide d'un espace de Hilbert complexe  $\mathcal{H}$  de telle manière qu'à chaque sous-espace fermé  $E$  de  $\mathcal{H}$  il correspond une propriété  $P \in \mathcal{L}$  et réciproquement. En d'autres termes, à chaque sous-espace fermé  $E$  de  $\mathcal{H}$  correspond (en réalité ou en principe) une (ou plusieurs) expériences test  $T_E$  dont le résultat s'exprime dans l'alternative "oui" ou "non".

Ainsi l'ensemble  $\mathcal{P}(\mathcal{H})$  de tous les sous-espaces fermés de  $\mathcal{H}$  est représentatif de l'ensemble  $\mathcal{L}$  des propriétés que n'importe quel système  $S$  est susceptible de posséder. Si  $E_1$  et  $E_2$  désignent les sous-espaces fermés de  $\mathcal{H}$  associés aux propriétés  $P_1$  et  $P_2$  d'un système  $S$  alors le sous-espace fermé  $E_1 \cap E_2$  est associé à la propriété  $P_1 \wedge P_2$ . A la propriété absurde est associée le sous-espace  $\{ 0 \}$  de  $\mathcal{H}$  et à la propriété triviale 1 est associée l'espace  $\mathcal{H}$  lui-même.

Bien entendu un système donné, ne possèdera effectivement comme propriétés qu'un sous-ensemble de l'ensemble  $\mathcal{P}(\mathcal{H})$ , le sous-ensemble des propriétés qui sont "vraie" pour ce système donné.

En ce qui nous concerne l'ensemble des expériences test que nous pouvons effectuer sur l'atome d'Ag est fourni par toutes les orientations  $\mathbf{n}$  que nous pouvons donner à notre appareil de Stern-Gerlach. A chaque orientation  $\mathbf{n}$  de l'appareil de Stern-Gerlach correspond un sous-espace fermé  $E_{\mathbf{n}}$  de  $\mathcal{H}$  et à tout sous-espace fermé correspond une orientation  $\mathbf{n}$  de l'appareil de Stern-Gerlach. Ainsi, présentement

$$\mathcal{P}(\mathcal{H}) = \{E_n \forall n, \mathcal{H}, \{0\}\} \quad (1.6)$$

$$\text{et } E_n \cap E_{n'} = \{0\} \quad \forall n \neq n'$$

Pour l'instant nous ne connaissons ni  $\mathcal{H}$  ni la correspondance biunivoque  $n \rightarrow E_n$ .

**iii)** L'état d'un système à un instant donné est l'ensemble des propriétés que possède effectivement ce système à cet instant. En d'autres termes, l'état d'un système à un instant donné c'est la donnée du sous-ensemble de  $\mathcal{L}$  formé des propriétés qui sont "vraies" pour ce système à cet instant. Dans une théorie quantique l'état est donc caractérisé par le sous-ensemble de  $\mathcal{P}(\mathcal{H})$  constitué par les sous-espaces fermés associés aux propriétés que possède le système considéré. Or, l'intersection de ces sous-espaces est un sous-espace  $R$  de dimension 1 et tout sous-espace fermé de  $\mathcal{P}(\mathcal{H})$  contenant ce sous-espace  $R$  de dimension 1 correspond à une propriété "vraie" du système.

En d'autres termes l'état est complètement défini par la donnée du vecteur  $\psi$  (conventionnellement normé à 1 et défini à une phase près) engendrant le sous-espace  $R$  de dimension 1 puisqu'alors une propriété associée à un sous-espace  $E \in \mathcal{P}(\mathcal{H})$  est "vraie" si et seulement si  $\psi \in E$

$$E \text{ "vraie"} \iff \psi \in E$$

En ce qui nous concerne, il suit de l'expérience que si un atome d'Ag possède un spin orienté selon  $n$  la réponse "oui" a une expérience test d'orientation  $n' \neq n$  n'est jamais certaine. En d'autres termes notre atome d'Ag ne peut posséder à la fois qu'une seule des propriétés  $E_n$ . Cela signifie que la propriété de posséder un spin orienté selon  $n$  caractérise complètement l'état du système. En conséquence

$$\dim E_n = 1 \quad \forall n \quad (1.7)$$

Vu ce qui précède nous dirons qu'un atome d'Ag qui possède la propriété d'avoir un spin orienté selon  $n$  est dans un **état de spin** selon  $n$  et réciproquement. Cet état est alors caractérisé par un vecteur  $\psi_n$  de  $E_n$  normé à 1 et défini à une phase près.

**iv)** Soient, dans une théorie quantique, deux propriétés du système associées à deux sous-espaces fermés  $E$  et  $F$  de l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  et soient respectivement  $T_E$  et  $T_F$  les expériences test correspondantes.

Si chaque fois que l'expérience test  $T_F$  est effectuée sur un système

possédant la propriété "E", la réponse est "non" alors

$$E \perp F$$

En ce qui nous concerne, chaque fois que l'atome d'Ag possède un spin orienté selon  $\mathbf{n}$  l'expérience test de Stern-Gerlach pour une orientation  $-\mathbf{n}$  fournit la réponse "non". En conséquence

$$E_{\mathbf{n}} \perp E_{-\mathbf{n}}$$

Par ailleurs, il n'y a pas d'autre orientation de l'appareil test qui fournisse avec certitude la réponse "non". Donc finalement

$$E_{\mathbf{n}}^{\perp} = E_{-\mathbf{n}} \quad \Rightarrow \quad \psi_{\mathbf{n}} \perp \psi_{-\mathbf{n}} \quad (1.8)$$

Comme  $\dim E_{\mathbf{n}} = 1 \quad \forall \mathbf{n}$  ce dernier résultat a pour corollaire que  $\dim \mathcal{H} = 2$  puisque

$$\dim \mathcal{H} = \dim (E_{\mathbf{n}} + E_{\mathbf{n}}^{\perp}) = \dim E_{\mathbf{n}} + \dim E_{\mathbf{n}}^{\perp} = \dim E_{\mathbf{n}} + \dim E_{-\mathbf{n}} = 1 + 1$$

v) Dans une théorie quantique, la probabilité d'obtenir la réponse "oui" à une expérience test  $T_E$  (caractérisant la propriété associée au sous-espace fermé  $E$  de  $\mathcal{H}$ ) effectuée sur un système dont l'état est donné par le vecteur  $\psi \in \mathcal{H}$  normé à 1 vaut

$$p_E(\psi) = |P_E \psi|^2 \quad (1.9)$$

où  $P_E$  désigne le projecteur orthogonal appliquant  $\mathcal{H}$  sur  $E$ .

En ce qui nous concerne cela implique que la probabilité d'obtenir la réponse "oui" à une expérience test de Stern-Gerlach avec orientation  $\mathbf{n}_2$  de l'appareil, effectuée sur un atome d'Ag possédant un état de spin selon  $\mathbf{n}_1$ , est donnée par

$$|P_{\mathbf{n}_2} \psi_{\mathbf{n}_1}|^2 = |\langle \psi_{\mathbf{n}_2}, \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle|^2$$

où  $P_{\mathbf{n}_2}$  désigne le projecteur orthogonal de  $\mathcal{H}$  sur  $E_{\mathbf{n}_2}$ . Comme l'expérience nous a appris que cette probabilité a pour valeur  $(1 + \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2)/2$  il en résulte finalement que

$$|\langle \psi_{\mathbf{n}_2}, \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle|^2 = \frac{1 + \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{2} \quad \forall \mathbf{n}_1 \text{ et } \mathbf{n}_2 \quad (1.10)$$

(fin du rappel).



Nous sommes maintenant en mesure de construire explicitement la correspondance  $\mathbf{n} \rightarrow E_{\mathbf{n}}$  (ou  $\mathbf{n} \rightarrow \psi_{\mathbf{n}}$  ce qui est équivalent). Dans ce but il est utile d'introduire des angles polaires  $\theta$  et  $\phi$  pour définir l'orientation de  $\mathbf{n}$ .

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (1.11)$$

$$\text{avec } 0 \leq \theta \leq \pi \quad \text{et} \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

L'espace d'Hilbert  $\mathcal{H}$  servant à décrire l'atome d'Ag est de dimension 2. Par ailleurs, puisque  $\psi_{\mathbf{n}} \perp \psi_{-\mathbf{n}} \forall \mathbf{n}$  nous pouvons convenir de choisir pour base orthonormée de  $\mathcal{H}$  les deux vecteurs  $\psi_{\mathbf{e}_z}$  et  $\psi_{-\mathbf{e}_z}$ . Dans ces conditions tout vecteur  $\psi_{\mathbf{n}}$  s'écrit :

$$\psi_{\mathbf{n}} = \alpha_+(\mathbf{n}) \psi_{\mathbf{e}_z} + \alpha_-(\mathbf{n}) \psi_{-\mathbf{e}_z}$$

Mais il suit immédiatement de (1.10) que

$$|\langle \psi_{\pm \mathbf{e}_z}, \psi_{\mathbf{n}} \rangle|^2 \equiv |\alpha_{\pm}(\mathbf{n})|^2 = \frac{1 \pm \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{n}}{2} \equiv \frac{1 \pm \cos \theta}{2}$$

autrement dit que

$$|\alpha_+(\mathbf{n})| = \cos(\theta/2) \quad \text{et} \quad |\alpha_-(\mathbf{n})| = \sin(\theta/2)$$

Maintenant, vu que la phase du vecteur  $\psi_{\mathbf{n}}$  est arbitraire, nous pouvons toujours la choisir de telle manière que

$$\alpha_+(\mathbf{n}) = e^{-i\beta(\mathbf{n})} \cos(\theta/2) \quad \text{et} \quad \alpha_-(\mathbf{n}) = e^{+i\beta(\mathbf{n})} \sin(\theta/2)$$

Ensuite considérons l'expression de  $|\langle \psi_{\mathbf{n}_2}, \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle|$  résultant de ce qui précède. Les angles  $(\theta_1, \phi_1)$  et  $(\theta_2, \phi_2)$  caractérisent  $\mathbf{n}_1$  et  $\mathbf{n}_2$  respectivement. Il vient

$$\begin{aligned} |\langle \psi_{\mathbf{n}_2}, \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle|^2 &= |\alpha_+(\mathbf{n}_2)^* \alpha_+(\mathbf{n}_1) + \alpha_-(\mathbf{n}_2)^* \alpha_-(\mathbf{n}_1)|^2 \\ &= \frac{1}{2} (1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos 2(\beta_1 - \beta_2)) \end{aligned}$$

où nous avons posé  $\beta_1 = \beta(\mathbf{n}_1)$  et  $\beta_2 = \beta(\mathbf{n}_2)$ .

Or, cette expression doit être identique au membre de droite de la relation (1.10). Cela n'est possible que si  $2(\beta_1 - \beta_2) = \phi_1 - \phi_2 \quad \forall \mathbf{n}_1$  et  $\mathbf{n}_2$ . Il en résulte que

$$\beta(\mathbf{n}) \equiv \pm \phi/2$$

Nous obtenons deux solutions physiquement équivalentes. Nous adoptons la solution avec le signe +.

Si finalement l'on convient d'écrire le vecteur  $\psi_{\mathbf{n}}$  sous forme matricielle nous avons

$$\psi_{\mathbf{n}} = \begin{bmatrix} \alpha_+(\mathbf{n}) \\ \alpha_-(\mathbf{n}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-i\phi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\phi/2} \sin(\theta/2) \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

et le produit scalaire s'écrit

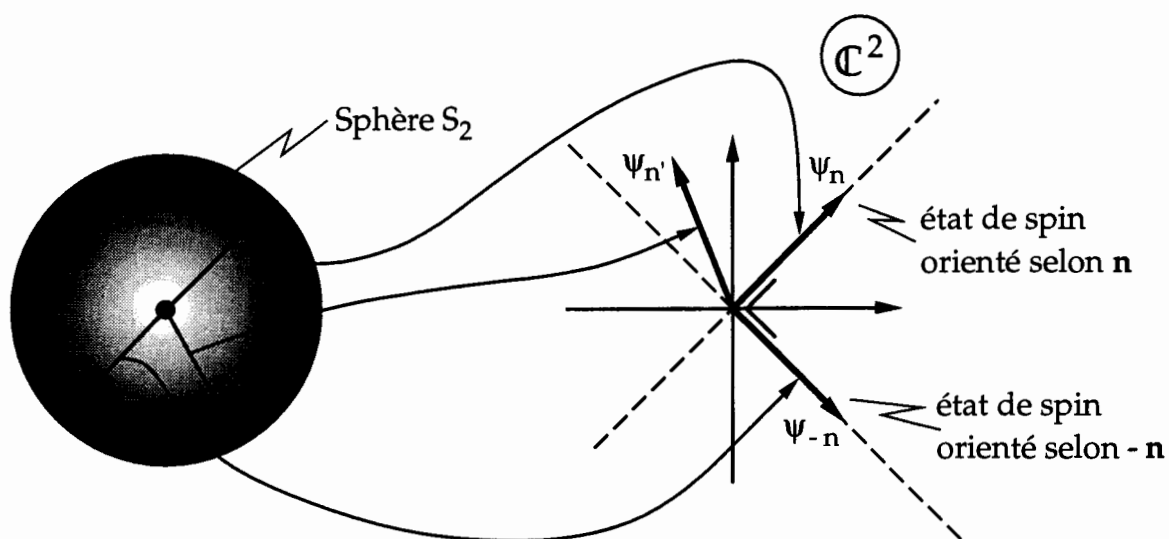
$$\langle \psi_{\mathbf{n}_2}, \psi_{\mathbf{n}_1} \rangle = \psi_{\mathbf{n}_2}^+ \psi_{\mathbf{n}_1} \quad (1.13)$$

Maintenant

$$\psi_{\mathbf{e}_z} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \psi_{-\mathbf{e}_z} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Ainsi nous avons associé à chaque état de spin orienté selon  $\mathbf{n}$  de l'atome d'Ag un vecteur  $\psi_{\mathbf{n}}$  de  $\mathbb{C}^2$ . L'espace  $\mathbb{C}^2$  muni du produit scalaire (1.13) constitue un espace d'Hilbert.

A chaque orientation  $\mathbf{n}$  que l'on peut donner à l'appareil de Stern-Gerlach correspond un sous-espace  $E_{\mathbf{n}}$  de  $\mathbb{C}^2$ , le sous-espace engendré par  $\psi_{\mathbf{n}}$ . Inversément à chaque sous-espace de dimension 1 de  $\mathbb{C}^2$  correspond une orientation de l'expérience de Stern-Gerlach. (En d'autres termes on a une correspondance biunivoque entre l'ensemble des orientations  $\mathbf{n}$  et l'ensemble des sous-espaces propres non-triviaux de  $\mathbb{C}^2$ )



Représentation graphique de la correspondance biunivoque qui à chaque vecteur  $n$  (à chaque point de la sphère  $S_2$ ) associe un vecteur de norme unité dans l'espace  $\mathbb{C}^2$ . A deux orientations opposées correspond deux vecteurs orthogonaux dans  $\mathbb{C}^2$ .

Nous disposons ainsi d'un formalisme remplissant les conditions requises sous i), ii), iii), iv) et v) et dont les prédictions sont en accord avec les résultats expérimentaux présentés au paragraphe 1.1. Rappelons encore que, par le biais des expériences de Stern-Gerlach portant sur l'atome d'Ag, c'est en fait les propriétés magnétiques de l'électron que l'on observe. Dans ces conditions les propriétés attribuées à l'atome d'Ag sont en fait les propriétés de l'électron de valence et la théorie que nous avons élaborée s'applique à l'électron. Chaque sous-espace  $E_n$  correspond à la propriété, pour l'électron, d'avoir un spin orienté selon  $n$ . Evidemment une expérience effectuée directement sur l'électron seul et testant cette dernière propriété ne peut plus être une expérience de Stern-Gerlach proprement dite.

Les considérations précédentes ne nous permettent pas encore de donner une interprétation physique complète de la propriété de "spin". Une interprétation physique complète ressortira des considérations des paragraphes 1.3 et 1.4. Mais au préalable certains résultats mathématiques devront être établis.

### Les matrices de Pauli

Les vecteurs  $\psi_n$  et  $\psi_{-n}$  sont orthogonaux et engendrent  $\mathcal{H}$ . Il existe donc un opérateur autoadjoint  $\sigma_n$  unique tel que

$$\sigma_n \psi_{\pm n} = \pm \psi_{\pm n}, \quad (1.14)$$

autrement dit, un opérateur autoadjoint pour lequel les vecteurs  $\psi_{\pm n}$  sont des vecteurs propres associés aux valeurs propres  $\pm 1$  respectivement.

Si l'on note  $P_n$  le projecteur orthogonal de  $\mathcal{H}$  sur le sous-espace engendré par  $\psi_n$  alors

$$\sigma_n = P_n - P_{-n} \quad (1.15)$$

et comme, en termes matriciels,

$$\begin{aligned} P_n &= \psi_n \psi_n^+ = \begin{bmatrix} e^{-i\phi/2} \cos \theta/2 \\ e^{i\phi/2} \sin \theta/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\phi/2} \cos \theta/2 & e^{-i\phi/2} \sin \theta/2 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \cos \theta & e^{-i\phi} \sin \theta \\ e^{i\phi} \sin \theta & 1 - \cos \theta \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + n_z & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & 1 - n_z \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.16)$$

il vient finalement

$$\sigma_n = \begin{bmatrix} n_z & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & -n_z \end{bmatrix} = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (1.17)$$

où nous avons posé

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

Les matrices  $\sigma_x, \sigma_y$  et  $\sigma_z$  sont appelées les **matrices de Pauli**. Elles joueront un rôle considérable par la suite. Quant à l'opérateur autoadjoint  $\sigma_n$  on l'appelle l'**observable de spin selon la direction  $\mathbf{n}$** .

Les propriétés algébriques des opérateurs  $\sigma_n$  et des matrices de Pauli seront abondamment utilisées par la suite. Elles sont les suivantes

On note  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \sigma^\dagger & \text{Tr } \sigma &= 0 \\
 [\mathbf{n}_1 \cdot \sigma, \mathbf{n}_2 \cdot \sigma] &= 2i (\mathbf{n}_1 \wedge \mathbf{n}_2) \cdot \sigma \\
 \{\mathbf{n}_1 \cdot \sigma, \mathbf{n}_2 \cdot \sigma\} &= 2 (\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2) \mathbb{1} \\
 \sigma \wedge \sigma &= 2i \sigma
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

### Rotations des états de spin orienté selon $\mathbf{n}$

Bien que nous ayons une interprétation incomplète de la propriété de spin nous pouvons néanmoins déterminer la manière dont se transforme les états de spin sous l'effet d'une rotation du système (de l'électron) puisque par nature l'état de spin est caractérisé par une direction de l'espace.

Notons  $R(\omega)$  une rotation d'angle  $|\omega|$  autour de l'axe orienté défini par le vecteur axial  $\omega$ . Lorsque  $\omega = 0$  alors  $R(\omega) = \mathbb{1}$ , c'est-à-dire l'identité. Une rotation donnée  $R(\omega)$  applique chaque direction  $\mathbf{n}$  sur une direction image notée  $R(\omega)\mathbf{n}$ .

Or, puisque chaque état de spin de l'électron est caractérisé par une direction  $\mathbf{n}$ , cet état étant décrit par le vecteur  $\psi_{\mathbf{n}}$ , nous pouvons affirmer que l'état de cet électron, après qu'il ait subi une rotation  $R(\omega)$ , est décrit par le vecteur  $\psi_{R(\omega)\mathbf{n}}$ . Le problème que nous nous posons est alors le suivant. Existe-t-il un opérateur  $U(\omega)$  qui applique  $\psi_{\mathbf{n}}$  sur  $\psi_{R(\omega)\mathbf{n}}$  (à une phase près) quel que soit  $\mathbf{n}$ ? En d'autres termes existe-t-il  $U(\omega) : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  tel que

$$U(\omega) \psi_{\mathbf{n}} = \psi_{R(\omega)\mathbf{n}} \quad \forall \mathbf{n} \tag{1.20}$$

à une phase près? Si oui nous aurons un opérateur traduisant l'effet d'une rotation  $R(\omega)$  de l'électron sur chacun des états de spin que peut posséder l'électron. En fait cet opérateur existe et il est défini à une phase près. Pour le déterminer commençons par noter que

$$\exp(-i\omega \cdot \sigma/2) \sigma_n \exp(i\omega \cdot \sigma/2) = \sigma_{R(\omega)n} \quad (1.21)$$

Cette égalité suit des définitions et des propriétés algébriques (1.19). Il découle alors de cette dernière que

$$\exp(-i\omega \cdot \sigma/2) \sigma_n \psi_n = \sigma_{R(\omega)n} \exp(-i\omega \cdot \sigma/2) \psi_n$$

et comme  $\sigma_n \psi_n = \psi_n$  il en découle que

$$\exp(-i\omega \cdot \sigma/2) \psi_n$$

est un vecteur propre de  $\sigma_{R(\omega)n}$  associé à la valeur propre  $+1$ . En conséquence,

$$\exp(-i\omega \cdot \sigma/2) \psi_n = \psi_{R(\omega)n}$$

à une phase près, puisque l'opérateur  $\exp(-i\omega \cdot \sigma/2)$  est **unitaire**. Ainsi

$$U(\omega) = \exp(-i\omega \cdot \sigma/2) \quad (1.22)$$

est l'opérateur cherché satisfaisant la condition énoncée sous (1.20). On notera encore qu'après développement de l'exponentielle dans l'expression (1.22) on trouve

$$U(\omega) = \mathbb{1} \cos(|\omega|/2) - i \frac{\omega \cdot \sigma}{|\omega|} \sin(|\omega|/2) \quad (1.23)$$

car  $(\omega \cdot \sigma)^2 = \omega^2 \mathbb{1}$ .

### 1.3 L'électron quantique non-relativiste

La mécanique quantique nous apprend qu'une particule possède une observable de position  $q$  et une observable de quantité de mouvement (ou d'impulsion)  $p$  vérifiant les relations de commutation

$$[q^i, p_k] = i\hbar \delta_k^i \mathbb{1} \quad (1.24)$$

Lorsque la particule ne possède pas de degrés de liberté internes, il n'existe pas d'autres observables indépendantes de  $p$  et  $q$ . Dans ce cas on peut choisir comme base orthogonale de l'espace d'Hilbert  $\mathcal{H}$  servant à décrire les propriétés de la particule des "vecteurs propres"  $|x\rangle$  de l'observable de position  $q$

$$q|x\rangle = x|x\rangle \quad (1.25)$$

normalisés comme suit

$$\langle x', x \rangle = \delta(x - x') \quad \forall x \text{ et } x' \quad (1.26)$$

Un tel vecteur propre est censé décrire l'état où la particule est localisée au point  $x$ . Il s'agit bien entendu là d'objets formels n'ayant pas d'existence au sens strict mais qui "représentent" en quelque sorte la limite, lorsque une région  $\Delta$  de "volume non nul" tend vers  $\{x\}$ , des états où la particule est localisée dans  $\Delta$ .

En ce qui concerne l'électron, il possède un degré de liberté interne que nous avons convenu d'appeler l'orientation de son "spin". Nous admettons comme un fait expérimental qu'un électron peut à la fois être localisé dans une région  $\Delta$  de l'espace aussi petite que l'on veut et posséder un spin orienté selon  $\mathbf{n}$ . En d'autres termes, pour un électron possédant ces dernières propriétés, l'expérience test pour la localisation dans  $\Delta$  et l'expérience test pour l'orientation  $\mathbf{n}$  du spin fourniraient l'une ou l'autre la réponse "oui" avec certitude si l'on effectuait l'une ou l'autre expérience sur un tel électron. En revanche l'expérience test pour la localisation dans une région  $\Delta'$  disjointe de  $\Delta$  fournirait la réponse "non" et l'expérience test pour l'orientation  $-\mathbf{n}$  du spin également. Par ailleurs nous savons qu'un électron localisé dans une région  $\Delta$  aussi petite que l'on veut ne peut pas posséder simultanément une quantité de mouvement localisée dans un domaine de valeur aussi petit

que l'on veut. Dans ces conditions l'orientation du spin selon  $\mathbf{n}$  et la localisation d'un électron dans une région  $\Delta$  tendant vers un point  $\mathbf{x}$  caractérisent complètement un état de l'électron. A la limite cet état est décrit par un vecteur noté  $|\mathbf{x}, \mathbf{n}\rangle$  et il suit des considérations précédentes que  $|\mathbf{x}', \mathbf{n}'\rangle$  et  $|\mathbf{x}, -\mathbf{n}\rangle$  sont orthogonaux à  $|\mathbf{x}, \mathbf{n}\rangle \forall \mathbf{x}' \neq \mathbf{x}$  et  $\forall \mathbf{n}'$ . Posons maintenant

$$|\mathbf{x}, \sigma\rangle = |\mathbf{x}, \sigma \mathbf{e}_z\rangle \quad \sigma = \pm 1 \quad \forall \mathbf{x} \quad (1.27)$$

L'ensemble des vecteurs d'état  $|\mathbf{x}, \sigma\rangle$ , décrivant l'état où l'électron est à la fois localisé en  $\mathbf{x}$  et possède un spin orienté selon  $\sigma \mathbf{e}_z$ , forment une base orthogonale de l'espace d'Hilbert  $\mathcal{H}$  servant à décrire l'électron.

$$\langle \mathbf{x}', \sigma' ; \mathbf{x}, \sigma \rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta_{\sigma}^{\sigma'} \quad (1.28)$$

Dans ces conditions, tout vecteur  $|\psi\rangle$  de l'espace d'Hilbert est entièrement défini par ses composantes selon les vecteurs de base  $|\mathbf{x}, \sigma\rangle$ . Nous posons

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, \sigma | \psi \rangle \quad (1.29)$$

et par conséquent

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma = \pm 1} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \Psi_{\sigma}(\mathbf{x}) |\mathbf{x}, \sigma\rangle \quad (1.30)$$

On dit alors que l'état de l'électron est décrit par une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{x})$  à deux composantes  $\Psi_{\sigma}(\mathbf{x})$ ,  $\sigma = \pm 1$ . Il est ainsi commode d'utiliser l'écriture matricielle et poser

$$\psi(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \Psi_{+1}(\mathbf{x}) \\ \Psi_{-1}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{composante } \uparrow \text{ dite "up"} \\ \text{composante } \downarrow \text{ dite "down"} \end{array} \quad (1.31)$$

Dans ces conditions le produit scalaire de deux vecteurs  $|\varphi\rangle$  et  $|\psi\rangle$  s'écrit

$$\begin{aligned} \langle \varphi, \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \varphi^+(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{x} \begin{bmatrix} \varphi_{+1}(\mathbf{x})^* & \varphi_{-1}(\mathbf{x})^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{+1}(\mathbf{x}) \\ \Psi_{-1}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.32)$$



Il suit finalement de ce qui précède que l'espace d'Hilbert  $\mathcal{H}$  servant à décrire l'électron est isomorphe au produit tensoriel de l'espace  $L^2(\mathbb{R}^3, d^3 \mathbf{x})$  par  $\mathbb{C}^2$

$$\mathcal{H}_{\text{électron}} = \underbrace{L^2(\mathbb{R}^3, d^3 \mathbf{x})}_{\mathcal{H}_{\text{spatial}}} \otimes \underbrace{\mathbb{C}^2}_{\mathcal{H}_{\text{spin}}} \quad (1.33)$$

Les observables fondamentales de l'électron

**Position  $\mathbf{q}$**

$$\mathbf{q} \psi(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \psi(\mathbf{x}) \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{x} \psi_{+1}(\mathbf{x}) \\ \mathbf{x} \psi_{-1}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{spatial}} \otimes \mathbb{1}_{\text{spin}} \quad (1.35)$$

**Quantité de mouvement  $\mathbf{p}$**

$$\mathbf{p} \psi(\mathbf{x}) = -i\hbar \nabla \psi(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} -i\hbar \nabla \psi_{+1}(\mathbf{x}) \\ -i\hbar \nabla \psi_{-1}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \quad (1.36)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_{\text{spatial}} \otimes \mathbb{1}_{\text{spin}} \quad (1.37)$$

**Observable de spin  $\mathbf{s}$  (par définition)**

$$\mathbf{s} \psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \begin{bmatrix} \psi_{+1}(\mathbf{x}) \\ \psi_{-1}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

$$\mathbf{s} = \mathbb{1}_{\text{spatial}} \otimes \boldsymbol{\sigma}_{\text{spin}} / 2 \quad (1.39)$$

Ainsi d'une part

$$\mathbf{q} | \mathbf{x}, \mathbf{n} \rangle = \mathbf{x} | \mathbf{x}, \mathbf{n} \rangle$$

et d'autre part

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{s} | \mathbf{x}, \mathbf{n} \rangle = \frac{1}{2} | \mathbf{x}, \mathbf{n} \rangle \quad \forall \mathbf{n} \text{ et } \mathbf{x}$$

C'est maintenant l'opérateur  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}$  que nous appellerons l'observable de spin selon la direction  $\mathbf{n}$ .

Relations de commutation fondamentales

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q} &= (q^1, q^2, q^3) & \mathbf{p} &= (p_1, p_2, p_3) & \mathbf{s} &= (s_1, s_2, s_3) \\
 [q^i, q^k] &= 0 & [p_i, p_k] &= 0 & & \\
 \text{et} & [q^i, p_k] = i\hbar \delta_k^i \mathbb{1} & \forall i, k &= 1, 2, 3 & & \\
 [q^i, s_k] &= 0 & [p_i, s_k] &= 0 & \forall i, k &= 1, 2, 3 \\
 \text{et} & \mathbf{s} \wedge \mathbf{s} = i \mathbf{s} & & & & 
 \end{aligned} \tag{1.40}$$

Bien entendu les opérateurs  $q^i$ ,  $p_k$  et  $s_k$  sont autoadjoints par rapport au produit scalaire (1.32).

Electron en présence d'un champ électromagnétique extérieur

## Champ électromagnétique extérieur

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \quad \text{et} \quad \Phi(\mathbf{x}, t)$$

Ignorons pour l'instant les propriétés magnétiques de l'électron. L'évolution est régie par l'hamiltonien suivant (si l'on néglige le rayonnement)

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t))^2 + e \Phi(\mathbf{q}, t) \tag{1.41}$$

où  $m$  : masse de l'électron

$e$  : charge de l'électron (avec son signe)

Les opérateurs  $\mathbf{A}(\mathbf{q}, t)$  et  $\Phi(\mathbf{q}, t)$  sont définis par les égalités

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{A}(\mathbf{q}, t) \psi)(\mathbf{x}) &= \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}) \\
 \text{et} & & & & & \\
 (\Phi(\mathbf{q}, t) \psi)(\mathbf{x}) &= \Phi(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}) \quad , \quad \forall \psi .
 \end{aligned} \tag{1.42}$$

### Cas du champ magnétique uniforme constant

Soit un champ d'induction  $\mathbf{B}(\mathbf{x}, t) \equiv \mathbf{B}$  uniforme et constant. Alors

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{x} \quad \text{avec} \quad \text{div} \mathbf{A} = 0 \quad \text{et} \quad \Phi = 0 \quad (1.43)$$

Dans ces conditions, l'hamiltonien (1.41) développé s'écrit

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - \frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}) + \mathbf{A}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}(\mathbf{q})^2 \\ &= \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - \frac{e}{2m} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{q} \wedge \mathbf{p}) + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B}^2 \mathbf{q}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{q})^2) \end{aligned} \quad (1.44)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{= L} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{terme diamagnétique}}$

$L$  : opérateurs moment orbital

La dernière égalité découle du fait que

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}) + \mathbf{A}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{p} = 2 \mathbf{A}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{p} = (\mathbf{B} \wedge \mathbf{q}) \cdot \mathbf{p} = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{q} \wedge \mathbf{p})$$

### Effet Zeeman de l'atome d'hydrogène

**Atome d'hydrogène** : un électron en présence du champ électrostatique d'un proton (classique) fixé à l'origine

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{x}|} \quad (1.45)$$

**Effet Zeeman** : l'atome d'H est mis en présence d'un champ d'induction uniforme et constant  $\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \mathbf{B} = (0, 0, B)$ . On observe alors un déplacement des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en fonction de l'intensité  $B$  du champ d'induction.

Le champ d'induction n'est pas suffisamment intense pour que le terme diamagnétique ne soit pas négligeable. Dans ces conditions l'hamiltonien du système s'écrit

$$H = H_{\text{atome}} - \frac{e}{2m} B L_z \quad (1.46)$$

où

$$H_{\text{atome}} = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{q}|} \quad (1.47)$$

Posons

$$\mathbf{L} = \hbar \boldsymbol{\ell} \quad (1.48)$$

On sait bien que les opérateurs  $H_{\text{atome}}$ ,  $\ell^2$  et  $\ell_z$  commutent entre eux. En revanche ils ne forment pas un ensemble complet d'opérateurs auto-adjoints qui commutent. En effet, il reste le degré de liberté interne qu'est le "spin". Or l'opérateur autoadjoint  $s_z$  commute avec  $H_{\text{atome}}$ ,  $\ell^2$  et  $\ell_z$ . On vérifie alors aisément que ces quatre opérateurs autoadjoints

$$H_{\text{atome}}, \ell^2, \ell_z \text{ et } s_z$$

forment un ensemble complet. On constate ensuite que les vecteurs propres correspondant peuvent s'écrire

$$|n, \ell, m_\ell, m_s\rangle$$

avec pour valeurs d'indexes

$$n = 1, 2, \dots \quad \ell = 0, 1, \dots, n-1 \quad m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \quad (1.49)$$

$$\text{et} \quad m_s = \pm 1/2$$

Dans ces conditions

$$\begin{aligned} H_{\text{atome}} |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle &= E_n |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle \\ \ell^2 |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle &= \ell(\ell+1) |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle \end{aligned} \quad (1.50)$$

$$\ell_z |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle = m_\ell |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle$$

$$s_z |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle = m_s |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle$$

avec

$$E_n = -\frac{\alpha^2 m c^2}{2 n^2} \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (1.51)$$

La grandeur sans dimension  $\alpha$  s'appelle la **constante de structure fine**. Le symbole  $c$  désigne la vitesse de la lumière dans le vide.

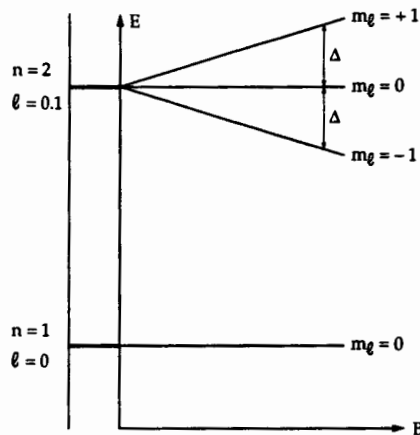
Cela dit, les vecteurs  $|n, \ell, m_\ell, m_s\rangle$  sont également des vecteurs propres de l'hamiltonien (1.46). Manifestement

$$H |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle = \left( H_{\text{atome}} - \frac{e \hbar}{2m} B \ell_z \right) |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle = E |n, \ell, m_\ell, m_s\rangle$$

d'où

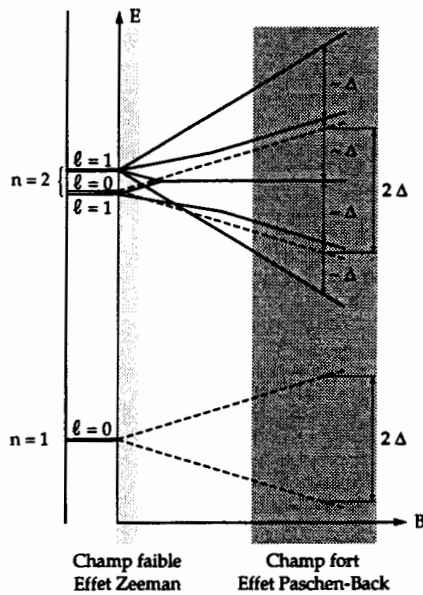
$$E = E_n - \frac{e \hbar}{2m} m_\ell B = E_n + \mu_B m_\ell B \quad (1.52)$$

Nous avons posé  $\mu_B = |e| \hbar / 2m$ . Cette dernière grandeur possède la dimension d'un moment magnétique. On l'appelle le **magnéton de Bohr** (de l'électron). Ainsi, la présence d'un champ d'induction lève partiellement la dégénérescence des niveaux de l'atome d'hydrogène. En fait, selon (1.52), il reste une dégénérescence par rapport à  $\ell$  et  $m_s$ .



**Déplacements des niveaux  $n = 1$  et  $2$  de l'atome d'hydrogène en fonction du champ d'induction appliqué  $B$  tels qu'ils sont prédits par la formule (1.52).**

Or, l'expérience fournit une structure des niveaux d'énergie présentant l'allure suivante



Représentation qualitative des déplacements des niveaux  $n = 1$  et  $2$  de l'atome d'hydrogène en fonction du champ d'induction appliqué  $B$ . Pour la lisibilité, les échelles n'ont pas été respectées. Les lignes tracées en pointillé correspondent aux niveaux  $\ell = 0$  et les lignes en trait continu aux niveaux  $\ell = 1$ . Le symbole  $\Delta$  désigne la grandeur  $\mu_B B$ .

Parmi les différences que l'on observe entre les niveaux prédits par (1.52) et les niveaux expérimentaux, il y a d'abord une levée de dégénérescence (à champ  $B$  nul) des niveaux d'énergie des états associés à un même nombre quantique principal  $n$ . Ces levées de dégénérescence, appelée **structure fine de l'atome**, s'expliquent jusqu'à un haut degré de précision par l'adjonction de termes correctifs d'origine relativiste dans l'hamiltonien  $H_{\text{atome}}$ . En fait ces termes correctifs seront dérivés de la théorie quantique de l'électron relativiste au paragraphe 2.8.

Outre ces dernières différences (concernant la situation où  $B = 0$ ) il y a la levée de dégénérescence due au champ d'induction  $B$  lui-même qui, dans sa structure, diffère profondément de celle prédite par (1.52). Parmi les causes qui sont à l'origine de ce désaccord il y a assurément le fait de ne pas avoir envisagé d'interaction entre les degrés de liberté internes de l'électron (son "spin") et le champ d'induction. Ce fait est manifeste si l'on se réfère aux levées de dégénérescence typiques que l'on observe pour les niveaux  $\ell = 0$ .

De manière générale, on constate qu'en champ fort, c'est-à-dire lorsque l'influence du champ extérieur prédomine sur la structure fine, un accord qualitatif et quantitatif très satisfaisant est obtenu si l'on pose

$$E = E_{n\ell} \dots + \mu_B (m_\ell + g m_s) B \quad (1.53)$$

avec  $E_{n\ell} \dots$  indépendant de  $B$  et  $g \cong 2$ . Cela revient à ajouter à

l'hamiltonien (1.46) un terme d'interaction entre le "spin" de l'électron et le champ  $\mathbf{B}$  de la forme  $g \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}$ . Ainsi l'hamiltonien Zeeman s'écrit

$$H = H_{\text{atome}} + \mu_B (\boldsymbol{\ell} + g \mathbf{s}) \cdot \mathbf{B} \quad (1.54)$$

Finalement, si l'on examine attentivement le terme  $\mu_B (\boldsymbol{\ell} + g \mathbf{s}) \cdot \mathbf{B}$  ce dernier suggère fortement d'interpréter  $-\mu_B (\boldsymbol{\ell} + g \mathbf{s})$  comme étant représentatif d'un moment magnétique puisque l'énergie de couplage  $E$  entre un moment magnétique dipolaire  $\boldsymbol{\mu}$  et un champ d'induction  $\mathbf{B}$  s'écrit  $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$  (voir (1.1)). Dans ces conditions  $-\mu_B \boldsymbol{\ell}$  décrit le moment magnétique produit par l'état orbital de l'électron et  $-g \mu_B \mathbf{s}$  un moment magnétique intrinsèque porté par l'électron. Le facteur  $g \cong 2$  s'appelle le **facteur gyromagnétique de l'électron**.

#### 1.4 Rotations infinitésimales. Moment orbital, moment cinétique et spin de l'électron

Il est important de discuter maintenant l'action des rotations sur les états de l'électron. Soit  $R(\omega)$  une rotation des points de l'espace par rapport à l'origine. L'image d'un "point"  $\mathbf{x}$  sous l'action d'une telle rotation s'écrit  $R(\omega) \mathbf{x}$  et similairement l'image d'une direction  $\mathbf{n}$  s'écrit  $R(\omega) \mathbf{n}$ .

Il est manifeste que l'effet d'une rotation active sur un électron dans l'état  $|\mathbf{x}, \mathbf{n}\rangle$  aura pour résultat cet électron dans l'état  $|R(\omega) \mathbf{x}, R(\omega) \mathbf{n}\rangle$ . Ainsi, dans le cas général d'un électron dans un état arbitraire  $|\psi\rangle$ , de fonctions d'onde  $\psi_\sigma(\mathbf{x})$

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma' = \pm 1} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{x}' \psi_{\sigma'}(\mathbf{x}') |\mathbf{x}', \sigma'\rangle \quad (1.55)$$

on a l'état résultant

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \sum_{\sigma' = \pm 1} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{x}' \psi_{\sigma'}(\mathbf{x}') |R(\omega) \mathbf{x}', R(\omega) (\sigma' \mathbf{e}_3)\rangle \\ &= \sum_{\sigma' = \pm 1} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{x} \psi_{\sigma'}(R(\omega)^{-1} \mathbf{x}) |\mathbf{x}, R(\omega) (\sigma' \mathbf{e}_3)\rangle \end{aligned}$$

vu la définition (1.27).

La dernière égalité résulte du changement de variables consistant à intégrer selon  $\mathbf{x} = R(\omega) \mathbf{x}'$  au lieu de  $\mathbf{x}'$ . Cela dit, il est évident que le vecteur  $|\mathbf{x}, R(\omega)(\sigma' \mathbf{e}_3)\rangle$  doit s'exprimer comme une combinaison linéaire des vecteurs  $|\mathbf{x}, \sigma\rangle$ . Plus précisément il suit de (1.39), (1.21) et (1.22) que

$$|\mathbf{x}, R(\omega)(\sigma' \mathbf{e}_3)\rangle = \sum_{\sigma = \pm 1} |\mathbf{x}, \sigma\rangle U(\omega)_{\sigma \sigma'}$$

où  $U(\omega)_{\sigma \sigma'}$  désigne les éléments de matrice de (1.22). L'indice  $\sigma$  tient lieu d'indice de ligne et  $\sigma'$  d'indice de colonne. Finalement, il découle ce de qui précède que

$$\langle \mathbf{x}, \sigma | \psi' \rangle \equiv \psi'_{\sigma}(\mathbf{x}) = \sum_{\sigma' = \pm 1} U(\omega)_{\sigma \sigma'} \psi_{\sigma'}(R(\omega)^{-1} \mathbf{x})$$

où encore en termes matriciels

$$\psi'(\mathbf{x}) = U(\omega) \psi(R(\omega)^{-1} \mathbf{x}) = e^{-i\omega \cdot \sigma/2} \psi(R(\omega)^{-1} \mathbf{x}) \quad (1.56)$$

Cette dernière relation fournit donc la fonction d'onde à deux composantes de l'électron après rotation en fonction de sa fonction d'onde à deux composantes initiale.

On vérifie alors aisément que l'application  $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$  définit un opérateur **unitaire**  $\mathcal{U}(\omega): \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  traduisant l'action de la rotation  $R(\omega)$  sur tous les états de l'électron.

$$(\mathcal{U}(\omega) \psi)(\mathbf{x}) = e^{-i\omega \cdot \sigma/2} \psi(R(\omega)^{-1} \mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \text{ et } \forall \psi \quad (1.57)$$

### Action des rotations infinitésimales

Considérons maintenant l'action d'une rotation infinitésimale  $R(\delta\omega)$  en ne retenant que les termes du premier ordre en  $\delta\omega$ . On a

$$U(\delta\omega) = e^{-i\delta\omega \cdot \sigma/2} = \mathbb{1} - i\delta\omega \cdot \sigma/2$$

et

$$R(\delta\omega)^{-1} \mathbf{x} = \mathbf{x} - \delta\omega \wedge \mathbf{x}.$$

Dans ces conditions

$$(\mathcal{U}(\delta\omega) \psi)(\mathbf{x}) \equiv (\mathbb{1} - i\delta\omega \cdot \sigma/2) \psi(\mathbf{x} - \delta\omega \wedge \mathbf{x})$$



$$\begin{aligned} &\equiv \psi(\mathbf{x}) - i \delta\omega \sigma/2 \psi(\mathbf{x}) - (\delta\omega \wedge \mathbf{x}) \nabla \psi(\mathbf{x}) \\ &\equiv \psi(\mathbf{x}) - i \delta\omega \cdot (\sigma/2 - i \mathbf{x} \wedge \nabla) \psi(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

Finalement, compte tenu des définitions (1.38) et (1.48) il vient

$$(\mathcal{U}(\delta\omega) \psi)(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) - i (\delta\omega \cdot (\mathbf{s} + \boldsymbol{\ell})) \psi(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \text{ et } \forall \psi \quad (1.58)$$

En d'autres termes

$$\mathcal{U}(\delta\omega) = \mathbb{1} - i \delta\omega \cdot \mathbf{j} \quad (1.59)$$

où nous avons posé

$$\mathbf{j} = \boldsymbol{\ell} + \mathbf{s} \quad (1.60)$$

Les 3 opérateurs  $\mathbf{j}$  s'appellent les **générateurs de l'action des rotations** sur  $\mathcal{H}$ . Mentionnons pour terminer qu'il résulte ce de qui précède que

$$\mathcal{U}(\omega) = e^{-i\omega \cdot \mathbf{j}} \quad \forall R(\omega) \quad (1.61)$$

### Hamiltoniens invariants par rotation

On dit qu'un hamiltonien  $H$  est invariant par rotation si et seulement si

$$\mathcal{U}(\omega) H \mathcal{U}(\omega)^{-1} = H \quad \forall R(\omega) \quad (1.62)$$

**Exemple :** L'hamiltonien  $H_{\text{atome}}$  (1.47) est un exemple d'hamiltonien invariant par rotation. En revanche, lorsqu'un champ d'induction uniforme est appliqué, l'invariance par rotation est brisée par le terme  $\mu_B (\boldsymbol{\ell} + g \mathbf{s}) \cdot \mathbf{B}$ .

Lorsqu'un hamiltonien est invariant par rotation il suit de la définition que pour toute rotation infinitésimale  $R(\delta\omega)$  on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(\delta\omega) H \mathcal{U}(\delta\omega)^{-1} &\equiv (\mathbb{1} - i \delta\omega \cdot \mathbf{j}) H (\mathbb{1} + i \delta\omega \cdot \mathbf{j}) \\ &\equiv H - i \delta\omega \cdot [\mathbf{j}, H] + \dots = H \quad \forall \delta\omega \end{aligned}$$

En conséquence

$$[\mathbf{j}, H] = 0 \quad (1.63)$$

Réciproquement lorsque  $H$  commute avec les composantes de  $\mathbf{j}$  alors  $H$ , bien entendu, commute avec  $\mathcal{U}(\omega) = \exp(-i\omega \cdot \mathbf{j}) \quad \forall \omega$  et de ce fait est invariant par rotation. En conclusion

$$H \text{ invariant par rotation} \iff [H, \mathbf{j}] = 0 \quad (1.64)$$

### Moment cinétique intrinsèque ou "spin" de l'électron

Il est temps maintenant de rappeler que les opérateurs  $\mathbf{j}$  sont autoadjoints et par conséquent définissent chacun une observable. En fait il convient de poser

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{j} = \hbar \boldsymbol{\ell} + \hbar \mathbf{s} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1.65)$$

Rappelons que  $\mathbf{L} = \hbar \boldsymbol{\ell}$  n'est rien d'autre que le moment orbital par rapport à l'origine. Par ailleurs nous avons posé

$$\mathbf{S} = \hbar \mathbf{s}. \quad (1.66)$$

En termes plus physiques l'implication (1.64) nous dit que lorsque l'hamiltonien est invariant par rotation alors les trois observables  $\mathbf{J}$  sont des **constantes du mouvement**.

Or, la notion d'invariance par rotation existe aussi pour un hamiltonien classique. Chaque fois qu'un hamiltonien classique est invariant par rotation le **moment cinétique total** du système est une **constante du mouvement**. Ce dernier fait nous conduit tout naturellement à interpréter les opérateurs  $\mathbf{J}$  comme les composantes du moment cinétique (total) de l'électron. Il faut souligner que cette interprétation est tout à fait légitime puisque d'après (1.65)  $\mathbf{J}$  est constitué d'un terme de moment orbital  $\mathbf{L}$  et d'un terme  $\mathbf{S}$  traduisant la contribution des degrés de liberté internes de l'électron au moment cinétique total.

Ainsi les observables  $\mathbf{S}$  correspondent à un **moment cinétique intrinsèque** de l'électron. Ce fait a suggéré que l'on pourrait attribuer ce moment cinétique intrinsèque à un "mouvement de rotation de l'électron sur lui-même" d'où le terme anglo-saxon malheureux de "spin" qui signifie "tourner, pivoter". Hormis les contradictions de principes qui s'opposent à une telle interprétation il y a le fait d'expérience que l'électron ne possède pas

d'inertie interne (échos de spins). Une inertie interne se traduirait en effet par l'existence d'un tenseur d'inertie non-nul et une "énergie cinétique de spin" devrait figurer dans l'hamiltonien de l'électron libre déjà.

Ainsi l'électron est porteur d'un moment cinétique intrinsèque (sans qu'il y ait "mouvement de substance") et d'un moment magnétique dipolaire permanent (sans qu'il y ait "circulation" d'un courant de charges électriques). Pour terminer comparons les relations existant entre le moment magnétique d'origine orbital et le moment orbital  $L$  d'une part et le moment magnétique intrinsèque et le moment cinétique intrinsèque  $S$  d'autre part. Selon (1.54)

$$\mu_{\text{orbital}} = \frac{e}{2m} L \quad \mu_{\text{intrinsèque}} = g \frac{e}{2m} S \quad (1.67)$$

avec  $g \cong 2$ . La valeur  $g \cong 2$  est prédite par la théorie relativiste de l'électron. La valeur expérimentale de  $g$  est en fait

$$g = 2.002319314 \pm 8 \cdot 10^{-9} \quad (1.68)$$

Le faible écart par rapport à la valeur  $g = 2$  trouve une explication dans le cadre de l'électrodynamique quantique.

Rappelons enfin que selon (1.40) on a

$$S \wedge S = i \hbar S. \quad (1.69)$$

Ces relations de commutation sont typiques du moment cinétique. Or,

$$S^2 = \hbar^2 3/4 \mathbb{1} = \hbar^2 s(s+1) \mathbb{1} \quad \text{avec } s = \frac{1}{2} \quad (1.70)$$

L'interprétation de  $S$  en termes d'observables de moment cinétique nous amène finalement à attribuer à l'électron un nombre quantique de moment cinétique (intrinsèque)  $s = 1/2$ . C'est là la raison de la terminologie attribuant à l'électron un spin  $1/2$ .

### Relations de commutation concernant les moments cinétiques orbital, intrinsèque et total de l'électron

Les relations de commutation suivantes découlent directement des définitions et des relations de commutation fondamentales (1.40).

$L = q \wedge p = \hbar \ell$	$S = \hbar s$	$J = L + S$	
$L \wedge L = i\hbar L$	$S \wedge S = i\hbar S$		
$[L_i, S_k] = 0 \quad \forall i, k$	$\Rightarrow$	$J \wedge J = i\hbar J$	(1.71)
$J \wedge L = i\hbar L$	et	$J \wedge S = i\hbar S$	

Notamment

$$[L^2, J] = 0 \quad \text{et} \quad [S^2, J] = 0 \quad (1.72)$$

En revanche  $J^2$  ne commute pas avec les composantes de  $L$  et  $S$ . En fait

$$[J^2, L] = -[J^2, S] = 2i\hbar L \wedge S \quad (1.73)$$

Il y a, parmi ces opérateurs, deux ensembles d'opérateurs qui commutent qu'il est important de retenir

- 1) L'ensemble  $L^2, L_z, S^2$  et  $S_z$  (1.74)

- 2) L'ensemble  $J^2, L^2, S^2$  et  $J_z$  (1.75)

On notera toutefois que le rôle de  $S^2$  est présentement trivial puisque  $S^2 = 3/4 \hbar^2 \mathbb{1}$ .

Base standard de vecteurs propres du moment cinétique total de l'électron

Soit  $\Gamma$  un opérateur (ou un ensemble d'opérateurs) qui avec  $J^2, L^2, S^2$  et  $J_z$  forme un ensemble complet d'opérateurs qui commutent. Notons  $|\gamma, j, \ell, m_j\rangle$  les vecteurs propres communs à cet ensemble d'opérateurs.

$$\begin{aligned}
 \Gamma |\gamma, j, \ell, m_j\rangle &= \gamma |\gamma, j, \ell, m_j\rangle \\
 J^2 |\gamma, j, \ell, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |\gamma, j, \ell, m_j\rangle \\
 L^2 |\gamma, j, \ell, m_j\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1) |\gamma, j, \ell, m_j\rangle \\
 J_z |\gamma, j, \ell, m_j\rangle &= \hbar m_j |\gamma, j, \ell, m_j\rangle
 \end{aligned} \quad (1.76)$$

avec  $j = 1/2, 3/2, \dots$ ,  $\ell = j \pm 1/2$  et  $m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$ .

Si maintenant l'opérateur (ou l'ensemble des opérateurs)  $\Gamma$  commute(nt) non seulement avec  $J^2$  mais avec chacune des composantes de  $\mathbf{J}$  alors

$$\Gamma J_{\pm} | \gamma, j, \ell, m_j \rangle = J_{\pm} \Gamma | \gamma, j, \ell, m_j \rangle = \gamma J_{\pm} | \gamma, j, \ell, m_j \rangle$$

avec  $J_{\pm} = J_x \pm i J_y$ . Comme par ailleurs nous savons que  $J_{\pm} | \gamma, j, \ell, m_j \rangle$  est un vecteur propre de  $J^2$ ,  $L^2$  et  $J_z$  pour les valeurs propres  $\hbar^2 j(j+1)$ ,  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$  et  $\hbar(m_j \pm 1)$  respectivement, nous en concluons qu'à un facteur près

$$J_{\pm} | \gamma, j, \ell, m_j \rangle = | \gamma, j, \ell, m_j \pm 1 \rangle$$

On montre aisément que ce facteur est en valeur absolue égal à  $\hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)}$ . En fait il est défini à un facteur de phase près. Si les phases des vecteurs propres  $| \gamma, j, \ell, m_j \rangle$  normés à 1 sont choisies de telle manière que finalement

$$J_{\pm} | \gamma, j, \ell, m_j \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j \pm 1)} | \gamma, j, \ell, m_j \pm 1 \rangle \quad (1.77)$$

$$\forall \gamma, j, \ell \text{ et } m_j$$

On dit que ces vecteurs propres constituent une base (orthonormée) **standard** de  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  par rapport à l'action du groupe des rotations sur  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$ . L'argument qui précède supposait que le spectre de (ou des) opérateurs  $\Gamma$  était discret. La généralisation de ce qui précède au cas d'un spectre continu est immédiate.

On note  $\mathcal{H}_{\gamma, j, \ell}$  le sous-espace engendré par les  $2j + 1$  vecteurs  $| \gamma, j, \ell, m_j \rangle$ ,  $m_j = -j, \dots, j$ .

Le sous-espace  $\mathcal{H}_j$  engendré par les sous-espaces  $\mathcal{H}_{\gamma, j, \ell} \forall \ell, \gamma$  et pour  $j$  fixé, est appelé la **composante isotypique, de type  $j$ , de l'espace  $\mathcal{H}$**  par rapport à l'action du groupe des rotations. C'est le sous-espace des états de moment cinétique  $j$  donné.

Il est également utile d'introduire les sous-espaces  $\mathcal{H}_{\ell, m_j}$  engendrés par les vecteurs  $| \gamma, j, \ell, m_j \rangle \forall \gamma$  et pour  $j, \ell, m_j$  fixés.

## CHAPITRE 2

### THEORIE DE DIRAC DE L'ELECTRON RELATIVISTE

#### 2.1 Considérations relatives à l'équation de Klein-Gordon

Nous commençons par un bref rappel concernant la dynamique relativiste de la particule en présence d'un champ électromagnétique extérieur. Ensuite, nous procéderons à un rapide survol de la problématique soulevée par la formulation de cette même dynamique dans le cadre de la mécanique ondulatoire. C'est volontairement que nous utilisons ici le terme désuet de "mécanique ondulatoire". En effet, les théories "quantiques" relativistes de la particule telles que celles formulées par Klein-Gordon ou Dirac sont essentiellement basées sur la recherche d'une équation d'onde covariante relativiste pour l'onde associée de de Broglie, la fonction d'onde étant "tacitement" pensée en terme de champ classique. C'est donc dans ce cadre conceptuel (qui n'est pas strictement celui de la mécanique quantique d'aujourd'hui) que nous menons notre discussion.

#### Rappel concernant la dynamique relativiste classique de la particule

Considérons une particule massive de masse au repos  $m$  et de charge  $e$ . Soient  $\mathbf{p}$  sa quantité de mouvement,  $E$  son énergie et  $\mathbf{q}$  sa position à l'instant  $t$ . En présence d'un champ électromagnétique extérieur décrit par un potentiel-vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  et un potentiel scalaire  $\Phi(\mathbf{x}, t)$ , la condition de masse

$$(E - e \Phi(\mathbf{q}, t))^2 = c^2 (\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t))^2 + m^2 c^4 \quad (2.1)$$

est satisfaite dans la mesure où les effets du rayonnement électromagnétique peuvent être négligés.

En outre, dans le cadre des mêmes hypothèses, l'évolution de la particule est régie par l'hamiltonien

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = c \sqrt{(\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t))^2 + m^2 c^2} + e \Phi(\mathbf{q}, t) \quad (2.2)$$

Les équations d'évolution découlant de ce dernier hamiltonien s'écrivent

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)}{m(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)} \quad (2.3.i)$$

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = - \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\partial \mathbf{q}} = e \frac{\mathbf{p}^i - e A^i(\mathbf{q}, t)}{m(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)} \nabla A_i(\mathbf{q}, t) - e \nabla \Phi(\mathbf{q}, t) \quad (2.3 ii)$$

où nous avons posé

$$m(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \equiv \frac{1}{c} \sqrt{(\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t))^2 + m^2 c^2} \quad (2.3 iii)$$

Or, il suit de ces équations que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( m(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right) &= \frac{d\mathbf{p}}{dt} - e \left( \partial_t \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) + \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \cdot \nabla \right) \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) \right) \\ &= e \nabla \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) \right) - e \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \cdot \nabla \right) \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) - e \partial_t \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) - e \nabla \Phi(\mathbf{q}, t) \end{aligned}$$

En d'autres termes

$$\frac{d}{dt} \left( m(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right) = e \frac{d\mathbf{q}}{dt} \wedge \mathbf{B}(\mathbf{q}, t) + e \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) \quad (2.4 i)$$

Dans le membre de droite de cette dernière relation nous reconnaissons l'expression de la force de Lorentz subies par la particule et dans le membre de gauche l'expression de la force d'inertie pour une particule de masse

$$m(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left( \frac{d\mathbf{q}}{dt} \right)^2}} \quad (2.4 ii)$$

dépendant de l'état de mouvement de la particule.

Essai de formulation d'une théorie quantique de l'électron relativiste via le "principe" de correspondance

Les hypothèses qui sont à la base de cette formulation sont les suivantes

- 1) La particule est décrite par une fonction d'onde  $\psi(x)$  où  $x \equiv (x^1, x^2, x^3, x^4) = (x, t)$  caractérise une position  $x$  à l'instant  $t$  relativement à un référentiel  $\mathcal{R}$ .
- 2) Lors d'un changement de référentiel  $\mathcal{R} \rightarrow \mathcal{R}'$  associé à une transformation de Lorentz  $\Lambda : x \rightarrow x' = \Lambda x$  la fonction d'onde se transforme selon la loi

$$\psi'(x') = \psi(\Lambda^{-1} x'), \quad \forall x' \quad (2.5)$$

La fonction d'onde image  $\psi'$  décrit la particule relativement au nouveau référentiel  $\mathcal{R}'$

- 3) L'"observable position"  $q$  est donnée par

$$q \psi(x) = x \psi(x), \quad \forall x$$

et la densité de probabilité de présence s'écrit

$$\rho(x, t) = |\psi(x)|^2$$

- 4) L'"observable quantité de mouvement"  $p$  est donnée par

$$p \psi(x) = -i \hbar \nabla \psi(x), \quad \forall x \quad (2.6)$$

Compte tenu de ces dernières hypothèses la mise en application du principe de correspondance basée sur l'hamiltonien classique (2.2) nous conduit à une équation de Schrödinger de la forme

$$\begin{aligned} i \hbar \partial_t \psi(x, t) &= \\ &= \left\{ c \sqrt{(-i \hbar \nabla - e \mathbf{A}(x, t))^2 + m^2 c^2} + e \Phi(x, t) \right\} \psi(x, t) \end{aligned} \quad (2.7)$$

censée régir l'évolution de la fonction d'onde d'une particule de masse  $m$  et de charge  $e$  en présence d'un champ électromagnétique extérieur  $\mathbf{A}(x, t)$ ,  $\Phi(x, t)$ .



Or, cette dernière équation d'évolution n'est pas covariante relativiste. Pour mettre ce fait en évidence commençons par observer que lors d'une transformation de Lorentz

$$x'^{\mu} = \Lambda^{\mu}_{\nu} x^{\nu} \quad (2.8)$$

les dérivations partielles relativement à l'espace et au temps se transforment de manière contragrédiente comme suit

$$\partial_{\nu} \equiv \frac{\partial}{\partial x^{\nu}} = \frac{\partial x'^{\mu}}{\partial x^{\nu}} \frac{\partial}{\partial x'^{\mu}} = \Lambda^{\mu}_{\nu} \frac{\partial}{\partial x'^{\mu}} \equiv \Lambda^{\mu}_{\nu} \partial'_{\mu} \quad (2.9)$$

Mais, contrairement au cas des transformations de Galilée, les coefficients  $\Lambda^4_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  des transformations de Lorentz ne sont jamais tous nuls. Cela a notamment pour conséquence que

$$\partial_i = \Lambda^k_i \partial'_k + \Lambda^4_i \partial'_4$$

En d'autres termes, après substitution des variables  $x$  aux variables  $x'$  dans (2.7) il apparaît dans le membre de droite, sous la racine, des termes en  $\partial'_i$  et  $\partial'^2_4$ . Ces derniers ne sont pas transférables au membre de gauche en contribution de la forme  $\partial'_i$  et l'équation résultante n'a pas la forme de l'équation (2.7).

### L'équation de Klein-Gordon

L'équation de Klein-Gordon résulte d'une transcription de la condition de masse (2.1) via la principe de correspondance. En d'autres termes, on exige que la fonction d'onde associée à la particule satisfasse l'équation aux dérivées partielles obtenue en substituant formellement  $i\hbar \partial_t$  à  $E$  et  $-i\hbar \nabla$  à  $p$  dans (2.1). L'équation de Klein-Gordon s'écrit donc

$$\left\{ \frac{1}{c^2} (i\hbar \partial_t - e\Phi(x, t))^2 - (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A}(x, t))^2 - m^2 c^2 \right\} \psi(x, t) = 0 \quad (2.10)$$

Il est alors aisé de vérifier, via la loi de transformation (2.5), que cette dernière équation est **covariante relativiste**.

Considérons le cas d'une particule libre. Sa fonction d'onde obéit à l'équation

$$\left( \square - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi(x, t) = 0 \quad (2.11)$$

où nous avons posé

$$\square = \Delta - \frac{1}{c^2} \partial_t^2$$

La grandeur  $\hbar/mc$  s'appelle la longueur d'onde Compton de l'électron si la particule concernée est l'électron.

Déterminons les solutions ondes planes de (2.11). On cherche des solutions de la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(x, t) = \varphi_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (2.12)$$

Introduisons la forme générale (2.12) dans l'équation (2.11). Il vient

$$\left( \square - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(x, t) \equiv \left( -k^2 + \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(x, t) = 0$$

Ainsi, (2.12) est une solution de (2.11) dès que

$$\omega = \pm c \sqrt{k^2 + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2}}$$

Or, la "fonction d'onde"  $\psi_{\mathbf{k}}(x, t)$  décrit une particule d'impulsion  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  puisque

$$(-i \hbar \nabla) \psi_{\mathbf{k}}(x, t) = \hbar \mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}(x, t)$$

Par ailleurs, toujours selon le schéma de la mécanique ondulatoire, elle possède une énergie  $E = \hbar \omega$  d'où

$$E = \pm c \sqrt{p^2 + m^2 c^2} \quad (2.13)$$

Hormis l'apparition de solutions à "énergie négative" cette dernière relation est la traduction de la condition de masse classique.

L'équation de Klein-Gordon est une équation aux dérivées partielles du second ordre par rapport au temps.

Ainsi, les conditions initiales grâce auxquelles on peut déterminer l'évolution de la particule consistent en la donnée à l'instant  $t_0$  de  $\psi(x, t_0)$  et de  $\partial_t \psi(x, t_0)$ . Ce fait nous amène à conclure que l'état à l'instant  $t$  est décrit par  $\psi(x, t)$  et  $\partial_t \psi(x, t)$ . Nous ne pouvons donc pas interpréter l'équation de Klein-Gordon comme une équation d'évolution au sens de la mécanique quantique. Mais nous pouvons tenter de résoudre cette difficulté en reformulant l'équation de Klein-Gordon en terme d'équations du premier ordre par rapport au temps. Il suffit pour cela de poser  $\varphi(x, t) \equiv i \hbar \partial_t \psi(x, t) / m c^2$ . Nous obtenons ainsi un système d'équation du premier ordre par rapport au temps régissant l'évolution d'une fonction d'onde à deux composantes et équivalent à l'équation de Klein-Gordon. Il s'écrit (pour une particule libre)

$$i \hbar \partial_t \begin{bmatrix} \psi(x, t) \\ \varphi(x, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & m c^2 \\ -\hbar^2 \Delta / m + m c^2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi(x, t) \\ \varphi(x, t) \end{bmatrix}$$

Cette dernière équation a bien l'allure d'une "équation de Schrödinger", en revanche elle n'est manifestement pas covariante relativiste.

#### Autre difficulté liée à l'équation de Klein-Gordon prise comme équation d'évolution à une particule

Nous continuons à nous limiter au cas libre. La densité de courant de probabilité et la densité de probabilité de présence associées à l'équation de Klein-Gordon (libre) s'écrivent respectivement

$$j(x, t) = \frac{-i \hbar}{2 m} (\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi)^* \psi)(x, t) \quad (2.14)$$

et

$$\rho(x, t) = \frac{i \hbar}{2 m c^2} (\psi^* \partial_t \psi - (\partial_t \psi)^* \psi)(x, t) \quad (2.15)$$

Bien entendu, l'équation de continuité

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \partial_t \rho = 0 \quad (2.16)$$

est satisfaite. Nous constatons alors que, dans le cas général, la densité de probabilité (2.15) **n'est pas définie positive**. On montre aisément qu'il faut se restreindre aux états à énergies positives pour que cette dernière soit définie positive. Mais la distinction entre solutions à énergie positive et négative n'est plus possible dans le cas général où la particule est en présence d'un champ électromagnétique extérieur.

## 2.2 L'équation de Dirac pour l'électron libre

L'approche de Dirac s'affranchit de la plupart des difficultés évoquées précédemment. Elle est basée sur les hypothèses suivantes qui ne sont qu'une généralisation des hypothèses formulées au paragraphe (2.1), à savoir

- 1) L'état est décrit par une fonction d'onde à  $n$  composantes ( $n$  est à déterminer)

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{x}, t) \\ \dots \\ \psi_n(\mathbf{x}, t) \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Ces fonctions d'onde appartiennent à un espace de Hilbert

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x}) \otimes \mathbb{C}^n$$

de produit scalaire

$$\begin{aligned} \langle \psi, \varphi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\mathbf{x})^\dagger \varphi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \\ &\equiv \int_{\mathbb{R}^3} \left[ \psi_1(\mathbf{x})^*, \dots, \psi_n(\mathbf{x})^* \right] \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}) \\ \dots \\ \varphi_n(\mathbf{x}) \end{bmatrix} d^3\mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.18)$$

- 2) Lors d'un changement de référentiel  $\mathcal{R} \rightarrow \mathcal{R}'$  associé à une transformation de Lorentz  $\Lambda : \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = \Lambda \mathbf{x}$  la fonction d'onde se transforme selon la loi

$$\psi'(\mathbf{x}') = S(\Lambda) \psi(\Lambda^{-1} \mathbf{x}'), \quad \forall \mathbf{x}' \quad (2.19)$$

où  $S(\Lambda)$  désigne une matrice complexe  $n \times n$  dépendant du changement de référentiels considéré. Cette dernière loi de transformation généralise (2.5).

- 3) Pour toute fonction d'onde normée à 1 la densité de probabilité de présence  $\rho(x, t)$  est donnée par l'expression

$$\rho(x, t) = \psi(x, t)^+ \psi(x, t) \quad (2.20)$$

- 4) L'observable quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  est donnée par

$$\mathbf{p} \psi(x, t) = -i \hbar \nabla \psi(x, t) \quad (2.21)$$

Notre objectif est de construire une équation d'évolution qui satisfait les conditions suivantes

- 1.- Elle doit être covariante relativiste tout en étant de la forme bien connue

$$i \hbar \partial_t \psi(x, t) = (H \psi)(x, t) \quad (2.22)$$

où  $H$  désigne un opérateur linéaire agissant dans l'espace des fonctions d'onde. Il suit des considérations du paragraphe précédent (voir notamment (2.9) qu'une équation de la forme (2.22) ne peut être covariante relativiste que si son membre de droite ne contient que des dérivées partielles du premier ordre par rapport aux variables d'espace car, dans ces conditions, lors d'un changement de variables de  $x$  en  $x' = \Lambda x$  le membre de droite n' "engendre" que des dérivées du premier ordre par rapport au temps  $t'$ . Ces dérivées partielles par rapport à  $t'$  sont alors transférables au membre de gauche. Similairement le membre de gauche de (2.22) "engendre" des dérivées du premier ordre par rapport aux variables  $x'$ , à leur tour transférables au membre de droite. Ainsi la forme générale d'un hamiltonien  $H$  compatible avec la covariance relativiste s'écrit

$$H = c \boldsymbol{\alpha} \cdot (-i \hbar \nabla) + m c^2 \beta \quad (2.23)$$

Dans cette expression  $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha^1, \alpha^2, \alpha^3)$  et  $\beta$  désignent des matrices  $n \times n$  dépendant "à priori" de  $x$  et  $t$ .

En fait ce que nous souhaitons construire c'est une équation de Schrödinger (2.22) pour une **particule libre**. Le champ électromagnétique extérieur sera ajouté, cette dernière construction étant achevée.

En absence de champ extérieur l'hamiltonien (2.23) doit être encore invariant par translation et par rotation. Ces conditions impliquent notamment que les matrices  $n \times n$   $\alpha$  et  $\beta$  sont indépendantes de  $x$  et  $t$ .

- 2.- L'hamiltonien (2.23) doit être auto-adjoint par rapport au produit scalaire (2.18).

Comme  $\alpha$  et  $\beta$  commutent avec  $-i \hbar \nabla$  il faut et il suffit que

$$\alpha^+ = \alpha \quad \text{et} \quad \beta^+ = \beta \quad (2.24)$$

- 3.- L'hamiltonien (2.23) doit être compatible avec la condition de masse

$$E^2 = c^2 (\mathbf{p}^2 + m^2 c^2) \quad (2.25)$$

En d'autres termes il faut que l'hamiltonien (2.23) satisfasse l'identité

$$H^2 \equiv c^2 (\mathbf{p}^2 + m^2 c^2 \mathbb{1}) \quad (2.26)$$

dans le cas de la particule libre.

Or,

$$\begin{aligned} H^2 &\equiv (c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + m c^2 \beta)^2 \\ &\equiv (c \alpha^i p_i + m c^2 \beta) (c \alpha^k p_k + m c^2 \beta) \\ &\equiv c^2 \alpha^i p_i \alpha^k p_k + m c^3 (\alpha^i p_i \beta + \beta \alpha^k p_k) + m^2 c^4 \beta^2 \\ &\equiv c^2 \frac{1}{2} \{ \alpha^i, \alpha^k \} p_i p_k + m c^3 \{ \alpha^i, \beta \} p_i + m^2 c^4 \beta^2 \end{aligned}$$

Il est clair que la condition de masse (2.26) est satisfaite si, et seulement si, les matrices  $\alpha^i, i = 1, 2, 3$  et  $\beta$  satisfont les conditions suivantes

$$\{ \alpha^i, \alpha^k \} = 2 \delta^{ik} \mathbb{1}, \quad \{ \alpha^i, \beta \} = 0 \quad \text{et} \quad \beta^2 = \mathbb{1} \quad (2.27)$$

Le symbole  $\{ ., . \}$  désigne l'anti-commutateur.

Il nous reste à construire des matrices  $\alpha$  et  $\beta$  vérifiant les relations (2.24) et (2.27). Cette construction est l'objet de l'appendice B. Dans cet appendice, nous montrons qu'en toute généralité, il existe des matrices  $n \times n$  complexes satisfaisant les relations (2.24 et 27) si et seulement si  $n$  est un multiple de 4. De plus pour  $n = 4p$ ,  $p = 1, 2, 3, \dots$  fixé, ces matrices sont univoquement définies à une équivalence unitaire près. En fait, si l'on note  $\alpha, \beta$  (respectivement  $\alpha_p, \beta_p$ ) des matrices complexes  $4 \times 4$  (respectivement  $4p \times 4p$ ) vérifiant les conditions (2.24 et 27), alors

$$\alpha_p = \alpha \otimes \mathbb{1}_{\mathbb{C}^p} \quad \text{et} \quad \beta_p = \beta \otimes \mathbb{1}_{\mathbb{C}^p} \quad (\triangle_{\text{rotation}})$$

à une équivalence unitaire près dans  $\mathbb{C}^{4p}$ . Envisager le cas  $p > 1$  revient donc, du point de vue de la physique quantique, à décrire une particule présentant  $p$  états internes orthogonaux associés à une observable compatible avec toutes les observables associées à des degrés de liberté cinématiques telles que la quantité de mouvement, la "position", le spin, etc. Ainsi, du point de vue de la recherche d'une équation d'évolution covariante relativiste, nous ne restreignons pas la généralité en nous limitant au cas  $p = 1$  c'est-à-dire à des fonctions d'onde à  $n = 4$  composantes.

Dans ces conditions (à une équivalence unitaire dans  $\mathbb{C}^4$  près)

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \beta = \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

Dans ces matrices, écrites en termes de blocs  $2 \times 2$ , le symbole  $\sigma$  désigne les 3 matrices de Pauli (1.18). Mentionnons enfin que les matrices (2.28) forment un ensemble de matrices irréductibles. Il est manifeste que cette propriété est propre au cas  $n = 4$ . Lorsque  $n = 4p$  pour  $p > 1$  les matrices  $\alpha_p$  et  $\beta_p$  forment un ensemble de matrices complètement réductibles (voir appendice B).

Nous sommes maintenant en mesure d'écrire explicitement l'équation (2.22) résultant des conditions énoncées précédemment. Cette équation est connue sous le nom d'équation de Dirac libre (sous entendu pour la particule libre). Elle s'écrit

$$i \hbar \partial_t \psi(\mathbf{x}, t) = (-i \hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + m c^2 \beta) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.29)$$



ou encore, plus explicitement, sous la forme du système d'équations aux dérivées partielles suivant

$$\begin{aligned} i \hbar \partial_t u(x, t) &= m c^2 u(x, t) - i \hbar c \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla v(x, t) \\ i \hbar \partial_t v(x, t) &= -i \hbar c \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla u(x, t) - m c^2 v(x, t) \end{aligned} \quad (2.30)$$

où les grandeurs  $u(x, t)$  et  $v(x, t)$  sont des "fonctions à 2 composantes" appelées respectivement "grandes" et "petites" composantes de la fonction d'onde de Dirac. Plus précisément, compte tenu de (2.17),

$$u(x, t) = \begin{bmatrix} \psi_1(x, t) \\ \psi_2(x, t) \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad v(x, t) = \begin{bmatrix} \psi_3(x, t) \\ \psi_4(x, t) \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

Les raisons de cette terminologie apparaîtront plus loin.

### Le courant de Dirac

Comme dans le cas non-relativiste il existe, dans la théorie de Dirac, une densité de courant de probabilité  $\mathbf{j}(x, t)$ , vérifiant avec la densité (2.20), l'équation de continuité bien connue

$$\text{div } \mathbf{j}(x, t) + \partial_t \rho(x, t) = 0 \quad (2.32)$$

En effet, partant de (2.20) et compte tenu de l'équation de Dirac (2.29)

$$\begin{aligned} \partial_t \rho(x, t) &= \psi(x, t)^+ \partial_t \psi(x, t) + \partial_t \psi(x, t)^+ \psi(x, t) \\ &= \frac{1}{i \hbar} \psi(x, t)^+ (-i \hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + m c^2 \beta) \psi(x, t) \\ &\quad - \frac{1}{i \hbar} [(-i \hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + m c^2 \beta) \psi(x, t)]^+ \psi(x, t) \\ &= -c \psi(x, t)^+ \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \psi(x, t) - c \nabla \psi(x, t)^+ \cdot \boldsymbol{\alpha} \psi(x, t) \\ &= -c \text{div} (\psi(x, t)^+ \boldsymbol{\alpha} \psi(x, t)) \end{aligned}$$

La grandeur

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = c \psi(\mathbf{x}, t)^\dagger \boldsymbol{\alpha} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.33)$$

s'interprète finalement comme la densité de courant de probabilité associée à l'équation de Dirac (2.20).

### 2.3 Covariance relativiste et forme manifestement covariante de l'équation de Dirac libre

L'équation de Dirac libre établie au paragraphe précédent résulte de conditions qui sont nécessaires à sa covariance relativiste mais qui ne la garantissent pas forcément. En fait, la covariance relativiste de l'équation de Dirac est subordonnée à un choix approprié de la matrice  $S(\Lambda)$  figurant dans la loi de transformation (2.19). Notre intention est d'établir les conditions que doit satisfaire cette dernière matrice  $S(\Lambda)$  pour assurer la covariance de l'équation de Dirac lors d'un changement de référentiels déterminé par une transformation de Lorentz  $\Lambda : x \rightarrow x' = \Lambda x$ .

Or, l'équation de Dirac, écrite sous la forme (2.29), se prête mal à une discussion de sa covariance relativiste car les variables d'espace  $x$  et de temps  $t$  jouent des rôles formels trop dissymétriques. C'est la raison pour laquelle nous commençons par effectuer une transcription de l'équation de Dirac dans la forme dite "manifestement covariante". Dans ce but, multiplions les deux membres de l'équation (2.29) à gauche par  $\beta$ . Compte tenu de (2.27) il vient

$$i \hbar \beta \partial_t \psi(x, t) = (-i \hbar c \beta \alpha \cdot \nabla + m c^2 \mathbb{1}) \psi(x, t)$$

Utilisons maintenant les notations quadri-vectorielles  $x \equiv (x, t) \equiv (x^1, x^2, x^3, x^4)$  et  $\partial_\mu \equiv \partial/\partial x^\mu$ ,  $\mu = 1, 2, 3, 4$ . La relation précédente peut être écrite sous la forme

$$\left( \gamma^\mu \partial_\mu + \frac{m c}{\hbar} \mathbb{1} \right) \psi(x) = 0 \quad (2.34)$$

où nous avons posé

$$\gamma^k = -i \beta \alpha^k, \quad k = 1, 2, 3 \quad \text{et} \quad \gamma^4 = -i \frac{\beta}{c} \quad (2.35)$$

L'équation (2.34) est la forme dite manifestement covariante de l'équation de Dirac. Avant de discuter la covariance de cette dernière équation mentionnons les propriétés suivantes des matrices  $\gamma^\mu$ ,  $\mu = 1, \dots, 4$  découlant toutes de la définition (2.35) et des relations (2.24 et 27). Tout d'abord

$$\alpha^k = c \gamma^k \gamma^4 \quad \text{et} \quad \beta = i c \gamma^4 \quad (2.36)$$

Ensuite

$$(\gamma^k)^+ = \gamma^k, \quad k = 1, 2, 3 \quad \text{et} \quad (\gamma^4)^+ = -\gamma^4 \quad (2.37)$$

et

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu} \mathbb{1} \quad (2.38)$$

où  $g^{\mu\nu}$  désigne les composantes contravariantes du tenseur métrique de Minkowski

$$g^{ik} = \delta^{ik}, \quad g^{44} = -\frac{1}{c^2}, \quad g^{i4} = g^{4k} = 0 \quad \forall i, k = 1, 2, 3 \quad (2.39)$$

Explicitement les matrices  $\gamma^\mu$  sont de la forme

$$\gamma = \begin{bmatrix} 0 & -i\sigma \\ i\sigma & 0 \end{bmatrix}, \quad \gamma^4 = -\frac{i}{c} \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

$\gamma^k = \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma^k \\ i\sigma^k & 0 \end{pmatrix}$

Discutons maintenant la covariance de l'équation (2.34) et pour cela considérons un changement de référentiel selon (2.19). Partant de l'équation (2.34) il est évident que

$$\left( S(\Lambda) \gamma^\nu S(\Lambda)^{-1} \partial_\nu + \frac{m c}{\hbar} \mathbb{1} \right) S(\Lambda) \psi(x) = 0, \quad \forall \Lambda$$

Or, compte tenu de (2.19) et (2.9), il découle immédiatement de l'égalité précédente que

$$\left( S(\Lambda) \gamma^\nu S(\Lambda)^{-1} \Lambda^\mu_\nu \partial'_\mu + \frac{m c}{\hbar} \mathbb{1} \right) \psi'(x') = 0, \quad \forall \Lambda$$

La covariance de l'équation (2.34) est par conséquent assurée si

$$S(\Lambda) \gamma^\nu S(\Lambda)^{-1} \Lambda^\mu_\nu \equiv \gamma^\mu, \quad \forall \Lambda$$

En d'autres termes la matrice  $S(\Lambda)$  doit satisfaire la condition

$$S(\Lambda)^{-1} \gamma^\mu S(\Lambda) = \Lambda^\mu_\nu \gamma^\nu, \quad \forall \Lambda \quad (2.41)$$

Examinons pour terminer la loi de transformation de la densité de courant de probabilité lors d'un changement de référentiel selon (2.19). En terme de quadrivecteurs

$$(j(x, t), \rho(x, t)) \equiv (j^1(x), j^2(x), j^3(x), j^4(x))$$

et il suit des expressions (2.20) et (2.33) et des relations (2.36) et (2.38) que la quadri-densité de courant a pour expression

$$j^\mu(x, t) = i c \psi^+(x, t) \beta \gamma^\mu \psi(x, t) \equiv i c \bar{\psi}(x, t) \gamma^\mu \psi(x, t) \quad (2.42)$$

où  $\bar{\psi}(x, t)$  désigne la **fonction d'onde adjointe de Dirac** définie par l'égalité

$$\bar{\psi}(x, t) = \psi^+(x, t) \beta \quad (2.43)$$

Or, compte tenu de la loi de transformation (2.19) et de la condition (2.41) on a les égalités

$$\begin{aligned} j'^\mu(x') &= i c \psi'^+(x') \beta \gamma^\mu \psi'(x') = i c \psi^+(x) S(\Lambda)^+ \beta (S(\Lambda) S(\Lambda)^{-1}) \gamma^\mu S(\Lambda) \psi(x) \\ &= i c \psi^+(x) (S(\Lambda)^+ \beta S(\Lambda)) (S(\Lambda)^{-1} \gamma^\mu S(\Lambda)) \psi(x) = i c \Lambda^\mu_\nu \psi^+(x) (S(\Lambda)^+ \beta S(\Lambda)) \gamma^\nu \psi(x) \end{aligned}$$

En conséquence la quadri-densité de courant se transforme selon la loi bien connue

$$j'^\mu(x') = \Lambda^\mu_\nu j^\nu(x), \quad x' = \Lambda x \quad (2.44)$$

à condition que la matrice  $S(\Lambda)$  vérifie la relation

$$S(\Lambda)^+ \beta S(\Lambda) = \beta, \quad \forall \Lambda \quad (2.45)$$

impliquant que la loi de transformation de la fonction adjointe de Dirac s'écrit

$$\bar{\psi}'(x') = S(\Lambda)^{-1} \bar{\psi}(x) \quad (2.46)$$

En fait, les conditions (2.41 et 45) sont compatibles et déterminent  $S(\Lambda)$  à une phase près, mais il est hors de notre propos de procéder à cette détermination dans le cas d'une transformation de Lorentz générale. Dans le présent contexte nous nous limiterons au cas particulier des rotations, cas que nous allons traiter au paragraphe suivant.

#### 2.4 Observables du moment cinétique et de l'hélicité

Notre intention est de discuter la notion d'observable du moment cinétique dans le cadre de la théorie de Dirac de la particule (ou de l'électron) relativiste. En fait, cette discussion consiste à développer, dans le présent contexte, le même argument que celui que nous avons développé au paragraphe 1.4 pour l'électron non-relativiste. Il s'agit donc, pour commencer, de déterminer la loi de transformation de la fonction d'onde de Dirac sous l'action des rotations. A cause de l'isotropie de l'espace nous pouvons considérer l'effet des rotations actives du point de vue passif et nous référer à la loi de transformation (2.19) restreinte aux transformations de Lorentz particulières que sont les rotations  $R(\omega)$ . Dans ces conditions, la loi de transformation des fonctions d'onde sous l'action des rotations s'écrit

$$\psi'(x) = S(\omega) \psi(R(\omega)^{-1}x) \quad (2.47)$$

où, pour alléger l'écriture, nous avons posé  $S(R(\omega)) \equiv S(\omega)$ . Selon (2.41) et (2.45), cette dernière matrice  $S(\omega)$  est censée satisfaire les conditions suivantes

$$\begin{aligned} S(\omega)^{-1} \gamma S(\omega) &= R(\omega) \gamma, & S(\omega)^{-1} \gamma^4 S(\omega) &= \gamma^4 \\ \text{et} & & S(\omega)^+ \beta S(\omega) &= \beta \end{aligned} \quad (2.48)$$

La seconde et la dernière de ces conditions imposent à la matrice  $S(\omega)$  d'être unitaire et si l'on tient compte de la forme explicite de la matrice  $\gamma^4$  donnée en (2.40) on constate aisément que la matrice  $S(\omega)$  est de la forme

$$S(\omega) = \begin{bmatrix} S_g(\omega) & 0 \\ 0 & S_p(\omega) \end{bmatrix}$$

où  $S_g(\omega)$  et  $S_p(\omega)$  désignent des blocs  $2 \times 2$  unitaires. Ensuite, compte tenu de ce qui précède et compte tenu de la forme explicite des matrices  $\gamma$  données en (2.40), la première des conditions (2.48) implique les relations

$$\begin{aligned} S_g(\omega)^{-1} \sigma S_p(\omega) &= R(\omega) \sigma \\ S_p(\omega)^{-1} \sigma S_g(\omega) &= R(\omega) \sigma \end{aligned} \quad (2.49)$$

Ces relations suggèrent de poser

$$S_g(\omega) = U(\omega) W_g(\omega) \quad \text{et} \quad S_p(\omega) = U(\omega) W_p(\omega) \quad (2.50)$$

avec pour  $U(\omega)$  la matrice  $2 \times 2$  unitaire donnée en (1.22)

$$U(\omega) = \exp(-i\omega \cdot \sigma/2) \quad (2.51)$$

et vérifiant la relation

$$U(\omega)^{-1} \sigma U(\omega) = R(\omega) \sigma, \quad \forall \omega \quad (2.52)$$

Quant aux matrices  $W_g(\omega)$  et  $W_p(\omega)$  elles sont bien entendu unitaires et restent à déterminer. Pour ce faire introduisons (2.50) dans les relations (2.49). Après réduction des expressions obtenues à l'aide de (2.51) et moyennant quelques manipulations formelles évidentes, nous obtenons les égalités suivantes

$$\sigma W_p(\omega) = W_g(\omega) \sigma$$

$$\sigma W_g(\omega) = W_p(\omega) \sigma$$

desquelles il suit que

$$W_g(\omega) = W_p(\omega) = \lambda \mathbb{1} \quad \text{avec} \quad |\lambda| = 1$$

En effet, vu ces dernières égalités

$$W_g(\omega) \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 = \sigma_1 W_p(\omega) \sigma_2 \sigma_3 = \sigma_1 \sigma_2 W_g(\omega) \sigma_3 = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 W_p(\omega) \quad \curvearrowright$$

Or,  $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 = i \mathbb{1}$  et par conséquent les matrices  $W_g(\omega)$  et  $W_p(\omega)$  coïncident et commutent avec les matrices  $\sigma$ . Ce sont donc des multiples de la matrice unité.

Résumons-nous. Il suit des considérations précédentes que la matrice  $S(\omega)$  s'écrit

$$S(\omega) = \begin{bmatrix} U(\omega) & 0 \\ 0 & U(\omega) \end{bmatrix} = \exp(-i\omega \Sigma/2) \quad (2.53)$$

à une phase arbitraire près. Dans cette dernière expression nous avons posé

$$\Sigma = \frac{1}{2i} \alpha \Lambda \alpha = \begin{bmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

en accord avec (B.3) et (B.15).

Ainsi, la formulation explicite de la loi de transformation de la fonction d'onde de Dirac sous l'action des rotations, est la suivante

$$\psi'(x) = (\mathcal{U}(\omega)\psi)(x) = \exp(-i\omega \Sigma/2) \psi(R(\omega)^{-1}x) \quad (2.55)$$

Cette loi de transformation définit une application unitaire  $\mathcal{U}(\omega)$  de l'espace de Hilbert  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3, d^3x) \otimes \mathbb{C}^4$  sur lui-même.

En outre, l'invariance par rotation de l'hamiltonien libre de Dirac (2.23) traduite par la relation

$$\mathcal{U}(\omega) H \mathcal{U}(\omega)^{-1} = H \quad \forall R(\omega) \quad (2.56)$$

est implicitement contenue dans la discussion précédente.

Par ailleurs, nous constatons que les "grandes" et "petites" composantes de la fonction d'onde à 4 composantes de Dirac se transforment séparément, sous l'action des rotations, comme les fonctions d'onde à 2 composantes de l'électron non-relativiste. Pour s'en convaincre il suffit de comparer (2.55) avec (1.57).

### Rotations infinitésimales. Moment cinétique.

Considérons une rotation infinitésimale arbitraire  $R(\delta\omega)$ . La loi de transformation (2.55) restreinte aux contributions du premier ordre en  $\delta\omega$  s'écrit

$$\begin{aligned} \psi'(x) &\equiv (\mathbb{1} - i\delta\omega \cdot \Sigma/2) \psi(x - \delta\omega \Lambda x) \\ &\equiv \psi(x) - i\delta\omega \cdot (\Sigma/2) \psi(x) - (\delta\omega \Lambda x) \cdot \nabla \psi(x) \\ &\equiv \psi(x) - i\delta\omega \cdot (\Sigma/2 - ix \Lambda \nabla) \psi(x) \end{aligned}$$



Posons, par définition

$$(\mathbf{j} \psi)(\mathbf{x}) = (\boldsymbol{\Sigma}/2 - i \mathbf{x} \wedge \nabla) \psi(\mathbf{x}), \quad \forall \psi \quad (2.57)$$

Les opérateurs  $\mathbf{j}$  ainsi définis sont autoadjoints. Ce sont les générateurs de l'action des rotations sur les fonctions d'onde de Dirac. En fait

$$\mathcal{U}(\boldsymbol{\omega}) = e^{-i \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{j}}, \quad \forall \boldsymbol{\omega} \quad (2.58)$$

Cela dit, l'hamiltonien libre de Dirac étant invariant par rotation, il commute avec les opérateurs  $\mathbf{j}$ . Posons

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{j} \quad (2.59)$$

Dans ces conditions

$$[\mathbf{H}, \mathbf{J}] = 0 \quad (2.60)$$

Autrement dit, les opérateurs autoadjoints  $\mathbf{J}$  caractérisent des observables qui sont des constantes du mouvement chaque fois que l'hamiltonien est invariant par rotation, notamment lorsqu'il s'agit de l'hamiltonien libre. Procédant en cela par un argument analogue à celui que nous avons développé au paragraphe (4.1) dans le cas de l'électron non-relativiste, nous sommes amenés à interpréter ces observables en tant qu'**observables du moment cinétique**. Au moyen d'un calcul direct à partir de la définition (2.57) on vérifie sans difficulté que les opérateurs autoadjoints  $\mathbf{J}$  satisfont les relations de commutation bien connues

$$\mathbf{J} \wedge \mathbf{J} = i \hbar \mathbf{J} \quad (2.61)$$

### Observable d'hélicité

Commençons par remarquer que

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{p} = \hbar \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\Sigma}/2$$

Par conséquent, l'opérateur

$$\mathbf{W} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{J} \equiv \mathbf{J} \cdot \mathbf{p} \equiv \hbar \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\Sigma}/2 \quad (2.62)$$

est autoadjoint. Il définit une observable, appelée **observable d'hélicité**, qui n'est autre que la projection du moment cinétique sur la quantité de

$$(\mathbf{x} \wedge \mathbf{p}) \cdot \mathbf{p} = 0$$

mouvement. Or, la projection sur la quantité de mouvement de la contribution orbitale au moment cinétique est censée fournir une contribution nulle. Ainsi, l'hélicité est finalement la projection sur la quantité de mouvement de la contribution intrinsèque au moment cinétique. En d'autres termes, un opérateur d'hélicité non-nul est la manifestation de l'existence d'un **moment cinétique intrinsèque de la particule**. En fait, c'est présentement la manifestation de l'existence d'un spin 1/2 pour la particule relativiste massive de Dirac.

Une interprétation hâtive des résultats précédents pourrait conduire à la conclusion que le spin 1/2 est la manifestation d'une propriété physique essentiellement relativiste puisque découlant naturellement des exigences de la covariance relativiste formelle de la théorie. En toute rigueur une telle affirmation demanderait la démonstration de l'incompatibilité de l'existence du spin 1/2 avec la covariance galiléenne et, bien entendu, une telle démonstration n'a jamais été proposée.

En fait, dans la théorie de Dirac, la limitation du spin à la valeur 1/2 exclusivement trouve son origine dans la loi de transformation (2.19) suggérée par le point de vue "ondulatoire" évoqué au début de ce chapitre et présentement trop restrictive. L'approche plus générale, développée par E.P. Wigner notamment, fondée sur la théorie des représentations unitaires projectives du groupe de Poincaré restreint conduit, parmi d'autres résultats, à des équations décrivant des particules massives pour n'importe quelle valeur du spin 0, 1/2, 1, 3/2, etc... et des particules de masse nulle pour n'importe quelle valeur de l'hélicité ... , - 3/2, - 1, - 1/2, 0, 1/2, 1, 3/2, ...

Revenons à notre propos initial, à savoir l'observable d'hélicité. Il est facile de vérifier que l'opérateur  $W$  commute avec l'hamiltonien libre  $H$ , avec les opérateurs  $\mathbf{p}$  de la quantité de mouvement et avec les opérateurs  $\mathbf{J}$  du moment cinétique

$$[H, W] = 0 \quad , \quad [\mathbf{p}, W] = 0 \quad \text{et} \quad [\mathbf{J}, W] = 0 \quad (2.63)$$

En d'autres termes l'hélicité est une constante du mouvement pour la particule libre. En outre, c'est une grandeur scalaire par rapport à l'action des rotations. Notons pour terminer que

$$W^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 \mathbf{p}^2 \quad (2.64)$$

Problématique liée à la notion d'observable de position et d'observable de spin pour la particule relativiste de Dirac

Revenons à la définition (2.57, 59) des opérateurs du moment cinétique

$$(J\psi)(x) = (\hbar \Sigma/2 + x \wedge (-i\hbar \nabla)) \psi(x)$$

Au vu de l'expression précédente de  $(J\psi)(x)$  on est tenté d'associer le premier terme en  $\hbar \Sigma/2$  à un opérateur de spin

$$S = \hbar s \quad \text{avec} \quad s = \mathbb{1}_{\text{spatial}} \otimes \Sigma/2 \quad (2.65)$$

et le second terme en  $x \wedge (-i\hbar \nabla)$  à un opérateur de moment orbital

$$L = q \wedge p \quad (2.66)$$

où l'opérateur  $q$  défini par

$$q \psi(x) = x \psi(x), \quad \forall \psi \quad (2.67)$$

caractérise l'observable de position. Ainsi, comme dans le cas non-relativiste

$$J = L + S \quad (2.68)$$

où  $L$  fournit la contribution orbitale et  $S$  la contribution intrinsèque ou spin.

Or, l'interprétation des opérateurs (2.65) en termes d'observables de spin et corrélativement l'interprétation des opérateurs (2.67) en termes d'observable de position, conduisent à plusieurs difficultés.

Une première difficulté réside dans la non-commutation des opérateurs  $S$  avec l'hamiltonien libre (2.23). En effet

$$\frac{i}{\hbar} [H, S] = c p \wedge \alpha \quad (2.69)$$

Dans ces conditions, et contrairement au cas non-relativiste, les observables de spin ne sont pas des constantes du mouvement pour la particule libre. Pour établir la relation de commutation (2.69) il faut se référer aux définitions (2.23), (2.65, 54) et aux relations d'anticommuation (2.27).

Une seconde difficulté réside dans les caractéristiques de l'évolution de la particule quant à sa position. Pour mettre en évidence ces dernières caractéristiques il faut considérer l'évolution de l'observable position  $\mathbf{q}$  en représentation de Heisenberg. L'observable position est donnée, en représentation de Heisenberg, par l'opérateur

$$\mathbf{q}_H(t) \equiv e^{iHt/\hbar} \mathbf{q} e^{-iHt/\hbar} \quad (2.70)$$

Ainsi,

$$\frac{d\mathbf{q}_H(t)}{dt} \equiv e^{iHt/\hbar} \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{q}] e^{-iHt/\hbar} = e^{iHt/\hbar} c \boldsymbol{\alpha} e^{-iHt/\hbar} \quad (2.71)$$

puisque l'action de  $\mathbf{q}$  commute avec celle des matrices  $\boldsymbol{\alpha}$  et  $\boldsymbol{\beta}$  et puisque  $[q^i, p_k] = i\hbar \delta_k^i \mathbb{1}$ . Ensuite

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mathbf{q}_H(t)}{dt^2} &\equiv c e^{iHt/\hbar} \frac{i}{\hbar} [H, \boldsymbol{\alpha}] e^{-iHt/\hbar} \\ &= c e^{iHt/\hbar} \frac{i}{\hbar} (2H\boldsymbol{\alpha} - 2c\mathbf{p}) e^{-iHt/\hbar} \\ &= \frac{2i}{\hbar} \left( H \frac{d\mathbf{q}_H(t)}{dt} - c^2 \mathbf{p} \right) \end{aligned}$$

puisque chaque composante  $\alpha^i$  anti-commute avec les autres composantes ainsi qu'avec la matrice  $\boldsymbol{\beta}$  et commute avec l'action de  $\mathbf{p}$ .

Par conséquent, les observables "vitesse" résultant de l'observable "position"  $\mathbf{q}$  ne sont pas des constantes du mouvement pour la particule libre, contrairement au cas non-relativiste. En fait, l'équation d'évolution précédente peut être aisément intégrée. Compte tenu de la condition initiale  $d\mathbf{q}_H(0)/dt = c \boldsymbol{\alpha}$  il vient

$$\frac{d\mathbf{q}_H(t)}{dt} = \frac{c^2 \mathbf{p}}{H} + e^{2iHt/\hbar} \left( c \boldsymbol{\alpha} - \frac{c^2 \mathbf{p}}{H} \right) \quad (2.72)$$

Le premier terme  $c^2 p/H$ , figurant dans le membre de droite de la relation précédente, est une constante de mouvement et n'est autre que le correspondant quantique suggéré par la relation classique (2.3 i) à savoir

$$\frac{d q(t)}{dt} = \frac{c p}{\sqrt{p^2 + m^2 c^2}} = \frac{c^2 p}{E}$$

où  $E$  désigne l'énergie de la particule classique. Mais dans la relation (2.72) figure encore un terme dépendant du temps en  $\exp 2 i H t/\hbar$ , ajoutant ainsi à la vitesse des contributions oscillant avec des pulsations supérieures ou égales à  $2 m c^2/\hbar$ . Dans ces conditions, dès que  $T \gg \hbar/m c^2$

$$\frac{1}{T} \int_t^{t+T} \frac{d q_H(t')}{dt'} dt' \cong \frac{c^2 p}{H}$$

Par ailleurs, il résulte de la relation (2.71) que

$$\left( \frac{d q_H^i(t)}{dt} \right)^2 = \left( c e^{i H t/\hbar} \alpha^i e^{-i H t/\hbar} \right)^2 = c^2 \mathbb{1}$$

Autrement dit, l'observable "vitesse" selon  $i$  présente un spectre discret formé des deux valeurs propres  $\pm c$  seulement et par conséquent nous pouvons écrire

$$\frac{d q_H^i(t)}{dt} = (+c) P_+^i(t) + (-c) P_-^i(t)$$

où  $P_{\pm}^i(t)$  désignent les projecteurs orthogonaux sur les sous-espaces propres de  $d q_H^i(t)/dt$  associés aux valeurs propres  $\pm c$  respectivement.

Il apparaît donc que l'évolution de la particule libre résulte de la superposition de mouvements de vitesses  $\pm c$  selon toutes les directions de l'espace et cela de telle manière que le mouvement résultant se traduise en moyenne temporelle par un mouvement uniforme dont la vitesse est celle que fournit le principe de correspondance. Ce type d'évolution est historiquement connu sous le nom de "Zitterbewegung" littéralement de mouvement tremblant.

Les faits mentionnés précédemment sont les conséquences d'une interprétation fautive des opérateurs (2.65) et (2.67) en termes d'observables de spin et de position respectivement, interprétation par ailleurs suggérée par les seules ressemblances formelles avec le cas non-relativiste.

En fait, T.D. Newton et E.P. Wigner\* ont montré l'existence d'opérateurs  $q_{NW}$  et  $S_{NW}$  possédant toutes les propriétés requises pour caractériser des observables de position et de spin. Mais ces opérateurs n'existent que pour la particule libre, d'où l'intérêt limité d'une discussion plus approfondie. Nous nous contenterons de donner leurs définitions. Elles sont les suivantes

$$q_{NW} = q - i\hbar \frac{\mathbf{p}}{p^2 + m^2 c^2} - \hbar \frac{\boldsymbol{\gamma}}{2 \sqrt{p^2 + m^2 c^2}}$$

$$+ \hbar \frac{(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\gamma}) \mathbf{p} + \sqrt{p^2 + m^2 c^2} \mathbf{p} \wedge \boldsymbol{\Sigma}}{2 (p^2 + m^2 c^2) (\sqrt{p^2 + m^2 c^2} + m c)}$$

$$S_{NW} = \frac{\hbar}{2} \frac{m c}{\sqrt{p^2 + m^2 c^2}} \left( \boldsymbol{\Sigma} + \frac{(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\Sigma}) \mathbf{p}}{m c (\sqrt{p^2 + m^2 c^2} + m c)} - \frac{\mathbf{p} \wedge \boldsymbol{\gamma}}{m c} \right)$$

Ces opérateurs sont autoadjoints et ils satisfont les relations de commutation suivantes

$$[q_{NW}^i, q_{NW}^k] = 0 \quad S_{NW} \wedge S_{NW} = i\hbar S_{NW}$$

$$[q_{NW}^i, p_k] = i\hbar \delta_k^i \mathbb{1} \quad [S_{NW}, p_k] = 0 \quad [q_{NW}^i, S_{NW}] = 0$$

et

$$\frac{i}{\hbar} [H, q_{NW}] = \frac{c^2 \mathbf{p}}{H} \quad \frac{i}{\hbar} [H, S_{NW}] = 0$$

---

\* T.D. Newton and E.P. Wigner, Rev. Mod. Phys., 21, 400 (1949).

Notamment, l'observable de spin, de même que l'observable vitesse, sont maintenant des constantes du mouvement de la particule libre. De plus

$$\mathbf{J} = \mathbf{q}_{\text{NW}} \wedge \mathbf{p} + \mathbf{S}_{\text{NW}}$$

ce qui a pour conséquence que la définition (2.62) de l'observable d'hélicité est en accord avec celle des observables de spin de Newton-Wigner. En effet

$$W = \mathbf{p} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{S}_{\text{NW}}$$

### 2.5 Solutions de l'équation de Dirac libre. L'électron relativiste libre.

Il suit des considérations du paragraphe précédent que les opérateurs  $H$ ,  $\mathbf{p}$  et  $W$  commutent entre eux pour une particule libre. En fait, il s'agit là d'un ensemble complet d'observables compatibles dont nous nous proposons de déterminer les fonctions d'onde propres. Comme il s'agit également de constantes du mouvement ce sont en fait des solutions stationnaires de l'équation de Dirac libre que nous allons obtenir.

Il est manifeste que ces solutions sont de la forme

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_{\mathbf{p}} e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - E t)/\hbar} \quad (2.73)$$

où  $\psi_{\mathbf{p}} \in \mathbb{C}^4$ . Cette dernière fonction est une fonction d'onde "propre" de la quantité de mouvement, de valeurs propres  $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3$ . C'est une solution stationnaire de l'équation de Dirac libre et une fonction d'onde propre de l'hamiltonien libre

$$H = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + m c^2 \beta$$

si et seulement si

$$(c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + m c^2 \beta) \psi_{\mathbf{p}} = E \psi_{\mathbf{p}}$$

En fait, si l'on tient compte de la forme explicite de  $\boldsymbol{\alpha}$  et  $\beta$  il vient l'équation

$$\begin{bmatrix} m c^2 - E & c \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ c \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} & -m c^2 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{\mathbf{p}} \\ v_{\mathbf{p}} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.74)$$

où nous avons décomposé  $\psi_{\mathbf{p}}$  en "grandes" et "petites" composantes (voir (2.31)). Or, il suit de cette dernière équation que

$$v_{\mathbf{p}} = \frac{c \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{E + m c^2} u_{\mathbf{p}} \quad (2.75)$$

L'élimination des "petites" composantes à l'aide de (2.75) dans (2.74) nous fournit la relation

$$(m c^2 - E) u_{\mathbf{p}} + c \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} v_{\mathbf{p}} \equiv \left\{ (m c^2 - E) + \frac{(c \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2}{m c^2 + E} \right\} u_{\mathbf{p}} = 0$$



Une solution  $u_{\mathbf{p}}$  non triviale existe si

$$(m c^2 - E) + \frac{c^2 \mathbf{p}^2}{m c^2 + E} = 0$$

puisque  $(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbf{p}^2$ . Finalement, comme nous l'attendions

$$E = \pm E(\mathbf{p}) \quad (2.76)$$

avec

$$E(\mathbf{p}) = c \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2 c^2}$$

Comme dans le cas de l'équation de Klein-Gordon nous voyons apparaître des solutions à **énergie positive et négative**.

Finalement nous voulons des fonctions d'onde propres de l'hélicité, autrement dit telles que

$$W \psi(\mathbf{x}, t) = \hbar \frac{\sigma}{2} |\mathbf{p}| \psi(\mathbf{x}, t), \quad \sigma = \pm 1$$

②.

En fait il faut que

$$\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\Sigma} \psi_{\mathbf{p}} = \sigma |\mathbf{p}| \psi_{\mathbf{p}}$$

$$W = \frac{\hbar}{2} \mathbf{p} \cdot \bar{\boldsymbol{\Sigma}} \quad (2.77)$$

$$\boldsymbol{\Sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}$$

En d'autres termes

$$\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} u_{\mathbf{p}} = \sigma |\mathbf{p}| u_{\mathbf{p}} \quad \text{et} \quad \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} v_{\mathbf{p}} = \sigma |\mathbf{p}| v_{\mathbf{p}}$$

Notons  $u_{\sigma}(\mathbf{p})$  un "spineur à 2 composantes" normé à 1 tel que

$$\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} u_{\sigma}(\mathbf{p}) = \sigma |\mathbf{p}| u_{\sigma}(\mathbf{p}) \quad (2.78)$$

Alors

$$u_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{p}) u_{\sigma'}(\mathbf{p}) = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad \forall \sigma, \sigma' = \pm 1 \quad (2.79)$$

et vu (2.75)

$$u_{\mathbf{p}} = N_{\sigma}(\mathbf{p}) u_{\sigma}(\mathbf{p}) \quad \text{et} \quad v_{\mathbf{p}} = N_{\sigma}(\mathbf{p}) \frac{c \sigma |\mathbf{p}|}{E + m c^2} u_{\sigma}(\mathbf{p})$$

Le symbole  $N_\sigma(\mathbf{p})$  désigne un facteur de normalisation tel que

$$\psi_{\mathbf{p}}^+ \psi_{\mathbf{p}} = |N_\sigma(\mathbf{p})|^2 \frac{2E}{E + m c^2} = (2\pi\hbar)^{-3}$$

Finalement et en résumé,

$$\int \psi^+ \psi = \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$$

$$\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(\pm)}(\mathbf{x}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(\pm)} e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x} \mp E(\mathbf{p})t)/\hbar} \quad (2.80)$$

où respectivement

$$\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(\pm)} = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{E(\mathbf{p}) \pm m c^2}{2E(\mathbf{p})}} u_\sigma(\mathbf{p}) \\ \pm \sigma \sqrt{\frac{E(\mathbf{p}) \mp m c^2}{2E(\mathbf{p})}} u_\sigma(\mathbf{p}) \end{bmatrix}$$

La fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(\pm)}(\mathbf{x}, t)$  décrit un électron libre de quantité de mouvement  $\mathbf{p}$ , d'hélicité  $\sigma$  et d'énergie  $\pm E(\mathbf{p})$  respectivement.

Limite non-relativiste :  $|\mathbf{p}| \ll m c$

$$E(\mathbf{p}) \rightarrow m c^2 (1 + \mathbf{p}^2 / 2 m^2 c^2)$$

$$\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(+)} \rightarrow \begin{bmatrix} u_\sigma(\mathbf{p}) \\ 0 \end{bmatrix} \leftarrow 2 \text{ composantes non-relativistes}$$

$$\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(-)} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ -\sigma u_\sigma(\mathbf{p}) \end{bmatrix}$$

Limite ultra-relativiste :  $|\mathbf{p}| \gg m c$

$$\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(\pm)} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} u_{\sigma}(\mathbf{p}) \\ \pm \sigma u_{\sigma}(\mathbf{p}) \end{bmatrix}$$

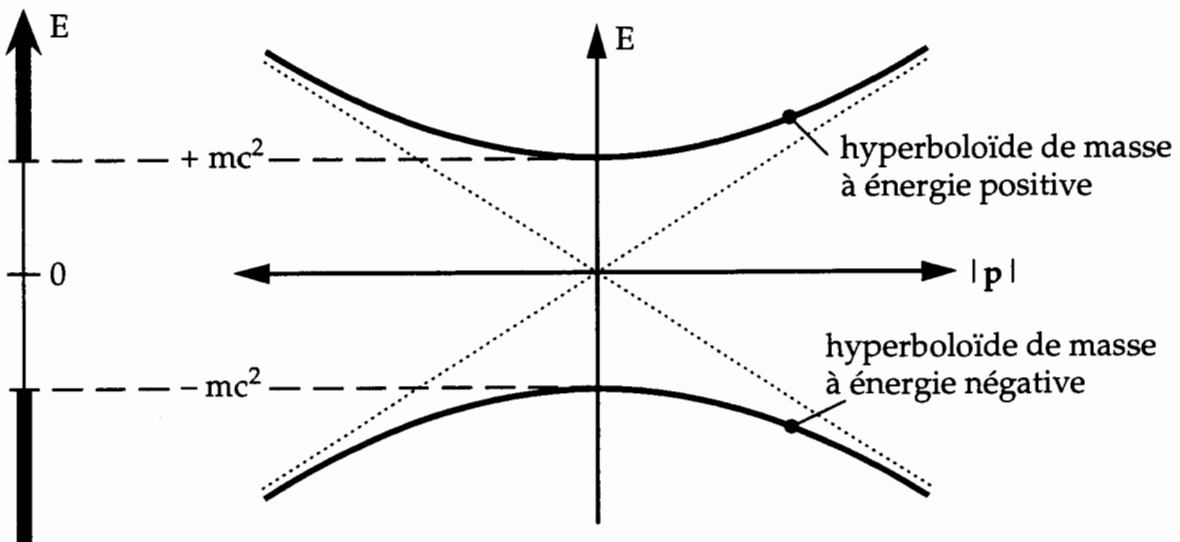
A la limite ultra-relativiste "grandes" et "petites" composantes jouent des rôles d'égal importance.

## 2.6 Interprétation des solutions à énergie négative. L'anti-électron ou "positron"

Comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, le spectre de l'hamiltonien de Dirac, pour des électrons libres, est composé de **deux parties continues**.

$$\text{Spectre de H libre} = ] -\infty, -m c^2 ] \cup [ m c^2, +\infty [ \quad (2.81)$$

situées respectivement dans le domaine des valeurs **négatives** et **positives** de l'énergie. Les fonctions d'ondes  $\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(\pm)}(\mathbf{x})$  (voir 2.80) déterminées au paragraphe précédent forment "une base orthonormée" de l'espace de Hilbert et décrivent des états de quantité de mouvement  $\mathbf{p}$ , d'hélicité  $\sigma$  et d'énergie  $\pm E(\mathbf{p}) \equiv \pm c \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2 c^2}$  respectivement.



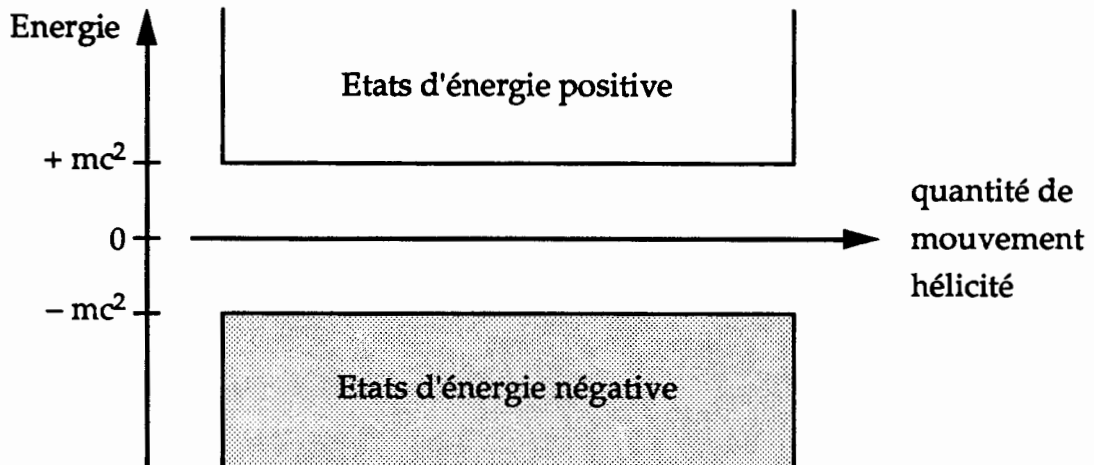
Spectre de l'hamiltonien libre de Dirac. Ce spectre est continu et présente une lacune  $] -m c^2, +m c^2 [$  entre les énergies positives et négatives.

Dans la théorie quantique relativiste de l'électron, l'interprétation des solutions à énergie négative s'effectue par le biais d'une **réinterprétation du vide**.

Les électrons sont des **fermions**, notamment, dans un système d'électrons libres, chaque électron est dans un "état orthogonal aux états des autres électrons". On dit parfois que chaque état ne peut être occupé que par un seul électron au plus.

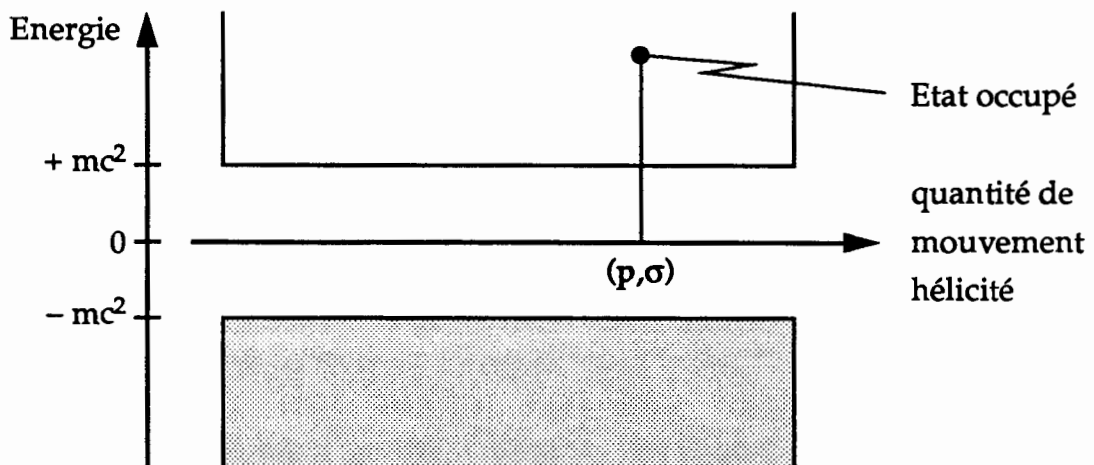
Les idées clefs de la théorie de Dirac sont les suivantes.

Lorsque tous les états (à 1 électron) d'énergie négative  $\psi_{p,\sigma}^{(-)}$  sont occupés par un électron, les états d'énergie positive  $\psi_{p,\sigma}^{(+)}$  étant inoccupés, le système décrit est le vide électronique, c'est-à-dire l'absence de particules.



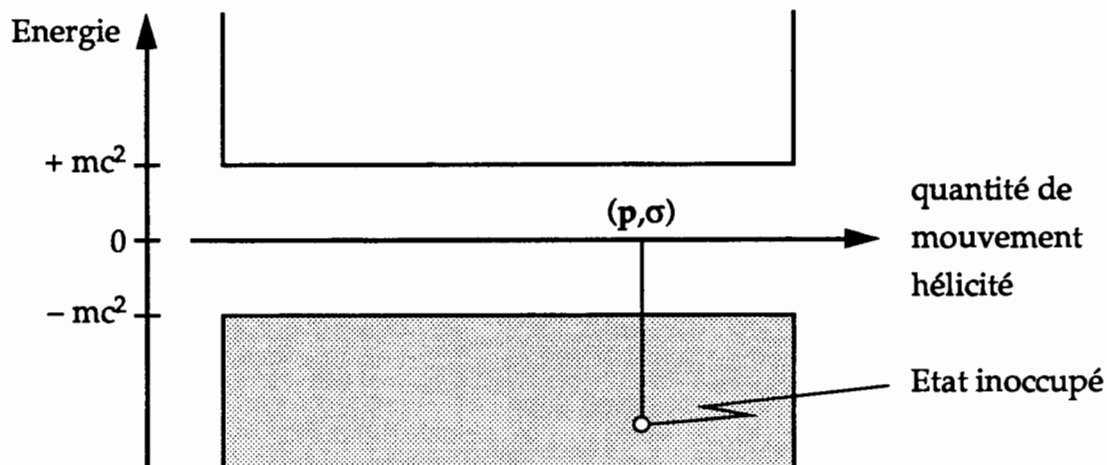
Occupation des états à 1 électron correspondant au vide électronique. La zone ombrée correspond aux états occupés.

Lorsque tous les états (à 1 électron) d'énergie négative sont occupés par un électron et que seul parmi les états à énergie positive est occupé l'état  $\psi_{p,\sigma}^{(+)}$  le système décrit est celui d'un électron de quantité de mouvement  $p$ , d'hélicité  $\sigma$  et d'énergie  $E(p)$ .



Occupation des états à 1 électron correspondant au système d'un électron de quantité de mouvement  $p$ , d'hélicité  $\sigma$  et d'énergie  $E(p)$ .

Lorsque tous les états (à 1 électron) d'énergie négative sont occupés par un électron à l'exception de l'un d'entre eux  $\psi_{\mathbf{p},\sigma}^{(-)}$ , les états d'énergie positive étant inoccupés, le système décrit est un "trou" ou encore un anti-électron



Occupation des états à 1 électron correspondant au système d'un "trou" ou d'un anti-électron.

Procédons à un bilan d'énergie, de quantité de mouvement et de charge électrique.

$$\begin{aligned} \text{Energie du système à 1 "trou"} &= \\ &= \text{Energie du vide} - (-E(\mathbf{p})) = \\ &= \text{Energie du vide} + E(\mathbf{p}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Quantité de mvnt du système à 1 trou} &= \\ &= \text{Quantité de mvnt du vide} - \mathbf{p} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Charge électrique du système à 1 trou} &= \\ &= \text{Charge électrique du vide} - e \end{aligned}$$

Ainsi, la **non-occupation** d'un état à énergie négative de quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  et l'hélicité  $\sigma$  se traduit par :

- i) une augmentation  $E(\mathbf{p}) = E(-\mathbf{p})$  de l'énergie par rapport au vide
- ii) une augmentation  $-\mathbf{p}$  de la quantité de mouvement par rapport au vide
- iii) une augmentation  $-e$  de la charge électrique par rapport au vide

Finalement, le système à 1 "trou" ci-dessus correspond à la description d'une "anti-particule" ou d'un "anti-électron" de quantité de mouvement  $-\mathbf{p}$ , d'énergie (positive)  $E(-\mathbf{p})$ , de masse  $m$ , de charge  $-e$  et d'hélicité  $\sigma$ . L'anti-électron, parce que chargé positivement, est communément appelé **positron** ou **positon** et noté  $e_+$ .

$$\left. \begin{array}{l} \text{Etat à énergie négative} \\ -\mathbf{p}, \sigma \text{ inoccupé} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{antiparticule} \\ \mathbf{p}, \sigma \end{array} \right. \quad (2.82)$$

La généralisation des arguments précédents au cas de plusieurs électrons et plusieurs "trous" est immédiate. On notera que l'impossibilité de créer deux "trous" sur le même état confère automatiquement le statut de fermion à l'antiparticule.

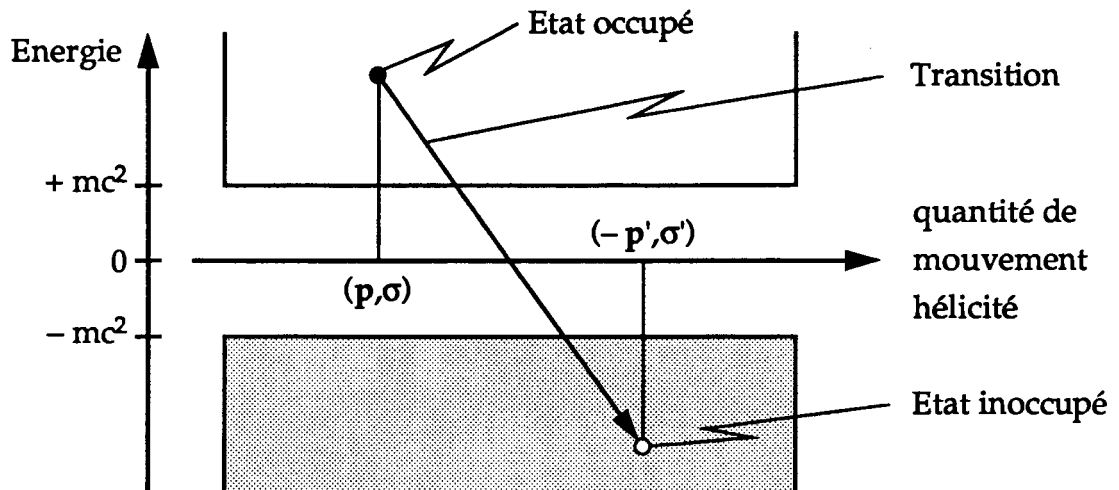
L'interprétation précédente des solutions de l'équation de Dirac permet de décrire de nouveaux phénomènes.

### Annihilation de paires particules – antiparticules

Un électron peut effectuer une transition l'amenant à occuper un état à énergie négative antérieurement inoccupé. Lors de cette transition il abandonne son énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Après le processus l'électron et le "trou" ont disparu; il ne reste que le rayonnement électromagnétique. Ce processus s'appelle l'**annihilation électron-positron**. En fait on observe

$$e_- + e_+ \rightarrow 2 \text{ ou plus photons} \quad (2.83)$$

L'annihilation en 1 photon est interdite par la conservation de l'énergie-impulsion.



Processus d'annihilation d'une paire électron-positron. L'électron occupant l'état  $\psi_{p,\sigma}^{(+)}$  effectue une transition vers l'état inoccupé  $\psi_{-p',\sigma'}^{(-)}$ . La transition s'accompagne de l'émission de 2 (ou plus) photons.

Procédons au bilan de l'énergie et de la quantité de mouvement

$$\begin{aligned} & \text{Energie (vide + "trou" - } p', \sigma') + \text{Energie (e}_-, p, \sigma) \\ &= \text{Energie (vide)} + E(p') + E(p) = \\ &= \text{Energie (vide)} + \text{Energie (photons)}. \end{aligned}$$

Ainsi, dans un processus d'annihilation  $e_- + e_+ \rightarrow 2 \text{ ou plus } \gamma$

$$\begin{aligned} \text{Energie (photons)} &= c \left( \sqrt{p^2 + m^2 c^2} + \sqrt{p'^2 + m^2 c^2} \right) \quad (2.84 \text{ i}) \\ &\geq 2 m c^2 \end{aligned}$$

Similairement, pour la quantité de mouvement,

$$\text{Impulsion (photons)} = p + p' \quad (2.84 \text{ ii})$$

### Création de paires particules - antiparticules

Sous l'effet du rayonnement électromagnétique un électron dans un état d'énergie négative  $\psi_{p',\sigma'}^{(-)}$  peut effectuer une transition vers un état d'énergie positive  $\psi_{p,\sigma}^{(+)}$ . Il y a création d'un "trou". Ce processus s'appelle la création de



**paires électron-positron.** En fait (dans le champ d'un noyau par exemple) on observe

$$\text{photon} \rightarrow e_- + e_+ \quad (2.85 \text{ i})$$

En revanche, dans le vide

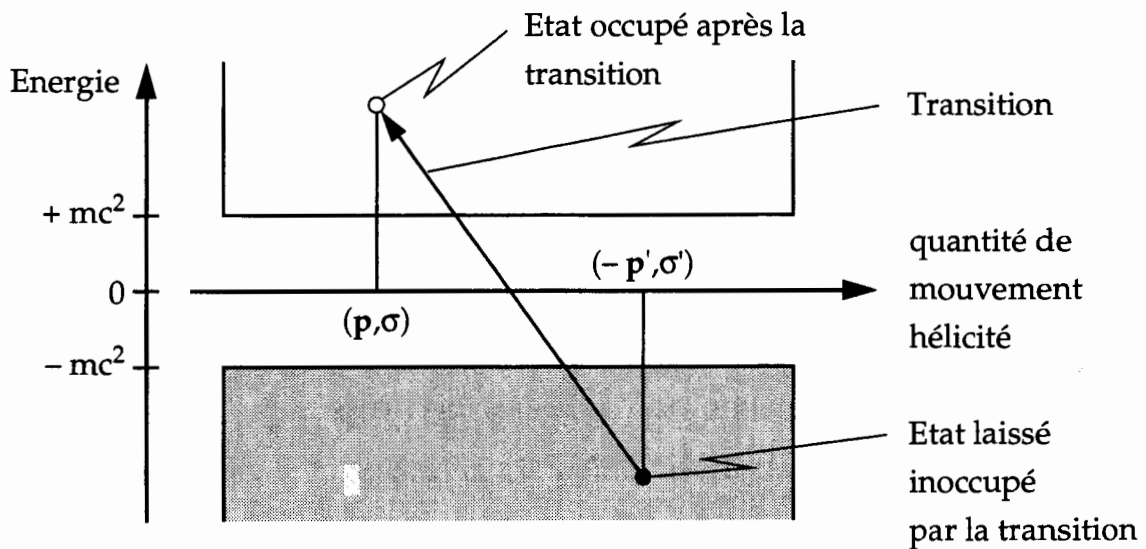
$$\text{photon} + \text{photon} \rightarrow e_- + e_+ \quad (2.85 \text{ ii})$$

Comme précédemment, dans le processus  $2\gamma \rightarrow e_- + e_+$  on a

$$\text{Energie } (2\gamma) = c \left( \sqrt{p^2 + m^2 c^2} + \sqrt{p'^2 + m^2 c^2} \right) \quad (2.86)$$

$$\text{Impulsion } (2\gamma) = \mathbf{p} + \mathbf{p}'$$

La conservation de l'énergie-impulsion interdit le processus  $\gamma \rightarrow e_- + e_+$  dans le vide. En revanche, ce processus est rendu possible par la présence d'un noyau (que l'on peut supposer infiniment massif) ce dernier pouvant absorber une partie de l'impulsion du photon incident de manière à satisfaire la conservation de l'énergie-impulsion.



Processus de création d'une paire électron-positron. Sous l'effet du rayonnement électromagnétique, l'électron occupant l'état  $\psi_{-p',\sigma'}^{(-)}$  effectue une transition vers l'état inoccupé  $\psi_{p,\sigma}^{(+)}$ .

## **2.7 L'équation de Dirac pour l'électron en présence d'un champ électromagnétique extérieur. L'atome hydrogénoïde.**

Il s'agit de généraliser l'équation de Dirac (2.29) de manière à décrire l'effet d'un champ électromagnétique extérieur sur l'électron, cela en conservant la covariance relativiste. Le champ électromagnétique extérieur est supposé décrit par un potentiel-vecteurs  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  et par un potentiel scalaire  $\Phi(\mathbf{x}, t)$ . En règle générale l'équation cherchée est obtenue à l'aide de la substitution bien connue

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)$$

$$H \rightarrow H + e \Phi(\mathbf{q}, t)$$

suggérée par le principe de correspondance.

En fait, d'un point de vue plus actuel, on peut dériver l'équation de Dirac pour l'électron en présence d'un champ électromagnétique extérieur à partir de l'invariance de jauge appliquée dans le cadre de l'hypothèse du couplage minimal.

Une **transformation de jauge** de la fonction d'onde de Dirac  $\psi(\mathbf{x}, t)$  consiste en une modification locale de sa phase

$$\psi(\mathbf{x}, t) \rightarrow \psi'(\mathbf{x}, t) = e^{i\theta(\mathbf{x}, t)} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.87)$$

où  $\theta(\mathbf{x}, t)$  est une fonction réelle et dérivable par rapport à l'espace et par rapport au temps. Par ailleurs, rappelons qu'une **transformation de jauge** des potentiels-vecteurs et scalaires est de la forme

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \rightarrow \mathbf{A}'(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) + \nabla \Lambda(\mathbf{x}, t) \quad (2.88)$$

$$\Phi(\mathbf{x}, t) \rightarrow \Phi'(\mathbf{x}, t) = \Phi(\mathbf{x}, t) - \partial_t \Lambda(\mathbf{x}, t)$$

où  $\Lambda(\mathbf{x}, t)$  est une fonction réelle et dérivable par rapport à l'espace et par rapport au temps.

Cela dit, considérons une solution  $\psi(\mathbf{x}, t)$  de l'équation de Dirac libre (2.29). Il est alors aisé de vérifier que la fonction d'onde transformée de jauge

$$\psi'(\mathbf{x}, t) = e^{i\theta(\mathbf{x}, t)} \psi(\mathbf{x}, t)$$

satisfait l'équation

$$i \hbar \partial_t \psi'(\mathbf{x}, t) = \left[ c \boldsymbol{\alpha} \cdot \left( -i \hbar \boldsymbol{\nabla} - \hbar (\boldsymbol{\nabla} \theta)(\mathbf{x}, t) \right) + m c^2 \beta - \hbar (\partial_t \theta)(\mathbf{x}, t) \right] \psi'(\mathbf{x}, t)$$

L'équation (2.29) se généralise en une équation invariante de jauge si l'on y introduit les potentiels  $\mathbf{A}$  et  $\Phi$  de telle manière que les termes  $-\hbar (\boldsymbol{\nabla} \theta)$  et  $-\hbar (\partial_t \theta(\mathbf{x}, t))$  puissent être inclus dans une transformation de jauge (2.88).

En effet, l'équation suivante généralisant (2.29)

$$i \hbar \partial_t \psi(\mathbf{x}, t) = \left[ c \boldsymbol{\alpha} \cdot \left( -i \hbar \boldsymbol{\nabla} - e \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right) + m c^2 \beta + e \Phi(\mathbf{x}, t) \right] \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.89)$$

est manifestement invariante sous l'action des transformations de jauge

$$\psi(\mathbf{x}, t) \rightarrow \psi'(\mathbf{x}, t) = e^{i\theta(\mathbf{x}, t)} \psi(\mathbf{x}, t)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \rightarrow \mathbf{A}'(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) + \boldsymbol{\nabla} \frac{\hbar}{e} \theta(\mathbf{x}, t) \quad (2.90)$$

$$\Phi(\mathbf{x}, t) \rightarrow \Phi'(\mathbf{x}, t) = \Phi(\mathbf{x}, t) - \partial_t \frac{\hbar}{e} \theta(\mathbf{x}, t)$$

où  $\theta(\mathbf{x}, t)$  désigne une fonction dérivable réelle de  $\mathbf{x}$  et  $t$ .

L'équation (2.89) n'est certes pas la seule équation invariante de jauge que l'on puisse dériver de l'équation de Dirac libre mais elle est celle qui présente un couplage minimal entre le champ électromagnétique et l'électron

*⇒ si on modifie  $\psi(\mathbf{x}, t)$  par une transf de jauge de Dirac, alors on a calculé une transf de jauge q. l'axe de eq. de Dirac s'en voit affecté.*

car en effet d'autres termes d'interaction invariants de jauge pourraient être ajoutés, notamment des termes dépendants du champ électrique et du champ d'induction.

L'équation (2.89) régit l'évolution d'un électron relativiste en présence d'un champ électromagnétique extérieur dans la mesure où l'effet du rayonnement peut être négligé. Il s'agit de l'équation de Dirac avec champ électromagnétique extérieur. L'hamiltonien de Dirac correspondant s'écrit donc

$$H = c \boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)) + m c^2 \beta + e \Phi(\mathbf{q}, t) \quad (2.91)$$

Qu'en est-il du courant de Dirac correspondant ? Par un développement formel très similaire à celui de la fin du paragraphe 2.2 mais basé maintenant sur l'équation (2.89) on vérifie aisément que

$$\begin{aligned} \partial_t \rho(\mathbf{x}, t) &= \psi(\mathbf{x}, t)^\dagger \partial_t \psi(\mathbf{x}, t) + \partial_t \psi(\mathbf{x}, t)^\dagger \psi(\mathbf{x}, t) \\ &= \frac{1}{i \hbar} \left( \psi(\mathbf{x}, t)^\dagger (H \psi)(\mathbf{x}, t) - (H \psi)(\mathbf{x}, t)^\dagger \psi(\mathbf{x}, t) \right) \\ &= -c \operatorname{div} \left( \psi(\mathbf{x}, t)^\dagger \boldsymbol{\alpha} \psi(\mathbf{x}, t) \right) \end{aligned}$$

Ainsi, l'expression de la densité de courant de probabilité reste identique à celle que nous avons obtenue pour l'électron libre

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = c \psi(\mathbf{x}, t)^\dagger \boldsymbol{\alpha} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.92)$$

Nous observons ici, contrairement au cas non-relativiste, que le potentiel vecteur ne figure pas explicitement dans cette dernière expression de la densité de courant.

### Forme manifestement covariante de l'équation de Dirac avec champ électromagnétique extérieur.

Une forme manifestement covariante de l'équation de Dirac avec champ extérieur généralisant l'équation (2.34) est obtenue après multiplication des deux membres de l'équation (2.89) à gauche par  $\beta$ . Après groupement des termes dans un même membre et compte tenu des définitions (2.35) il vient

$$\left[ \boldsymbol{\gamma} \cdot \left( \nabla - i \frac{e}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right) + \gamma^4 \left( \partial_t + i \frac{e}{\hbar} \Phi(\mathbf{x}, t) \right) + \frac{m c}{\hbar} \mathbb{1} \right] \psi(\mathbf{x}, t) = 0$$

Or, le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  et l'opposé du potentiel scalaire  $\Phi$  forment les composantes covariantes respectivement spatiales et temporelles d'un même champ "quadrivectoriel"

$$A_\mu = (\mathbf{A}, -\Phi) \quad \text{ou} \quad A^\mu = (\mathbf{A}, \Phi/c^2) \quad (2.93)$$

$$A^\mu = g^{\mu\nu} A_\nu$$

obéissant aux lois de transformation

$$g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ 0 & & & -1/c^2 \end{pmatrix}$$

$$A'_\mu(x') = (\Lambda^{-1})^\nu{}_\mu A_\nu(x), \quad x' = \Lambda x \quad (2.94)$$

lors d'un changement de référentiel dicté par une transformation de Lorentz  $\Lambda$ .

En conséquence, nous pouvons écrire l'équation de Dirac avec champ électromagnétique extérieur sous la forme manifestement covariante suivante

$$\left[ \gamma^\mu \left( \partial_\mu - i \frac{e}{\hbar} A_\mu(x) \right) + \frac{m c}{\hbar} \mathbb{1} \right] \psi(x) = 0 \quad (2.95)$$

généralisant (2.34). La covariance de cette dernière équation est assurée par la condition (2.41). En effet, il découle immédiatement de (2.95) que

$$\left[ S(\Lambda) \gamma^\nu S(\Lambda)^{-1} \left( \partial_\nu - i \frac{e}{\hbar} A_\nu(x) \right) + \frac{m c}{\hbar} \mathbb{1} \right] S(\Lambda) \psi(x) = 0$$

Ensuite, compte tenu de (2.19), (2.9) et (2.94) il vient

$$\left[ S(\Lambda) \gamma^\nu S(\Lambda)^{-1} \Lambda^\mu{}_\nu \left( \partial'_\mu - i \frac{e}{\hbar} A'_\mu(x') \right) + \frac{m c}{\hbar} \mathbb{1} \right] \psi'(x') = 0$$

où, vu (2.41)

$$S(\Lambda) \gamma^\nu S(\Lambda)^{-1} \Lambda^\mu{}_\nu = \gamma^\mu$$

La démonstration de la covariance de l'équation de Dirac avec champ électromagnétique extérieur par rapport aux transformations de Lorentz  $x' = \Lambda x$  est ainsi achevée.

### L'atome hydrogénéoïde

Dans la mesure où le noyau peut être assimilé à une charge ponctuelle fixée à l'origine, l'hamiltonien de l'atome hydrogénéoïde de Dirac s'écrit

$$H = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + m c^2 \beta + e \Phi(\mathbf{q}) \quad (2.96)$$

$$\text{où} \quad \Phi(\mathbf{x}) = \frac{Z(-e)}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{x}|}$$

décrit le potentiel électrostatique d'un noyau de charge  $Z(-e)$ . Rappelons que  $e$  désigne la charge de l'électron (avec son signe) et  $m$  sa masse (au repos).

Un problème d'intérêt physique primordial est la détermination du spectre d'énergie des états liés de l'atome, c'est-à-dire la détermination de la partie discrète du spectre de l'hamiltonien (2.96). Il est hors de notre propos de donner ici le traitement détaillé de ce dernier problème. Notre intention est d'en décrire les principaux aspects et d'en commenter le résultat final.

L'hamiltonien (2.96) est invariant par rotation et par conséquent il commute avec les opérateurs du moment cinétique

$$[H, J] = 0 \quad (2.97)$$

Dans ces conditions les observables  $H, J^2$  et  $J_3$  sont compatibles. Toutefois elles ne constituent pas un ensemble complet d'observables compatibles. Par ailleurs le "moment orbital"  $L$  n'est pas une constante du mouvement, notamment

$$[H, L^2] \neq 0$$

Ainsi, dans l'atome de Dirac, les états liés ne présentent pas un moment orbital bien défini :  $\ell$  n'est pas un "bon nombre quantique" contrairement au cas de l'atome hydrogénéoïde non-relativiste. Dès lors  $L^2$  n'est pas un candidat susceptible de compléter l'ensemble des opérateurs  $H, J^2$  et  $J_3$ . En fait, présentement les opérateurs

$$H, J^2, J_3 \quad \text{et} \quad K = \beta (2L \cdot S + \hbar^2 \mathbb{1}) \quad (2.98)$$

caractérisent un ensemble complet d'observables compatibles. Cela dit, il s'avère que les grandes et petites composantes des fonctions d'onde propres des opérateurs précédents sont, prises séparément, des fonctions propres du moment orbital associées à des valeurs propres  $\ell$  et  $\ell'$  respectivement. Bien entendu  $\ell \neq \ell'$ . On convient de classifier les états liés de l'atome à l'aide des nombres quantiques  $n, j, m_j$  et  $\ell$  où  $n$  joue le rôle de nombre quantique principal,  $j$  le rôle de nombre quantique du moment cinétique,  $m_j$  le rôle de nombre quantique magnétique et  $\ell$  le rôle de nombre quantique orbital dominant en ce sens qu'il s'agit du moment orbital de la grande composante de la fonction d'onde propre de Dirac. L'attribution d'un "mauvais" nombre quantique orbital aux états liés de l'atome hydrogénoïde de Dirac présente surtout un intérêt lorsqu'il s'agit de comparer les prédictions de la théorie relativiste avec les données spectroscopiques.

Ainsi, les fonctions d'onde propres des opérateurs (2.98) seront notées  $\Psi_{n j \ell m_j}$  et les équations aux valeurs propres correspondantes s'écrivent

$$\begin{aligned} H \Psi_{n j \ell m_j} &= E_{nj} \Psi_{n j \ell m_j} \\ J^2 \Psi_{n j \ell m_j} &= j(j+1) \hbar^2 \Psi_{n j \ell m_j} \\ J_3 \Psi_{n j \ell m_j} &= m_j \hbar \Psi_{n j \ell m_j} \\ K \Psi_{n j \ell m_j} &= k \hbar^2 \Psi_{n j \ell m_j} \end{aligned} \quad (2.99)$$

où

$$E_{nj} = \frac{m c^2}{\sqrt{1 + \left[ \frac{\alpha Z}{n - j - 1/2 + \sqrt{(j + 1/2)^2 - \alpha^2 Z^2}} \right]^2}} \quad (2.100)$$

avec

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ j &= 1/2, 3/2, \dots, n - 1/2 \\ \ell &= j \pm 1/2 < n \\ m_j &= -j, \dots, +j \end{aligned} \quad (2.101)$$

Quant au nombre quantique  $k$  sa valeur est

$$k = \mp (j + 1/2)$$

selon que  $\ell = j \pm 1/2$  respectivement. Rappelons encore que la grandeur  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$  désigne la constante de structure fine.

Le résultat (2.100) appelle plusieurs commentaires. Le spectre de l'atome hydrogénoïde de Dirac est dégénéré par rapport au nombre quantique magnétique  $m_j$  comme il se doit étant entendu que l'hamiltonien (2.96) est invariant par rotation. En revanche, sa dégénérescence par rapport à  $k$ , donc en définitive par rapport à  $\ell = j \pm 1/2$  pour  $n$  et  $j$  fixés, est de type accidentel. Cette dernière dégénérescence est finalement levée par l'interaction de l'atome avec le rayonnement électromagnétique. Ce phénomène de levée de dégénérescence s'appelle le Lamb shift du nom de W.E. Lamb qui le premier a mesuré la levée de dégénérescence des niveaux  $2s_{1/2}$  et  $2p_{1/2}$  de l'atome d'hydrogène. Nous aurons l'occasion de revenir de manière détaillée sur le phénomène de Lamb shift dans le cadre du paragraphe 6.6.

Il est intéressant de considérer les premiers termes du développement des niveaux d'énergie  $E_{nj}$  en fonction de la constante de structure fine  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ . Ce développement s'écrit

$$E_{nj} = m c^2 \left\{ 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2 n^2} - \frac{\alpha^4 Z^4}{2 n^4} \left( \frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) + \theta(\alpha^6) \right\} \quad (2.102)$$

Le premier terme n'est autre que l'énergie de masse de l'électron au repos. Le second n'est autre que l'énergie de liaison de l'atome hydrogénoïde non-relativiste. Enfin le troisième terme en  $\alpha^4$  apporte les premières corrections relativistes donnant lieu à la structure fine du spectre de l'atome. Voici quelques ordres de grandeurs utiles

$$m c^2 \cong 511 \text{ keV},$$

$$\lambda \cong 2.43 \cdot 10^{-2} \text{ \AA} = 2430 \text{ F}$$

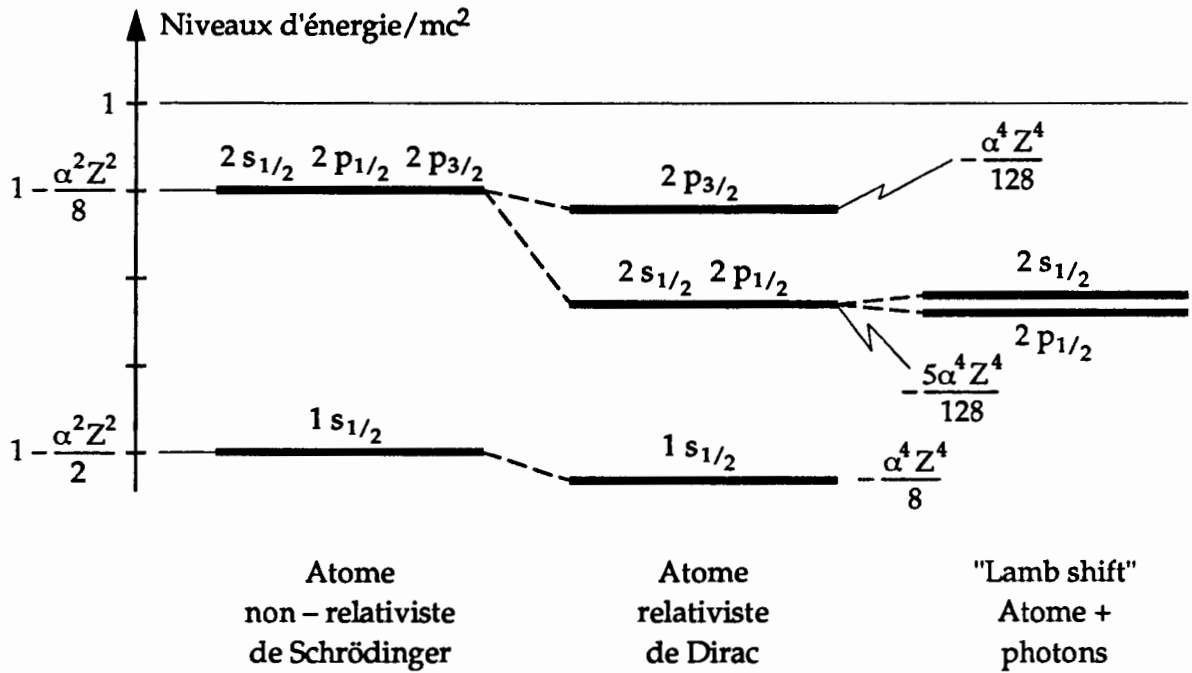
$$\alpha^2 m c^2 \cong 27.21 \text{ eV},$$

$$\lambda \cong 455.7 \text{ \AA}$$

$$\alpha^4 m c^2 \cong 1.45 \text{ meV},$$

$$\lambda \cong 2.55 \cdot 10^6 \text{ \AA} = 0.855 \text{ mm}$$





Structures comparées des niveaux  $n = 1$  et  $2$  de l'atome hydrogénoïde de Schrödinger et de Dirac. En ce qui concerne la structure fine et le Lamb shift l'échelle n'est pas respectée.

#### Remarque concernant le résultat (2.100)

Lorsque  $\alpha Z > 1$ , c'est-à-dire lorsque  $Z > 1/\alpha = 137.036$  la formule (2.100) ne fournit plus des valeurs spectrales  $E_{n\ell}$  réelles pour les valeurs les plus basses du moment cinétique  $j$ . En fait un examen attentif de la discussion conduisant à la détermination des niveaux (2.100) révèle que cette dernière discussion présuppose que  $\alpha Z < \sqrt{3}/2$ .

## 2.8 La transformation de Foldy-Wouthuysen. Limite non-relativiste de l'équation de Dirac pour un électron en présence d'un champ électromagnétique extérieur.

Un traitement relativiste de l'atome à plusieurs électrons n'est pas réalisable dans le cadre d'une théorie quantique à N électrons. En revanche les effets relativistes y sont faibles. Il est par conséquent possible de tenir compte de ces derniers effets à l'aide de termes correctifs que l'on ajoute à l'hamiltonien de l'atome à N électrons de la théorie non-relativiste usuelle. L'objectif de ce paragraphe est de déterminer les termes correctifs relativistes découlant de l'équation de Dirac pour l'électron en présence d'un champ électromagnétique extérieur.

### Transformation de Foldy-Wouthuysen

Considérons (pour l'instant d'un point de vue général) une transformation de la fonction d'onde de Dirac  $\psi(x, t)$  donnée par un opérateur unitaire  $\exp(i S(t))$  où  $S(t)$  désigne un opérateur autoadjoint dépendant du temps.

Ainsi, la fonction d'onde image

$$\psi'(x, t) = (e^{i S(t)} \psi)(x, t) \quad (2.103)$$

fournit une nouvelle description de l'état. Déterminons l'équation d'évolution de cette dernière fonction d'onde  $\psi'(x, t)$  sachant que l'évolution de la fonction d'onde  $\psi(x, t)$  est régie par l'équation

$$i \hbar \partial_t \psi(x, t) = (H(t) \psi)(x, t) \quad (2.104)$$

où  $H(t)$  désigne l'hamiltonien (2.91). Dans ces conditions

$$\begin{aligned} i \hbar \partial_t \psi'(x, t) &= i \hbar (d_t e^{i S(t)}) \psi(x, t) + i \hbar e^{i S(t)} \partial_t \psi(x, t) \\ &= \left( i \hbar (d_t e^{i S(t)}) + e^{i S(t)} H(t) \right) \psi(x, t) \end{aligned}$$

et par conséquent l'équation cherchée s'écrit

$$i \hbar \partial_t \psi'(\mathbf{x}, t) = (H'(t) \psi')(\mathbf{x}, t) \quad (2.105)$$

où  $H'(t)$  désigne le nouvel hamiltonien

$$H'(t) = i \hbar \left( d_t e^{i S(t)} \right) e^{-i S(t)} + e^{i S(t)} H(t) e^{-i S(t)} \quad (2.106)$$

Notre objectif est de déterminer un nouvel hamiltonien  $H'(t)$  tel que dans l'équation (2.105) les deux premières composantes et les deux dernières composantes de la fonction d'onde  $\psi'(\mathbf{x}, t)$  soient découplées, cela par le biais d'une transformation unitaire  $\exp(i S(t))$  appropriés appelée la transformation de Foldy-Wouthuysen.

Dans l'hamiltonien initial

$$H(t) = c \boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)) + m c^2 \beta + e \Phi(\mathbf{q}, t) \quad (2.107)$$

figure le terme d'énergie cinétique

$$T = c \boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)) \quad (2.108)$$

introduisant un couplage entre les "grandes" et les "petites" composantes de la fonction d'onde de Dirac. Un terme de cette forme sera dit **impair**. Plus précisément nous appelons opérateur impair tout opérateur autoadjoint anticommutable avec l'action de l'opérateur  $\beta$ .

Un terme ne couplant pas les "grandes" et "petites" composantes sera dit **pair**. Plus précisément nous appelons opérateur pair tout opérateur autoadjoint commutable avec l'action de  $\beta$ . Ainsi dans l'expression précédente de  $H(t)$  les termes  $m c^2 \beta$  et  $e \Phi(\mathbf{q}, t)$  sont pairs.

En fait, tout opérateur linéaire  $A$  agissant sur les fonctions d'onde de Dirac, se décompose univoquement en une partie paire  $A_p$  et une partie impaire  $A_i$ . En effet, on peut toujours écrire

$$A = A_p + A_i \quad (2.109)$$

avec

$$A_p = \frac{1}{2} (A + \beta A \beta) \quad \text{et} \quad A_i = \frac{1}{2} (A - \beta A \beta)$$

Or, comme il est aisé de le vérifier,

$$[\beta, A_p] = 0 \quad \text{et} \quad \{\beta, A_i\} = 0 \quad (2.110)$$

L'unicité de la décomposition de  $A$  en parties paires et impaires est évidente puisque un opérateur simultanément pair et impair est nécessairement nul.

Il s'agit donc de déterminer un opérateur autoadjoint  $S(t)$  tel que l'hamiltonien correspondant  $H'(t)$  soit un opérateur pair, autrement dit un opérateur tel que

$$[\beta, H'(t)] = 0, \quad \forall t \quad (2.111)$$

Cela dit, cette dernière condition ne détermine pas univoquement l'opérateur unitaire  $\exp(iS(t))$ . Il est en effet manifeste que l'opérateur  $\exp(iS(t))$  est défini à un opérateur unitaire pair près à gauche car un tel facteur n'introduit pas de couplage entre les "grandes" et les "petites" composantes de la fonction d'onde  $\psi'(x, t)$ . Il suffit donc de trouver une seule solution à notre problème pour disposer de toutes. Nous pouvons donc utiliser l'arbitraire laissé par la condition (2.111) pour imposer des conditions supplémentaires à l'opérateur  $\exp(iS(t))$ . La condition supplémentaire que nous imposons demande que l'opérateur  $S(t)$  soit impair. En d'autres termes nous posons la condition

$$\{\beta, S(t)\} = 0, \quad \forall t \quad (2.112)$$

Développons maintenant l'expression (2.106) de  $H'(t)$  en puissance de  $S(t)$  et dès à présent omettons de mentionner dans l'écriture la dépendance temporelle des opérateurs. Un tel développement peut être obtenu à l'aide de la formule suivante où  $A$  et  $B$  désignent deux opérateurs linéaires agissant dans le même espace vectoriel.

$$e^A B e^{-A} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \Omega_n(A, B) \quad (2.113)$$

avec

$$\Omega_{n+1}(A, B) = [A, \Omega_n(A, B)] \quad \text{et} \quad \Omega_0(A, B) = B$$

En conséquence, nous pouvons écrire

$$e^{iS} H e^{-iS} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \Omega_n(S, H)$$

et

$$(d_t e^{iS}) e^{-iS} = -e^{iS} (d_t e^{-iS}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^{n+1}}{(n+1)!} \Omega_n(S, d_t S)$$

Il en résulte alors le développement suivant pour  $H'$

$$\begin{aligned} H' &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \Omega_n(S, H) + i\hbar \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^{n+1}}{(n+1)!} \Omega_n(S, d_t S) \\ &= H - \hbar \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{(n+1)!} \Omega_n\left(S, \frac{i}{\hbar} [H, S] + d_t S\right) \end{aligned}$$

Il est alors commode de poser, par définition

$$\dot{A} \equiv \frac{i}{\hbar} [V, A] + d_t A \quad (2.114)$$

où  $A$  désigne un opérateur linéaire dépendant ou non du temps et où  $V$  désigne l'opérateur pair,

$$V(t) \equiv e \Phi(\mathbf{q}, t) \quad (2.115)$$

Ainsi, vu (2.107) et compte tenu des définitions (2.108) et (2.115)

$$H = m c^2 \beta + T + V \quad (2.116)$$

Dans ces conditions nous pouvons finalement écrire le développement de  $H'$  sous la forme

$$\begin{aligned}
H' &= V + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \Omega_n (S, m c^2 \beta + T) - \hbar \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{(n+1)!} \Omega_n (S, \dot{S}) \\
&= V + m c^2 \beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2 i S)^n}{n!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \Omega_n \left( S, T - \frac{\hbar}{n+1} \dot{S} \right) \quad (2.117)
\end{aligned}$$

La dernière égalité suit de la relation d'anticommution (2.112). Or, dans ce dernier développement les opérateurs  $S$ ,  $\dot{S}$  et  $T$  sont impairs et par conséquent

$$S^n \text{ est } \begin{cases} \text{pair} & \text{si } n \text{ est pair} \\ \text{impair} & \text{si } n \text{ est impair} \end{cases}$$

et

$$\Omega_n \left( S, T - \frac{\hbar}{n+1} \dot{S} \right) \text{ est } \begin{cases} \text{impair} & \text{si } n \text{ est pair} \\ \text{pair} & \text{si } n \text{ est impair} \end{cases}$$

Nous sommes donc en mesure de séparer les contributions paires et impaires dans le développement (2.117). Il vient ainsi

$$H' = H'_p + H'_i \quad (2.118)$$

avec

$$H'_p = V + m c^2 \beta \sum_{n=0,2,4,\dots} \frac{(-2 i S)^n}{n!} + \sum_{n=1,3,\dots} \frac{i^n}{n!} \Omega_n \left( S, T - \frac{\hbar}{n+1} \dot{S} \right) \quad (2.119)$$

et

$$H'_i = m c^2 \beta \sum_{n=1,3,\dots} \frac{(-2 i S)^n}{n!} + \sum_{n=0,2,4,\dots} \frac{i^n}{n!} \Omega_n \left( S, T - \frac{\hbar}{n+1} \dot{S} \right) \quad (2.119 \text{ i})$$

Il s'agit alors de déterminer  $S$  impair tel que  $H_i' = 0, \forall t$ . La manière dont nous allons procéder est basée sur l'hypothèse que l'opérateur  $S$  est développable en puissance de l'inverse de la masse  $m$ . En fait on pose

$$S = \sum_{k=1}^{\infty} S_k m^{-k} \quad (2.120)$$

En conséquence, vu (2.114),

$$\dot{S} = \sum_{k=1}^{\infty} \dot{S}_k m^{-k} \quad (2.121)$$

et  $H'$  peut être développé comme suit

$$H' = m c^2 \beta + \sum_{k=0}^{\infty} H_k' m^{-k} \quad (2.122)$$

Il s'agit maintenant de déterminer des opérateurs  $S_k, k = 1, 2, \dots$  impairs tels que les opérateurs  $H_k, k = 0, 1, \dots$  soient pairs. Dans ce but, commençons par écrire les premiers termes du développement de la partie impaire de  $H'$  en puissance de  $1/m$ . Partant de (2.119 i) et ayant observé que

$$S^n = O(m^{-n}), \quad \Omega_n(S, T) = O(m^{-n}) \quad \text{et} \quad \Omega_n(S, \dot{S}) = O(m^{-n-1})$$

il vient

$$\begin{aligned} H_i' &= m c^2 \beta \left( -2 i S + \frac{(-2 i S)^3}{3!} \right) + \\ &+ \Omega_0(S, T - \hbar \dot{S}) - \frac{1}{2!} \Omega_2(S, T - \frac{\hbar}{3} \dot{S}) + O(m^{-4}) \\ &= m^0 (-2 i c^2 \beta S_1 + T) \\ &+ m^{-1} (-2 i c^2 \beta S_2 - \hbar \dot{S}_1) \\ &+ m^{-2} \left( -2 i c^2 \beta S_3 + \frac{(-2 i)^3}{6} c^2 \beta S_1^3 - \hbar \dot{S}_2 - \frac{1}{2} \Omega_2(S_1, T) \right) \\ &+ m^{-3} (-2 i c^2 \beta S_4 + \text{termes en } S_1, S_2, S_3, \dot{S}_1 \text{ et } \dot{S}_3) \\ &+ O(m^{-4}) \end{aligned}$$

Ainsi,  $H_0'$  est pair si le terme en  $m^0$  dans le développement précédent s'annule, autrement dit  $H_0'$  est pair si et seulement si

$$S_1 = \frac{\beta T}{2 i c^2} \quad (2.123 \text{ i})$$

Ensuite,  $H_1'$  est pair si et seulement si le terme en  $m^{-1}$  s'annule, autrement dit si et seulement si

$$S_2 = -\frac{\hbar \beta \dot{S}_1}{2 i c^2} = -\frac{\hbar \dot{T}}{(2 i c^2)^2} \quad (2.123 \text{ ii})$$

L'opérateur  $H_2'$  est pair si et seulement si

$$\begin{aligned} S_3 &= \frac{2}{3} S_1^3 - \frac{\hbar \beta \dot{S}_2}{2 i c^2} - \frac{\beta \Omega_2(S_1, T)}{4 i c^2} \\ &= \frac{\beta}{(2 i c^2)^3} \left( \frac{4}{3} T^3 + \hbar^2 \ddot{T} \right) \end{aligned} \quad (2.123 \text{ iii})$$

La condition  $H_3'$  pair détermine  $S_4$  en fonction de  $S_1, S_2, S_3, \dot{S}_1$  et  $\dot{S}_3$  et ainsi de suite de proche en proche, la condition  $H_k'$  pair fixant univoquement la valeur de  $S_{k+1}$  en fonction des opérateurs  $S_1, \dots, S_k$  antérieurement déterminés. Ainsi, au fur et à mesure que cette procédure se poursuit les termes résiduels responsables du couplage entre "grandes" et "petites" composante deviennent de degré de plus en plus élevés en  $1/m$  et sont censés fournir des contributions de plus en plus négligeables.

Exprimons maintenant les premiers termes du développement de la partie paire de  $H'$  en puissance de  $1/m$ . Partant de (2.119 p) il vient

$$\begin{aligned} H_p' &= V + m c^2 \beta \left( \mathbb{1} + \frac{(-2 i S)^2}{2!} + \frac{(-2 i S)^4}{4!} \right) \\ &\quad + i \Omega_1 \left( S, T - \frac{\hbar}{2} \dot{S} \right) - \frac{i}{3!} \Omega_3(S, T) + O(m^{-4}) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
&= m c^2 \beta \\
&+ m^0 V \\
&+ m^{-1} (-2 c^2 \beta S_1^2 + i \Omega_1 (S_1, T)) \\
&+ m^{-2} \left( -2 c^2 \beta \{S_1, S_2\} - \frac{i \hbar}{2} \Omega_1 (S_1, \dot{S}_1) + i \Omega_1 (S_2, T) \right) \\
&+ m^{-3} \left( -2 c^2 \beta (S_2^2 + \{S_1, S_3\} - \frac{1}{3} S_1^4) - \frac{i \hbar}{2} \Omega_1 (S_1, \dot{S}_2) \right. \\
&\quad \left. - \frac{i \hbar}{2} \Omega_1 (S_2, \dot{S}_1) + i \Omega_1 (S_3, T) - \frac{i}{6} \Omega_3 (S_1, T) \right) \\
&+ O(m^{-4}).
\end{aligned}$$

Finalement, compte tenu des expressions (2.123) des  $S_k$ ,  $k = 1, 2, \dots$  les coefficients du développement précédent fournissent les opérateurs  $H_k$  pairs cherchés. Explicitement

$$H_0' = V$$

$$H_1' = -2 c^2 \beta \left( \frac{\beta T}{2 i c^2} \right)^2 + i \left[ \frac{\beta T}{2 i c^2}, T \right] = \frac{\beta T^2}{2 c^2}$$

$$\begin{aligned}
H_2' &= -2 c^2 \beta \left\{ \frac{\beta T}{2 i c^2}, \frac{-\hbar \dot{T}}{(2 i c^2)^2} \right\} - \frac{i \hbar}{2} \left[ \frac{\beta T}{2 i c^2}, \frac{\beta \dot{T}}{2 i c^2} \right] + i \left[ \frac{-\hbar \dot{T}}{(2 i c^2)^2}, T \right] \\
&= -\frac{i \hbar}{8 c^4} [T, \dot{T}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_3' &= -2 c^2 \beta \left( \frac{\hbar^2 \dot{T}^2}{(2 i c^2)^4} + \left\{ \frac{\beta T}{2 i c^2}, \frac{\beta}{(2 i c^2)^3} \left( \frac{4}{3} T^3 + \hbar^2 \ddot{T} \right) \right\} - \frac{1}{3} \left( \frac{\beta T}{2 i c^2} \right)^4 \right) \\
&\quad - \frac{i \hbar}{2} \left[ \left( \frac{\beta T}{2 i c^2}, \frac{-\hbar \ddot{T}}{(2 i c^2)^2} \right) - \frac{i \hbar}{2} \left[ \frac{-\hbar \dot{T}}{(2 i c^2)^2}, \frac{\beta \dot{T}}{2 i c^2} \right] \right] \\
&\quad + i \left[ \frac{\beta}{(2 i c^2)^3} \left( \frac{4}{3} T^3 + \hbar^2 \ddot{T} \right), T \right] - \frac{i}{6} \Omega_3 \left( \frac{\beta T}{2 i c^2}, T \right) \\
&= -\frac{1}{8} \frac{\beta T^4}{c^6} - \frac{\hbar^2}{16} \frac{\beta \{T, \ddot{T}\}}{c^6}
\end{aligned}$$

En résumé, l'hamiltonien de Foldy-Wouthuysen s'écrit

$$H' = m c^2 \beta + V + \frac{\beta T^2}{2 m c^2} - \frac{i \hbar}{8 m^2 c^4} [T, \dot{T}] \quad (2.124)$$

$$- \frac{\beta T^4}{8 m^3 c^6} - \frac{\hbar^2}{16 m^3 c^6} \beta \{T, \ddot{T}\} + O(m^{-4})$$

Examinons maintenant la forme explicite des premiers termes du développement précédent de  $H'$ .

### Forme explicite de l'hamiltonien de Foldy-Wouthuysen

Il s'agit, partant de l'expression (2.108), d'expliciter les opérateurs  $T^2$ ,  $i [T, \dot{T}]$ ,  $T^4$  et  $\{T, \ddot{T}\}$ . A l'aide des relations d'anticommutation (2.27) et compte tenu des définitions (2.54), (2.114) et (2.115) on obtient les résultats suivants :

$$T^2 = c^2 \left( (\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2 - e \hbar \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{B} \right) \quad (2.125 \text{ i})$$

$$i [T, \dot{T}] = e c^2 \left( \hbar \operatorname{div} \mathbf{E} + \boldsymbol{\Sigma} \cdot (\mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) - (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \mathbf{E}) \right) \quad (2.125 \text{ ii})$$

$$\{T, \ddot{T}\} = e c^2 \left( \{ \mathbf{p} - e \mathbf{A}, \partial_t \mathbf{E} \} + i \boldsymbol{\Sigma} \cdot (\partial_t \mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) + (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \partial_t \mathbf{E}) \right) \quad (2.125 \text{ iii})$$

En effet,

$$\begin{aligned} T^2 &= c^2 \alpha^i \alpha^j (p_i - e A_i) (p_j - e A_j) \\ &= \frac{c^2}{2} (\{ \alpha^i, \alpha^j \} + [ \alpha^i, \alpha^j ]) (p_i - e A_i) (p_j - e A_j) \\ &= c^2 (\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2 + \frac{c^2}{4} [ \alpha^i, \alpha^j ] [ p_i - e A_i, p_j - e A_j ] \\ &= c^2 (\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2 + \frac{c^2}{4} [ \alpha^i, \alpha^j ] i e \hbar (\partial_i A_j - \partial_j A_i) \\ &= c^2 (\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2 - e \hbar c^2 \boldsymbol{\Sigma} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{A} \end{aligned}$$

Ensuite

$$\begin{aligned}
 \dot{T} &= \frac{i}{\hbar} [e\Phi, c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e\mathbf{A})] - ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \partial_t \mathbf{A} \\
 &= \boldsymbol{\alpha} \cdot \left( \frac{iec}{\hbar} [\Phi, \mathbf{p}] - ec\partial_t \mathbf{A} \right) \\
 &= ec\boldsymbol{\alpha} \cdot (-\text{grad } \Phi - \partial_t \mathbf{A}) = ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}
 \end{aligned}$$

et par conséquent

$$\ddot{T} = \frac{i}{\hbar} [e\Phi, ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}] + ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \partial_t \mathbf{E} = ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \partial_t \mathbf{E}$$

Donc

$$\begin{aligned}
 i [T, \dot{T}] &= i [c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e\mathbf{A}), ec\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}] \\
 &= iec^2 \alpha^i \alpha^j \left( (p_i - eA_i) E_j - E_i (p_j - eA_j) \right) \\
 &= \frac{iec^2}{2} \left( \{\alpha^i, \alpha^j\} + [\alpha^i, \alpha^j] \right) \left( (p_i - eA_i) E_j - E_i (p_j - eA_j) \right) \\
 &= ec^2 \left( i [\mathbf{p} - e\mathbf{A}, \mathbf{E}] - \boldsymbol{\Sigma} \cdot \left( (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \wedge \mathbf{E} \right) + \boldsymbol{\Sigma} \cdot \left( \mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \right) \right) \\
 &= ec^2 \left( \hbar \text{div } \mathbf{E} - \boldsymbol{\Sigma} \cdot \left( (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \wedge \mathbf{E} - \mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \right) \right)
 \end{aligned}$$

et finalement

$$\begin{aligned}
 \{T, \ddot{T}\} &= ec^2 \{ \boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e\mathbf{A}), \boldsymbol{\alpha} \cdot \partial_t \mathbf{E} \} \\
 &= \frac{ec^2}{2} \left( \{\alpha^i, \alpha^j\} + [\alpha^i, \alpha^j] \right) \left( (p_i - eA_i) \partial_t E_j + \partial_t E_i (p_j - eA_j) \right) \\
 &= ec^2 \left( \{ \mathbf{p} - e\mathbf{A}, \partial_t \mathbf{E} \} + i \boldsymbol{\Sigma} \cdot \left( (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \wedge \partial_t \mathbf{E} + \partial_t \mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \right) \right)
 \end{aligned}$$

Résumons-nous. Compte tenu des expressions (2.125), les premiers termes du développement de l'hamiltonien de Foldy-Wouthuysen  $H'$  en puissances de  $1/m$  s'écrivent

$$\begin{aligned}
 H' = & \beta \left( m c^2 + \frac{(\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2}{2m} - \frac{((\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2)^2}{8 m^3 c^2} - \frac{e \hbar^2}{16 m^3 c^4} \{ \mathbf{p} - e \mathbf{A}, \partial_t \mathbf{E} \} \right. \\
 & - \frac{e \hbar}{2m} \boldsymbol{\Sigma} \cdot \left( \mathbf{B} + i \hbar \frac{\partial_t \mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) + (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \partial_t \mathbf{E}}{8 m^2 c^4} \right) \\
 & + \frac{e \hbar}{2m} \left\{ \left( \frac{\mathbf{p} - e \mathbf{A}}{2 m c} \right)^2, \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{B} \right\} - \left( \frac{e \hbar}{2m} \right)^2 \frac{(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{B})^2}{2 m c^2} \left. \right) \\
 & + e \Phi - \frac{e \hbar^2}{8 m^2 c^2} \operatorname{div} \mathbf{E} - \frac{e \hbar}{2m} \boldsymbol{\Sigma} \cdot \frac{\mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) - (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \mathbf{E}}{4 m c^2} \\
 & + O(m^{-4})
 \end{aligned}$$

L'hamiltonien  $H'$  découple donc l'évolution des "grandes" et des "petites" composantes de la fonction d'onde  $\psi'(x, t)$  image de la fonction d'onde de Dirac  $\psi(x, t)$  par la transformation de Foldy-Wouthuysen (2.103). En d'autres termes, l'équation (2.105) peut présentement s'écrire sous la forme d'un système de deux équations découplées

$$i \hbar \partial_t \psi^{(\pm)}(x, t) = H^{(\pm)}(t) \psi^{(\pm)}(x, t) \quad (2.127)$$

où nous avons posé

$$\psi^{(+)}(x, t) = \begin{bmatrix} \dot{\psi}_1(x, t) \\ \dot{\psi}_2(x, t) \end{bmatrix}, \quad \psi^{(-)}(x, t) = \begin{bmatrix} \dot{\psi}_3(x, t) \\ \dot{\psi}_4(x, t) \end{bmatrix} \quad (2.128)$$

et

$$H^{(\pm)} = \pm \left( m c^2 + \frac{(\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2}{2m} - \frac{((\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2)^2}{8 m^3 c^2} - \frac{e \hbar^2}{16 m^3 c^4} \{ \mathbf{p} - e \mathbf{A}, \partial_t \mathbf{E} \} \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{e \hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{B} + i \hbar \frac{\partial_t \mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) + (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \partial_t \mathbf{E}}{8 m^2 c^4} \right) \\
& + \frac{e \hbar}{2m} \left\{ \left( \frac{\mathbf{p} - e \mathbf{A}}{2 m c} \right)^2, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right\} - \left( \frac{e \hbar}{2m} \right)^2 \frac{\mathbf{B}^2}{2 m c^2} \\
& + e \Phi - \frac{e \hbar^2}{8 m^2 c^2} \operatorname{div} \mathbf{E} - \frac{e \hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) - (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \mathbf{E}}{4 m c^2} \\
& + O(m^{-4}) \tag{2.129}
\end{aligned}$$

respectivement.

Il est maintenant évident que, dans la mesure où le champ électromagnétique n'est pas trop intense, les équations (2.127) régissent l'évolution des composantes d'énergie respectivement positives et négatives de la fonction d'onde de Dirac. De ce point de vue la transformation de Foldy-Wouthuysen découple l'évolution des composantes de la fonction d'onde de Dirac associées aux énergies positives et négatives. Pour s'en convaincre considérons le cas de l'électron libre. Dans ce cas

$$H^{(\pm)} = \pm \left( m c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8 m^3 c^2} + O(m^{-4}) \right) = \pm c \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2 c^2}$$

### Limite non-relativiste de l'équation de Dirac pour un électron en présence d'un champ électromagnétique extérieur

Il est manifeste qu'une discussion de la limite non-relativiste de la théorie de Dirac reviendra à discuter la limite non-relativiste de l'équation d'onde à deux composantes fournie par l'équation (2.127) associée aux énergies positives. Cela dit, la notion de limite non-relativiste est caractérisée par deux conditions que l'on peut énoncer comme suit

i) L'état de l'électron est tel que

$$|\langle \mathbf{p} - e \mathbf{A} \rangle| \ll m c$$

et tel que les écarts quadratiques correspondant soient beaucoup plus petits que  $m c$ .

- ii) L'état de l'électron est tel que les énergies potentielles mises en jeu soient beaucoup plus petites que l'énergie de masse  $m c^2$ . Typiquement

$$| \langle e \Phi \rangle | \ll m c^2$$

Dans ces conditions et dans une première approche on peut donc négliger les contributions d'ordre  $m^{-4}$  et au-dessus dans  $H^{(+)}$ . Ainsi, si de plus on pose

$$\psi_{nr}(x, t) = \exp \left( \frac{i m c^2}{\hbar} t \right) \psi^{(+)}(x, t) \quad (2.130)$$

alors

$$i \hbar \partial_t \psi_{nr}(x, t) = (H_{nr}(t) \psi_{nr})(x, t) \quad (2.131)$$

avec

$$\begin{aligned} H_{nr} = & \frac{(\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2}{2 m} - \frac{((\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2)^2}{8 m^3 c^2} - \frac{e \hbar^2}{16 m^2 c^3} \frac{\{\mathbf{p} - e \mathbf{A}, \partial_t \mathbf{E}\}}{m c} \\ & - \frac{e \hbar}{2 m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \mathbf{B} + i \hbar \frac{\partial_t \mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) + (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \partial_t \mathbf{E}}{8 m^2 c^4} \right) \\ & + \frac{e \hbar}{2 m} \left\{ \frac{(\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2}{4 m^2 c^2}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right\} - \left( \frac{e \hbar}{2 m} \right)^2 \frac{B^2}{2 m c^2} \\ & + e \Phi - \frac{e \hbar^2}{8 m^2 c^2} \operatorname{div} \mathbf{E} - \frac{e \hbar}{2 m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{E} \wedge (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) - (\mathbf{p} - e \mathbf{A}) \wedge \mathbf{E}}{4 m c^2} \end{aligned} \quad (2.132)$$

L'opérateur  $H_{nr}(t)$  est donc de la forme

$$H_{nr} = \frac{(\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2}{2 m} + e \Phi + \text{termes correctifs}$$

dans laquelle nous retrouvons l'hamiltonien non-relativiste comme contribution dominante. En conséquence, l'équation (2.131, 132) régissant

l'évolution de la fonction d'onde à 2 composantes  $\psi_{nr}(\mathbf{x}, t)$ , doit être interprétée en tant que limite non-relativiste de la théorie de Dirac de l'électron, c'est-à-dire en tant qu'équation de Schrödinger de l'électron non-relativiste avec spin en présence d'un champ électromagnétique extérieur, incluant des termes correctifs d'origine relativiste.

Examinons maintenant deux situations particulières importantes.

⊗ Electron en présence d'un champ d'induction constant dans le temps.

Dans ces conditions posons

$$\Phi(\mathbf{x}, t) \equiv 0 \quad \text{et} \quad \partial_t \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \equiv 0 \quad (2.133)$$

Dans le cadre de la limite non-relativiste de la théorie de Dirac

$$H_{nr} = \frac{(\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2}{2m} - \frac{((\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2)^2}{8m^3 c^2} - \left( \frac{e \hbar}{2m} \right)^2 \frac{\mathbf{B}^2}{2m c^2} - \frac{e \hbar}{2m} \left( \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \left\{ \frac{(\mathbf{p} - e \mathbf{A})^2}{4m^2 c^2}, \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B} \right\} \right) \quad (2.134)$$

Nous constatons ainsi l'existence d'un couplage de Pauli entre l'électron et le champ d'induction, couplage basé sur un moment magnétique de l'électron valant  $e \hbar / 2m$  (voir 1.54 et commentaires).

En d'autres termes nous constatons que la théorie de Dirac prédit pour l'électron un facteur gyromagnétique  $g = 2$ .

$$\mu_{\text{électron}} = \underbrace{\frac{e \hbar}{2m}}_{= -\mu_B} \boldsymbol{\sigma} \equiv -g \mu_B \mathbf{s} \quad \text{avec} \quad g = 2 \quad (2.135)$$

⊗ Electron en présence d'un champ électrique constant dans le temps (limite non-relativiste)

Dans ces conditions posons

$$\partial_t \Phi(\mathbf{x}, t) \equiv 0 \quad \text{et} \quad \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \equiv 0 \quad (2.136)$$

Dans le cadre de la limite non-relativiste de la théorie de Dirac

$$H_{nr} = \frac{p^2}{2m} - \frac{(p^2)^2}{8m^3c^2} + e\Phi + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta\Phi - \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{p}}{2m c^2} \right) \quad (2.137)$$

Clairement, le deuxième terme est une première correction relativiste à l'énergie cinétique non-relativiste représentée par le premier terme. Le quatrième terme est une correction à l'énergie potentielle non-relativiste représentée par le troisième terme. Quant au dernier terme il n'est autre qu'un couplage de Pauli entre le moment magnétique de l'électron et le champ d'induction "vu par l'électron dans son propre référentiel".

Discutons cette interprétation d'un point de vue semi-classique. Dans un référentiel d'inertie animé d'une vitesse  $\mathbf{v}$  qui, à un instant donné  $t$ , coïncide avec la vitesse  $\mathbf{p}/m$ ,  $|\mathbf{p}| \ll mc$  de l'électron, le champ électrique  $\mathbf{E}$  donne naissance à un champ d'induction

$$\mathbf{B} = - \frac{\mathbf{v} \wedge \mathbf{E}}{c^2} = \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{p}}{m c^2}, \quad |\mathbf{v}| \ll c$$

Si l'on admet l'existence d'un couplage de Pauli entre le moment magnétique de l'électron et ce dernier champ d'induction on est conduit à un terme de couplage

$$- \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{p}}{m c^2} \right)$$

qui est exactement 2 fois le terme de couplage figurant dans l'expression (2.137). L'origine de cette différence réside dans le fait que le référentiel attaché à l'électron n'est pas un référentiel d'inertie puisque l'électron subit une accélération

$$\frac{e\mathbf{E}}{m}$$

Pour tenir compte de cette accélération, considérons le changement de référentiels faisant passer d'un référentiel d'inertie animé de la vitesse  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ , que possède l'électron à un instant  $t$ , à un référentiel d'inertie animé de la vitesse  $\mathbf{v} + \delta\mathbf{v} = (\mathbf{p} + e\mathbf{E}\delta t)/m$ , que possède l'électron à l'instant  $t + \delta t$ . Nous constatons que ce changement de référentiels

$$\Lambda(\mathbf{v} + \delta\mathbf{v}) \Lambda(\mathbf{v})^{-1}, \quad |\mathbf{v}| \ll c \quad (2)$$



où  $\Lambda(\mathbf{v})$  désigne une transformation de Lorentz pure de vitesse  $\mathbf{v}$ , se compose d'une transformation de Lorentz infinitésimale pure de vitesse  $\delta\mathbf{v}$  et d'une rotation infinitésimale de vecteur de rotation

$$\delta\boldsymbol{\omega} = \frac{\delta\mathbf{v} \wedge \mathbf{v}}{2c^2} = e \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{p}}{2m^2 c^2} \delta t$$

En d'autres termes, le référentiel attaché à l'électron est de plus animé d'un mouvement de précession de vecteur

$$\boldsymbol{\Omega}_T = e \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{p}}{2m^2 c^2}$$

Cette dernière précession est appelée la **précession de Thomas**. On constate alors que le vecteur de précession de Thomas  $\boldsymbol{\Omega}_T$  est exactement la moitié du vecteur de précession de Larmor

$$\boldsymbol{\Omega}_L = \frac{e}{m} \mathbf{B} = e \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{p}}{m^2 c^2} = 2 \boldsymbol{\Omega}_T \quad \Rightarrow \boldsymbol{\Omega}_T = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \cdot \mathbf{B}$$

associée au champ  $\mathbf{B}$  introduit précédemment. Ainsi, dans le référentiel attaché à l'électron, la précession du spin s'effectue avec la vitesse  $\boldsymbol{\Omega}_L - \boldsymbol{\Omega}_T = \boldsymbol{\Omega}_T$  ce qui est en accord avec le dernier terme de couplage figurant dans l'expression (2.137).

### ⊗ Limite non-relativiste de l'atome hydrogénoïde de Dirac

Il s'agit présentement d'un cas particulier de la situation considérée précédemment, où

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{Z(-e)}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{x}|}$$

Ainsi, l'hamiltonien de l'atome hydrogénoïde non-relativiste avec les premières corrections relativistes s'écrit

$$H_{nr} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{(\mathbf{p}^2)}{8m^3 c^2} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{q}|} + \frac{Z e^2 \hbar^2}{8m^2 c^2 \epsilon_0} \delta(\mathbf{q})$$

$$+ \frac{Z e^2 \hbar}{4 \pi \epsilon_0 4 m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \wedge \mathbf{p} \right) \quad (2.138)$$

Le terme

$$V_{\text{cin}} = - \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8 m^3 c^2} \quad (2.139 \text{ i})$$

corrige l'énergie cinétique. Le terme de "contact".

$$V_D = \frac{Z e^2 \hbar^2}{8 m^2 c^2 \epsilon_0} \delta(\mathbf{q}) \equiv \frac{Z m c^2 \alpha^4}{2} \pi \delta \left( \frac{\mathbf{q}}{a_0} \right) \quad (2.139 \text{ ii})$$

, appelé le **terme de Darwin**, corrige l'énergie potentielle. Finalement, le terme correctif

$$V_{\text{SO}} = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{\hbar}{4 m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^3} \wedge \mathbf{p} \right) \equiv \frac{Z m c^2 \alpha^4}{4} \left( \frac{a_0}{|\mathbf{q}|} \right)^3 \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\ell} \quad (2.139 \text{ iii})$$

est appelé le **terme de couplage spin-orbite**. Dans ces dernières expressions  $\alpha = e^2/(4 \pi \epsilon_0 \hbar c)$  désigne la constante de structure fine et  $a_0 = \hbar/(\alpha m c)$  désigne le rayon de Bohr. De plus il a été tenu compte de la définition (1.48)

$$\mathbf{q} \wedge \mathbf{p} = \mathbf{L} = \hbar \boldsymbol{\ell}$$

Il est intéressant d'évaluer l'effet des termes correctifs (2.139) sur les niveaux d'énergie de l'atome. Procédons à cette évaluation dans le cadre d'un calcul de perturbation au premier ordre. Dans l'hamiltonien (2.138)

$$H_{\text{nr}} = H_0 + V_{\text{cin}} + V_D + V_{\text{SO}} \quad (2.140)$$

le terme

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e \Phi \quad (2.141)$$

joue, bien entendu, le rôle d'hamiltonien non-perturbé et les termes  $V_{\text{cin}}$ ,  $V_D$  et  $V_{\text{SO}}$  le rôle de perturbations.

En ce qui concerne le problème non-perturbé on commencera par remarquer que les opérateurs  $L^2, J^2$  et  $J_z$  commutent entre eux et commutent avec  $H_0$ . Il s'agit d'un ensemble complet d'observables compatibles dont les états propres sont décrits par des vecteurs propres de  $H_0, J^2, L^2$  et  $J_z$  notés  $|n, j, \ell, m_j\rangle$ . On a

$$\begin{aligned} H_0 |n, j, \ell, m_j\rangle &= -\frac{Z^2 m c^2 \alpha^2}{2 n^2} |n, j, \ell, m_j\rangle \\ J^2 |n, j, \ell, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |n, j, \ell, m_j\rangle \\ L^2 |n, j, \ell, m_j\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1) |n, j, \ell, m_j\rangle \\ J_z |n, j, \ell, m_j\rangle &= \hbar m_j |n, j, \ell, m_j\rangle \end{aligned} \quad (2.142)$$

où :  $n = 1, 2, \dots$  ,  $j = 1/2, 3/2, \dots$  ,  $\ell = j \pm 1/2 < n$  et  $m_j = -j, \dots, +j$ .

Du point de vue du calcul des perturbations indépendantes du temps, au premier ordre, sur niveaux dégénérés, nous devons diagonaliser la restriction de la perturbation  $V_{\text{cin}} + V_D + V_{\text{SO}}$  aux sous-espaces propres de l'opérateur  $H_0$ . En d'autres termes nous devons diagonaliser les matrices

$$\langle n, j', \ell', m_j' | (V_{\text{cin}} + V_D + V_{\text{SO}}) | n, j, \ell, m_j \rangle$$

pour chaque valeur de  $n = 1, 2, \dots$  fixée. Or, les opérateurs  $J^2, L^2$  et  $J_z$  commutent avec chacun des termes perturbatifs  $V_{\text{cin}}, V_D$  et  $V_{\text{SO}}$  séparément et par conséquent les matrices précédentes sont déjà sous forme diagonale. Dans ces conditions les éléments diagonaux sont les déplacements de niveaux cherchés. Autrement dit

$$\langle n, j', \ell', m_j' | (V_{\text{cin}} + V_D + V_{\text{SO}}) | n, j, \ell, m_j \rangle = \Delta E_{nj\ell} \delta_j^{j'} \delta_\ell^{\ell'} \delta_{m_j}^{m_j'} \quad (2.143)$$

et l'énergie des niveaux perturbés s'écrit

$$E_{nj\ell} = -\frac{Z^2 m c^2 \alpha^2}{2 n^2} + \Delta E_{nj\ell} \quad (2.144)$$

Evaluons maintenant les diverses contributions au déplacement de niveau  $\Delta E_{n\ell}$ .

### Contribution du terme de correction de l'énergie cinétique

$$\begin{aligned}\Delta E_{n\ell}^{(\text{cin})} &\equiv \langle n, j, l, m_j | V_{\text{cin}} | n, j, l, m_j \rangle = \\ &= -\frac{1}{8 m^3 c^2} \langle n, j, l, m_j | (2 m (H_0 - e \Phi))^2 | n, j, l, m_j \rangle \\ &= \frac{Z^4 m c^2 \alpha^4}{2 n^4} \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{\ell + 1/2} \right)\end{aligned}\quad (2.145 \text{ i})$$

compte tenu de la formule

$$\langle n, j, l, m_j | \left( \frac{a_0}{|q|} \right)^k | n, j, l, m_j \rangle = \frac{Z^k}{n^{k+1}} \begin{cases} 1 & \text{si } k = 1 \\ 1/(\ell + 1/2) & \text{si } k = 2 \end{cases}$$

### Contribution du terme de Darwin

$$\begin{aligned}\Delta E_{n\ell}^{(D)} &\equiv \langle n, j, l, m_j | V_D | n, j, l, m_j \rangle = \frac{Z m c^2 \alpha^4}{2} \pi a_0^3 \Psi_{n\ell m_j}(0)^+ \Psi_{n\ell m_j}(0) \\ &= \frac{Z m c^2 \alpha^4}{2} \pi a_0^3 \frac{|R_{n\ell}(0)|^2}{4 \pi} = \delta_0^\ell \frac{Z^4 m c^2 \alpha^4}{2 n^3}\end{aligned}\quad (2.145 \text{ ii})$$

Le symbole  $\Psi_{n\ell m_j}$  désigne la fonction d'onde à 2 composantes associée à l'état  $|n, j, l, m_j\rangle$  et  $R_{n\ell}(r)$  la fonction d'onde radiale correspondante. Nous avons utilisé le fait que

$$R_{n1}(0) = \delta_0^\ell 2 \left( \frac{Z}{n a_0} \right)^{3/2}$$

### Contribution du terme de couplage spin-orbite

$$\Delta E_{n\ell}^{(\text{SO})} \equiv \langle n, j, l, m_j | V_{\text{SO}} | n, j, l, m_j \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{Z m c^2 \alpha^4}{4} \left( j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right) \langle n, j, \ell, m_j | \left( \frac{a_0}{|q|} \right)^3 | n, j, \ell, m_j \rangle \\
&= \begin{cases} 0 & \text{si } \ell = 0 \\ \frac{Z^4 m c^2 \alpha^4}{4 n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)} & \text{autrement} \end{cases} \quad (2.145 \text{ iii})
\end{aligned}$$

compte tenu de la formule

$$\langle n, j, \ell, m_j | \left( \frac{a_0}{|q|} \right)^3 | n, j, \ell, m_j \rangle = \frac{Z^3}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)}$$

pour  $\ell > 0$ .

### Contribution totale des termes correctifs

La sommation des contributions (2.145 i, ii et iii) fournit les déplacements de niveaux suivants

$$\Delta E_{n\ell j} = \Delta E_{n\ell j}^{(\text{cin})} + \Delta E_{n\ell j}^{(D)} + \Delta E_{n\ell j}^{(SO)} = \frac{m c^2 \alpha^4 Z^4}{2 n^4} \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right)$$

Finalement, les niveaux d'énergie de l'atome corrigé au premier ordre de perturbation sont donnés par l'expression

$$E_{n\ell j} = - \frac{m c^2 \alpha^2 Z^2}{2 n^2} - \frac{m c^2 \alpha^4 Z^4}{2 n^4} \left( \frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \quad (2.146)$$

, expression dans laquelle nous reconnaissons les termes en  $\alpha^2$  et  $\alpha^4$  du développement (2.102) en puissance de  $\alpha$  des niveaux d'énergie exacts de l'atome hydrogénoïde relativiste de Dirac. La contribution perturbative du premier ordre des termes correctifs  $V_{\text{cin}}$ ,  $V_D$  et  $V_{\text{so}}$  coïncide donc avec le terme en  $\alpha^4$  dans (2.102).

## CHAPITRE 3

### SYSTEMES A N ELECTRONS. ATOMES, MOLECULES ET CRISTAUX

#### 3.1 Description quantique des systèmes à N électrons (non-relativistes)

Un système constitué de N électrons non-relativistes peut être décrit à l'aide de l'espace de Hilbert formé par le sous-espace fermé des **tenseurs anti-symétriques** de l'espace de Hilbert produit tensoriel

$$(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N} \quad (3.1)$$

où  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  est identifié à l'espace de Hilbert (1.33) décrivant un seul électron.

Dans le but de préciser ce qui vient d'être énoncé commençons par rappeler que l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  avait été muni d'une "base orthonormée" de vecteurs  $|x, \sigma\rangle$ ,  $x \in \mathbb{R}^3$ ,  $\sigma = \pm 1$  décrivant les états de l'électron "localisé" en  $x$  avec un spin orienté selon  $\sigma e_z$  (spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  respectivement). A l'aide de ces derniers vecteurs de  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  nous pouvons, par produit tensoriel, engendrer une "base orthonormée" de  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  formée des vecteurs

$$|x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N\rangle \equiv |x_1, \sigma_1\rangle \otimes \dots \otimes |x_N, \sigma_N\rangle, \quad (3.2)$$

$$\forall x_1, \dots, x_N \in \mathbb{R}^3 \quad \text{et} \quad \forall \sigma_1, \dots, \sigma_N \in \{+1, -1\}.$$

En abrégé, nous noterons parfois  $|\{x., \sigma.\}\rangle$  ces derniers vecteurs. En ce qui concerne les relations d'orthonormalité il suit de (1.28) que

$$\langle \{x., \sigma.\} | \{x', \sigma'\} \rangle = \prod_{v=1}^N \delta(x_v - x'_v) \delta_{\sigma_v}^{\sigma'_v} \quad (3.3)$$

étant entendu que l'espace de Hilbert  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  est muni du produit scalaire induit par celui de  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$ .

Ainsi, pour tout  $|\psi\rangle \in (\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  on a la décomposition

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma_1} \int d^3 x_1 \dots \sum_{\sigma_N} \int d^3 x_N \Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N} (x_1, \dots, x_N) |x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N\rangle \quad (3.4)$$

avec

$$\Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N} (x_1; \dots; x_N) = \langle x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N | \psi \rangle \quad (3.5)$$

On définit alors une action du groupe  $S_N$  des permutations de l'ensemble  $\{1, 2, \dots, N\}$  sur l'espace de Hilbert  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$ . Cette action est donnée par les opérateurs unitaires  $U(s)$ ,  $s \in S_N$  déterminés par les relations

$$U(s) |x_1, \sigma_1; \dots; x_N, \sigma_N\rangle = |x_{s^{-1}(1)}, \sigma_{s^{-1}(1)}; \dots; x_{s^{-1}(N)}, \sigma_{s^{-1}(N)}\rangle \quad (3.6)$$

$$\forall x_1, \dots, x_N \in \mathbb{R}^3 \quad \text{et} \quad \forall \sigma_1, \dots, \sigma_N.$$

Il en découle immédiatement que

$$\Psi'_{\sigma'_1 \dots \sigma'_N} (x_1, \dots, x_N) = \Psi_{\sigma_{s(1)} \dots \sigma_{s(N)}} (x_{s(1)}, \dots, x_{s(N)}) \quad (3.7)$$

lorsque  $|\psi'\rangle = U(s)|\psi\rangle$ . Il est finalement facile de vérifier que

$$U(s_1) U(s_2) = U(s_1 s_2), \quad \forall s_1 \text{ et } s_2 \in S_N \quad (3.8)$$

Autrement dit l'application  $s \mapsto U(s)$  constitue une représentation unitaire du groupe  $S_N$  dans le groupe des opérateurs unitaires agissant sur  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$ . Posons alors

$$\mathbf{S} = \frac{1}{N!} \sum_{s \in S_N} U(s) \quad \text{et} \quad \mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{s \in S_N} \sigma(s) U(s) \quad (3.9)$$

où  $\sigma(s)$  désigne la signature de la permutation  $s \in S_N$

Les opérateurs  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{A}$  sont les projecteurs orthogonaux de  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  sur les sous-espaces des tenseurs symétriques et antisymétriques respectivement. En tant que projecteurs orthogonaux ils vérifient les relations suivantes

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}^+, \quad \mathfrak{S}^2 = \mathfrak{S}, \quad \mathfrak{A} = \mathfrak{A}^+, \quad \mathfrak{A}^2 = \mathfrak{A} \quad (3.10)$$

et notamment la relation

$$\mathfrak{S} \mathfrak{A} = \mathfrak{A} \mathfrak{S} = 0 \quad (3.11)$$

impliquant l'orthogonalité des tenseurs symétriques et antisymétriques.

Dans ces conditions l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  décrivant le système à  $N$  électrons est donné par

$$\mathcal{H} = \mathfrak{A} (\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N} \quad (3.12)$$

puisque les électrons sont des fermions. Finalement on a

$$U(s) |\psi\rangle = \sigma(s) |\psi\rangle, \quad \forall s \in S_N \text{ et } \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (3.13)$$

En terme de fonction d'onde cela implique l'antisymétrie bien connue

$$\Psi_{\sigma_{s(1)} \dots \sigma_{s(N)}} (x_{s(1)}, \dots, x_{s(N)}) = \sigma(s) \Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N} (x_1, \dots, x_N), \quad \forall s \in S_N \quad (3.14)$$

### Opérateurs fondamentaux. Structure des observables

Dans la présente approche du formalisme à  $N$  électrons les observables sont définies à partir des opérateurs fondamentaux suivants agissant dans l'espace de Hilbert  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$



$$\left. \begin{aligned}
 (\mathbf{q}_v \psi)_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= x_v \psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \\
 (\mathbf{p}_v \psi)_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= -i \hbar \nabla_v \psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \\
 (\sigma_v \psi)_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \sum_{\sigma'_v} \sigma_{\sigma_v \sigma'_v} \psi_{\sigma_1 \dots \sigma'_v \dots \sigma_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)
 \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

$\forall \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N$  et  $\forall v = 1, \dots, N$ . Dans ces définitions  $\sigma_{\sigma\sigma'}$  désigne l'élément de matrice  $\sigma \sigma'$  des matrices de Pauli  $\sigma$ .

$$\sigma_{\sigma\sigma'} = (\delta_{-\sigma}^{\sigma'}, -i \sigma \delta_{-\sigma}^{\sigma'}, \sigma \delta_{\sigma}^{\sigma'}) \quad (3.16)$$

Les opérateurs (3.15) sont autoadjoints. Ils possèdent comme seules relations de commutation non-triviales, les relations suivantes

$$\left. \begin{aligned}
 [\mathbf{q}_v^i, \mathbf{p}_{vk}] &= i \hbar \delta_k^i \mathbb{1} \\
 \text{et} \\
 \sigma_v \wedge \sigma_v &= 2i \sigma_v, \quad v = 1, \dots, N
 \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Tous les autres commutateurs sont nuls.

Bien qu'autoadjoints les opérateurs (3.15) ne définissent pas pour autant des observables car, d'une manière générale,  $\mathbf{q}_v |\psi\rangle \notin \mathcal{H}$ ,  $\mathbf{p}_v |\psi\rangle \notin \mathcal{H}$  et  $\sigma_v |\psi\rangle \notin \mathcal{H}$  lorsque  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ . En fait, c'est la restriction des opérateurs (3.15) au sous-espace  $\mathcal{H}$  qui caractérise des observables de position, de quantité de mouvement et de "spin". Il s'agit des opérateurs

$$\mathcal{A} \mathbf{q}_v \mathcal{A}, \quad \mathcal{A} \mathbf{p}_v \mathcal{A} \quad \text{et} \quad \mathcal{A} \sigma_v \mathcal{A} \quad v = 1, \dots, N$$

dont il est aisé de constater qu'ils sont indépendants de la valeur particulière de l'indice  $v$ . Par exemple  $\mathcal{A} \mathbf{q}_v \mathcal{A}$  est à proprement parlé l'observable de position à 1 électron, les électrons étant indiscernables, etc.

La forme générale d'un opérateur  $A$  agissant dans  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  et caractérisant une observable est fixée par les deux conditions suivantes : l'opérateur  $A$  doit commuter avec son adjoint et avec le projecteur (l'antisymétriseur)  $\mathcal{A}$

$$\left. \begin{array}{l} A \in \mathcal{L}(\mathcal{H}_{\text{électron}}^{\otimes N}) \\ \text{caractérise une} \\ \text{observable} \end{array} \right\} \iff [A, A^+] = 0 \quad \text{et} \quad [A, \mathcal{A}] = 0 \quad (3.18)$$

### Action des rotations sur les états des systèmes à $N$ électrons. Moment cinétique total

L'action des rotations  $R(\omega)$  sur l'espace de Hilbert  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  découle directement de l'action des rotations sur l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  fournie par l'opérateur unitaire (1.61) présentement noté

$$U_{\text{électron}}(\omega) \equiv \exp(-i \omega j_{\text{électron}})$$

Cette action est traduite par l'opérateur unitaire

$$U(\omega) = U_{\text{électron}}(\omega)^{\otimes N} \equiv \exp(-i \omega \cdot \mathbf{j}) \quad (3.19)$$

avec

$$\mathbf{j} \equiv j_{\text{électron}} \otimes \dots \otimes \mathbb{1} + \dots + \mathbb{1} \otimes \dots \otimes j_{\text{électron}} \quad (3.20)$$

Il découle finalement de (1.57) que

$$(U(\omega) \psi)_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(x_1, \dots, x_N) = \quad (3.21)$$

$$= \sum_{\sigma_1', \dots, \sigma_N'} \left( \prod_{v=1}^N (\exp -i \omega \cdot \sigma)_{\sigma_v \sigma_v'} \right) \psi_{\sigma_1' \dots \sigma_N'}(R(\omega)^{-1} x_1, \dots, R(\omega)^{-1} x_N)$$

Il est alors facile de vérifier que l'action des rotations  $R(\omega)$  et l'action des permutations  $s \in S_N$  sur  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  commutent.

$$[U(s), U(\omega)] = 0 \quad \forall s \quad \text{et} \quad \forall \omega \quad (3.22)$$

En conséquence

$$[\mathcal{A}, U(\omega)] = 0 \quad \forall \omega$$

et de ce fait l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}$  du système à  $N$  électrons est stable sous l'action des rotations

$$U(\omega) \mathcal{H} = \mathcal{H} \quad (3.23)$$

Ainsi, si  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  décrit un état du système à  $N$  électrons, le vecteur  $U(\omega)|\psi\rangle$  décrit l'état du système après qu'il ait subi une rotation  $R(\omega)$ .

Partant de (3.21) et des définitions (3.15) il est aisé de montrer que

$$\left. \begin{aligned} U(\omega)^{-1} \mathbf{q}_v U(\omega) &= R(\omega) \mathbf{q}_v \\ U(\omega)^{-1} \mathbf{p}_v U(\omega) &= R(\omega) \mathbf{p}_v \\ U(\omega)^{-1} \sigma_v U(\omega) &= R(\omega) \sigma_v \quad , \quad \forall v = 1, \dots, N \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

Mentionnons enfin que les opérateurs autoadjoints  $\mathbf{J} = \hbar \mathbf{j}$  caractérisent les observables que sont les **composantes du moment cinétique total** du système à  $N$  électrons. En effet, il suit de (3.19) et (3.21) appliqués au cas d'une rotation infinitésimale que

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (3.25)$$

où nous avons posé

$$\mathbf{L} = \sum_{v=1}^N \mathbf{q}_v \wedge \mathbf{p}_v \quad \text{et} \quad \mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \sum_{v=1}^N \sigma_v \quad (3.26)$$

### Action de la réflexion d'espace sur les états des systèmes à $N$ électrons. Parité.

L'effet de la réflexion d'espace est traduit par l'opérateur unitaire  $\Pi$  agissant dans  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$  défini par

$$(\Pi \psi)_{\sigma_1 \dots \sigma_N} (x_1, \dots, x_N) = \psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N} (-x_1, \dots, -x_N) \quad (3.27)$$

$$\forall \sigma_1, \dots, \sigma_N, \quad \forall x_1, \dots, x_N \quad \text{et} \quad \forall |\psi\rangle.$$

Les propriétés suivantes de l'opérateur  $\Pi$  sont aisément vérifiables

$$\Pi = \Pi^\dagger = \Pi^{-1} \Rightarrow \Pi^2 = \mathbb{1} \quad (3.28)$$

et

$$[\Pi, \mathcal{A}] = 0 \Rightarrow \Pi \mathcal{H} = \mathcal{H} \quad (3.29)$$

Ainsi, l'opérateur  $\Pi$ , en tant qu'opérateur autoadjoint commutant avec l'antisymétriseur  $\mathcal{A}$ , caractérise une observable appelée l'**observable de la parité**. Puisqu'en outre  $\Pi^2 = \mathbb{1}$ , les valeurs propres correspondantes sont  $\lambda_\Pi = \pm 1$ . Nous dirons d'un état décrit par un vecteur propre de l'opérateur  $\Pi$  associé à la valeur propre  $\lambda_\Pi$  qu'il possède la parité  $\lambda_\Pi$ .

Enfin, les lois de transformation suivantes des opérateurs fondamentaux sont aisément vérifiables

$$\left. \begin{aligned} \Pi^{-1} \mathbf{q}_v \Pi &= -\mathbf{q}_v \\ \Pi^{-1} \mathbf{p}_v \Pi &= -\mathbf{p}_v \\ \Pi^{-1} \sigma_v \Pi &= \sigma_v \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

Elles ont notamment pour conséquence que

$$\Pi^{-1} \mathbf{L} \Pi = \mathbf{L}, \quad \Pi^{-1} \mathbf{S} \Pi = \mathbf{S} \quad \text{et} \quad \Pi^{-1} \mathbf{J} \Pi = \mathbf{J} \quad (3.31)$$

et par conséquent l'observable de la parité est compatible avec les observables du moment orbital total, du spin total et "à fortiori" avec les observables du moment cinétique total.

Pour conclure ce paragraphe soulignons le fait que les relations (3.24) et (3.30) ne font que traduire le caractère vectoriel des opérateurs  $\mathbf{q}_v$  et  $\mathbf{p}_v$  et le caractère axial des opérateurs  $\sigma_v$ . "A fortiori" les opérateurs  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{J}$  présentent également un caractère axial traduit en partie par les relations (3.31).

### 3.2 Atome "coulombien" à N électrons. Invariance par rotation et par réflexion d'espace.

#### Atome à N électrons

Dans une première approche l'atome peut être conçu comme un système de N électrons non-relativistes en interaction coulombienne entre eux en présence d'un champ coulombien dérivant d'un potentiel

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{Z |e|}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{x}|}, \quad Z = 1, 2, \dots$$

décrivant en première approximation le champ électromagnétique d'un noyau de charge  $Z |e|$  assimilé à un point matériel infiniment massif (attaché à l'origine).

En d'autres termes nous négligeons dans cette approche les effets :

- i) des interactions magnétiques des électrons entre-eux, telles que les couplages orbite-orbite, orbite-spin, spin-spin, etc...
- ii) du couplage spin-orbite proprement dit, associé au champ électrique nucléaire
- iii) des corrections relativistes (correction à l'énergie cinétique, termes de Darwin, etc.)
- iv) du couplage dipolaire magnétique et quadripolaire électrique entre les électrons et le noyau
- v) les degrés de liberté cinématiques du noyau (donc notamment le recul du noyau lors de processus d'émission ou d'absorption de photons)

#### Hamiltonien de l'atome. Invariance par rotation et par réflexion d'espace

Vu le concept d'atome que nous avons adopté, l'hamiltonien régissant l'évolution de l'atome s'écrit

$$H_{\text{atome}} = \sum_{\nu=1}^N \frac{p_{\nu}^2}{2m} - \sum_{\nu=1}^N \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{|q_{\nu}|} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{|q_{\nu} - q_{\mu}|} \quad (3.32)$$

où  $m$  désigne la masse de l'électron. Dans cette dernière expression de l'hamiltonien on distingue aisément les termes qui sont les correspondants formels de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle ionique et de l'énergie potentielle électrostatique d'interaction électron-électron.

Cela dit il est manifeste que l'opérateur  $H_{\text{atome}}$  est autoadjoint et commute avec le projecteur  $\mathcal{A}$ . Il caractérise l'observable énergie de l'atome.

En outre, il présente de nombreuses symétries, notamment l'**invariance par rotation** et l'**invariance par réflexion d'espace**. En fait, il s'agit là de propriétés de symétrie que doit présenter tout hamiltonien atomique aussi réaliste et complexe soit-il.

L'invariance par rotation de l'hamiltonien (3.32) est immédiate. Elle résulte des relations (3.24) et elle s'écrit

$$U(\omega)^{-1} H_{\text{atome}} U(\omega) = H_{\text{atome}} \quad \forall \omega \quad (3.33)$$

Notamment, vu (3.19), elle est équivalente aux relations de commutation suivantes

$$[H_{\text{atome}}, \mathbf{j}] = 0$$

traduisant finalement le fait que le moment cinétique total commute avec l'hamiltonien de l'atome.

$$[H_{\text{atome}}, \mathbf{J}] = 0 \quad (3.34)$$

Il s'agit là d'une propriété générale de tout hamiltonien atomique, aussi réaliste et complexe soit-il. Mais présentement l'hamiltonien considéré est indépendant des opérateurs de spin  $\sigma_v$ . Cela a pour conséquence particulière que le spin total  $\mathbf{S}$  et "a fortiori" le moment orbital total  $\mathbf{L}$  commutent avec l'hamiltonien (3.32)

$$[H_{\text{atome}}, \mathbf{L}] = 0, \quad [H_{\text{atome}}, \mathbf{S}] = 0 \quad (3.35)$$

Ainsi, dans le cas général les états stationnaires de l'atome peuvent toujours choisis états de propres du moment cinétique total, c'est-à-dire de  $J^2$  et  $J_z$ . Les vecteurs propres correspondants seront donc indicés comme suit

$$| \dots, J, M_J \rangle$$

où  $\dots$ , désigne les autres nombres quantiques nécessaires à l'indexation des états. Cela dit l'énergie correspondante

$$E_{\text{atome}}(\dots, J)$$

est bien entendu **dégénérée** par rapport à  $M_J = -J, \dots, +J$ .

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{atome}} | \dots, J, M_J \rangle &= E_{\text{atome}}(\dots, J) | \dots, J, M_J \rangle \\ J^2 | \dots, J, M_J \rangle &= J(J+1) \hbar^2 | \dots, J, M_J \rangle \\ J_z | \dots, J, M_J \rangle &= M_J \hbar | \dots, J, M_J \rangle \end{aligned} \right\} \quad (3.36)$$

Mais dans le cas particulier nous concernant, où les relations de commutation (3.35) sont satisfaites, les opérateurs  $H_{\text{atome}}$ ,  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  et  $S_z$  commutent entre eux et les états stationnaires de l'atome peuvent être choisis tels que

$$\begin{aligned} H_{\text{atome}} | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle &= E_{\text{atome}}(\dots, L, S) | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle \\ L^2 | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle &= L(L+1) \hbar^2 | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle \\ L_z | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle &= M_L \hbar | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle \\ S^2 | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle &= S(S+1) \hbar^2 | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle \\ S_z | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle &= M_S \hbar | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle \end{aligned} \quad (3.37)$$

et l'énergie correspondante

$$E_{\text{atome}}(\dots, L, S)$$

est bien entendu générée par rapport à  $M_L = -L, \dots, +L$  et  $M_S = -S, \dots, S$ .

L'invariance par réflexion d'espace de l'hamiltonien (3.32) est également immédiate. Elle résulte des relations (3.30) et s'écrit

$$\Pi^{-1} H_{\text{atome}} \Pi = H_{\text{atome}}$$

Elle se traduit finalement par le fait que l'observable de parité est compatible avec celle de l'énergie, donc par la relation de commutation

$$[H_{\text{atome}}, \Pi] = 0 \quad (3.38)$$

Il s'agit là d'une propriété générale de tout hamiltonien atomique. Elle a pour conséquence que tout état stationnaire de l'atome peut être choisi état propre de l'observable définie par l'opérateur autoadjoint  $\Pi$  appelé **opérateur de parité**. Or, vu les relations (3.31), l'observable de parité est également compatible avec les observables du moment orbital total, du spin total et du moment cinétique total. Par conséquent, les états stationnaires décrits par les vecteurs  $|\dots, J, M_J\rangle$  de  $|\dots, L, S, M_L, M_S\rangle$  peuvent de plus décrire des états propres de la parité.

En d'autres termes, on a toujours la possibilité de choisir les vecteurs  $|\dots, J, M_J\rangle$  ou  $|\dots, L, S, M_L, M_S\rangle$  de telle manière que

$$\Pi |\dots, J, M_J\rangle = \lambda_{\Pi} |\dots, J, M_J\rangle \quad (3.39 \text{ i})$$

ou

$$\Pi |\dots, L, S, M_L, M_S\rangle = \lambda_{\Pi} |\dots, L, S, M_L, M_S\rangle \quad (3.39 \text{ ii})$$

La valeur propre  $\lambda_{\Pi} = \pm 1$  s'appelle alors la parité de l'état stationnaire.



### 3.3 Hamiltonien de l'atome "coulombien" en présence d'un champ électromagnétique extérieur. Effet Zeeman

L'invariance de jauge jointe à l'hypothèse du couplage minimal fournit l'hamiltonien de l'atome en présence d'un champ électromagnétique extérieur par le biais de la substitution bien connue

$$\mathbf{p}_v \rightarrow \mathbf{p}_v - e \mathbf{A}(\mathbf{q}_v, t)$$

et

$$H \rightarrow H + \sum_{v=1}^N e \Phi(\mathbf{q}_v, t)$$

dans l'hamiltonien (3.32), le champ extérieur étant décrit par le potentiel-vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  et le potentiel scalaire  $\Phi(\mathbf{x}, t)$ . Ainsi, l'hamiltonien cherché s'écrit

$$\begin{aligned} H = & \sum_{v=1}^N \frac{(\mathbf{p}_v - e \mathbf{A}(\mathbf{q}_v, t))^2}{2m} \\ - & \sum_{v=1}^N \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{q}_v|} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq v=1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{q}_\mu - \mathbf{q}_v|} + \sum_{v=1}^N e \Phi(\mathbf{q}_v, t) \quad (3.40) \\ - & \sum_{v=1}^N \frac{e \hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma}_v \cdot \mathbf{B}(\mathbf{q}_v, t) \end{aligned}$$

hamiltonien auquel nous avons encore ajouté le couplage de Pauli entre le moment magnétique des électrons (sans la partie anormale) et le champ d'induction extérieur (dernier terme).

Examinons le cas particulier important de l'atome plongé dans un champ d'induction  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  uniforme et constant dans le temps. Dans ce cas (voir (1.43))

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{x} \quad \text{avec} \quad \text{div } \mathbf{A} = 0 \quad \text{et} \quad \Phi = 0$$

Dans ces conditions particulières l'hamiltonien (3.40) prend la forme

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\text{atome}} \\
 &- \frac{e}{2m} \sum_{\nu=1}^N \mathbf{p}_{\nu} \cdot (\mathbf{B} \wedge \mathbf{q}_{\nu}) + \frac{e^2}{8m} \sum_{\nu=1}^N (\mathbf{B} \wedge \mathbf{q}_{\nu})^2 - \frac{e\hbar}{2m} \sum_{\nu=1}^N \boldsymbol{\sigma}_{\nu} \cdot \mathbf{B} \\
 &= H_{\text{atome}} - \frac{e}{2m} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_{\nu=1}^N (\mathbf{B} \wedge \mathbf{q}_{\nu})^2 \quad (3.41)
 \end{aligned}$$

Ainsi, l'effet du champ d'induction  $\mathbf{B}$ , présentement appelé l'effet Zeeman, se traduit par le terme

$$- \frac{e}{2m} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$$

appelé **terme Zeeman** et par le terme généralement négligeable

$$\frac{e^2}{8m} \sum_{\nu=1}^N (\mathbf{B} \wedge \mathbf{q}_{\nu})^2$$

appelé **terme diamagnétique**.

Lorsque le terme diamagnétique peut être négligé nous constatons que les états stationnaires de l'atome sans champ extérieur  $| \dots, L, S, M_L, M_S \rangle$  sont également des états stationnaires de l'atome avec champ extérieur. En effet, vu (3.37),

$$H | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle = \left( E_{\text{atome}}(\dots, L, S) - \frac{e\hbar}{2m} (M_L + 2M_S) B \right) | \dots, L, S, M_L, M_S \rangle$$

Le spectre de l'atome soumis à un champ d'induction uniforme et constant s'écrit donc

$$E = E_{\text{atome}}(\dots, L, S) + \mu_B (M_L + 2M_S) \quad (3.42)$$

La dégénérescence du spectre de l'atome est donc partiellement levée. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Zeeman, ou plus précisément d'effet Paschen-Back, effet que l'on observe lorsque le champ d'induction

B était suffisamment intense pour que la levée de dégénérescence des niveaux l'emporte sur la structure fine de l'atome. Rappelons que la structure fine de l'atome est prédite par des termes que nous avons négligés dans l'hamiltonien atomique (3.32).

### 3.4 Atome dans l'approximation du champ central. Configurations électro- niques.

La détermination des états stationnaires de l'atome coulombien à  $N$  électrons est un problème extrêmement difficile à traiter car la présence du terme d'interaction coulombienne entre les électrons interdit l'utilisation de méthode du type "séparation des variables". Par ailleurs, l'importance des contributions associées à ce dernier terme d'interaction interdit de traiter son influence de manière perturbative. En effet, les contributions qui lui sont associées sont du même ordre de grandeur que celles qui sont dues au potentiel nucléaire. Il existe néanmoins une approche permettant de contourner ces difficultés. Elle est basée sur l'observation du fait que dans un atome à  $N$  électrons, l'effet dominant résultant de la répulsion coulombienne entre électrons peut être traduit par un potentiel central judicieusement choisi. Cela revient à supposer qu'en première approximation chaque électron évolue indépendamment des autres en présence d'un potentiel central  $V(|x|)$  décrivant l'effet résultant de l'attraction coulombienne du noyau et de l'écrantage dû à la présence des "autres" électrons. La mise en oeuvre de cette méthode permet effectivement de traiter les atomes à  $N$  électrons avec un assez bon degré de précision. Mais en fait **l'approximation du champ central** fournit le point de départ d'une approche perturbative des états stationnaires et des niveaux d'énergie correspondants de l'atome coulombien où c'est maintenant **l'interaction coulombienne résiduelle** entre les électrons décrite par l'opérateur

$$H_{\text{int}}^{\text{résid}} = - \sum_{\nu=1}^N \left\{ \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{|q_{\nu}|} + V(|q_{\nu}|) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{|q_{\nu} - q_{\mu}|} \quad (3.43)$$

qui tient lieu de perturbation. Dans ce contexte, l'hamiltonien  $H_{\text{atome}}$  fournit par (3.32) s'écrit donc

$$H_{\text{atome}} = H_{\text{atome}}^{\text{central}} + H_{\text{int}}^{\text{résid}} \quad (3.44)$$

avec

$$H_{\text{atome}}^{\text{central}} = \sum_{\nu=1}^N \left\{ \frac{p_{\nu}^2}{2m} + V(|q_{\nu}|) \right\} \quad (3.45)$$

jouant le rôle d'hamiltonien non-perturbé.

Le traitement perturbatif de l'interaction résiduelle entre électrons est justifié. Les contributions dues à cette interaction résiduelle sont d'ailleurs généralement compétitives avec celles qui sont dues au couplage spin-orbite. Rappelons que le couplage spin-orbite est décrit par un terme correctif jusqu'ici négligé et qui devra être ajouté à l'hamiltonien de l'atome coulombien. L'influence de l'interaction coulombienne résiduelle entre électrons et du couplage spin-orbite sur le spectre de l'atome sera discutée du point de vue perturbatif au paragraphe suivant. Pour l'instant centrons notre attention sur l'atome dans l'approximation du champ central. Il est manifeste que la qualité de cette approximation est subordonnée à la manière dont on aura déterminé le potentiel central  $V(r)$ . Par ailleurs, il est évident que l'on recherchera un potentiel central fournissant une approche de l'état fondamental de l'atome aussi bonne que possible. Si l'on écarte la méthode consistant à choisir "à priori" et de manière heureuse une forme de potentiel dépendant de quelques paramètres à adapter de manière judicieuse, nous constatons que les autres méthodes présupposent une dépendance implicite du potentiel central par rapport à l'état fondamental. Nous constatons donc que les méthodes les plus élaborées ramèneront la détermination du potentiel central  $V(r)$  à un problème de self-consistance. Nous sommes conduits à un tel problème si, pour  $V(r)$ , nous adoptons le potentiel nucléaire écranté par la distribution électronique de l'état fondamental, moyennée angulairement. Structurellement  $V(r)$  détermine l'état fondamental et l'état fondamental fournit  $V(r)$ . Parmi les approches self-consistantes les plus sophistiquées il faut citer la méthode dite du **champ self-consistant** proposée par Hartree [1]. Il est hors de notre propos de décrire ici cette dernière méthode et nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés.

A l'opposé, parmi les approches les plus modestes, il faut mentionner la méthode basée sur le modèle de Thomas-Fermi de l'atome [2] et dont l'objet est précisément de fournir une approximation de la densité électronique et de l'énergie de l'état fondamental de l'atome. Présentons-là brièvement.

---

1 Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).  
Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).  
Fock, Zeits. für Phys. **61**, 126 (1930).

2 Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927).

### Approche du potentiel central à l'aide du modèle de Thomas-Fermi de l'atome

Le modèle de Thomas-Fermi est basé sur l'hypothèse que dans l'atome les électrons peuvent être traité comme un gaz ayant partout **localement** les propriétés d'un **gaz d'électrons libres de température absolue nulle**. Or, dans un gaz d'électrons libres de température nulle la densité d'énergie cinétique des électrons  $u_{\text{cin}}$  est relié à la densité électronique  $n$  par la relation bien connue

$$u_{\text{cin}} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{40} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n^{5/3} \quad (3.46)$$

Ainsi, l'énergie de l'atome de Thomas-Fermi est une fonctionnelle de la densité électronique  $n(\mathbf{x})$ . Cette fonctionnelle  $E[n]$  s'écrit

$$E[n] = \int \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{40} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n(\mathbf{x})^{5/3} d^3 \mathbf{x} \quad (3.47)$$

$$+ \int \frac{-Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{n(\mathbf{x})}{|\mathbf{x}|} d^3 \mathbf{x} + \frac{1}{2} \iint \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{n(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{x}'$$

La première intégrale figurant dans le membre de droite n'est autre que l'énergie cinétique totale des électrons. La seconde intégrale, quant à elle, correspond à l'énergie potentielle des électrons dans le champ du noyau. Enfin, le dernier terme, sous forme d'intégrale double, exprime l'énergie potentielle due à la répulsion coulombienne des électrons.

La densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise la fonctionnelle de l'énergie  $E[n]$  compte tenu de la contrainte

$$\int n(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} = N \quad (3.48)$$

qui fixe le nombre d'électrons. La suite est immédiate. La dérivée fonctionnelle de  $E[n]$  relativement à la densité électronique s'écrit

$$f(x) \rightarrow 0 \quad \text{lorsque} \quad x \rightarrow \infty \quad (3.58)$$

L'équation (3.56) et les conditions aux limites (3.57 et 58) déterminent univoquement la fonction  $f(x)$ . Il s'agit d'une fonction tabulée présentant une décroissance monotone de 1.0 à 0 lorsque  $x$  varie de 0 à  $+\infty$ .

Il s'avère finalement que dans cette approche basée sur le modèle de Thomas-Fermi la forme du potentiel central obtenu

$$V(r) = - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{f(r/a)}{r}$$

ne dépend de l'atome considéré que par le biais de la grandeur  $a$  jouant ici le rôle de rayon de l'atome.

#### Etats stationnaires de l'atome dans l'approximation du champ central

Nous supposons dès maintenant que nous disposons d'un potentiel central obtenu par une méthode ou une autre. Cela dit, il est un point que nous avons laissé jusqu'ici dans l'ombre. Le potentiel central est basé de manière self-consistante sur les propriétés électroniques de l'état fondamental de l'atome, état fondamental dont il est censé fournir une approche satisfaisante. On conçoit alors aisément que l'approximation du champ central ne pourra s'appliquer avec succès qu'à l'étude des premiers états excités de l'atome et non à des états très excités comme par exemple des états diffusion. Pour les états très excités, l'interaction coulombienne résiduelle entre les électrons ne pourra plus être traitée de manière perturbative.

Dans l'approximation du champ central fournie par l'hamiltonien (3.45) la recherche des états stationnaires de l'atome se ramène au problème à 1 électron consistant à rechercher les états stationnaires de l'hamiltonien

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(|\mathbf{q}|) \quad (3.59)$$

agissant dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$ . L'hamiltonien à 1 électron qui précède étant invariant par rotation et indépendant de spin, il commute avec les composantes du moment orbital, du moment cinétique intrinsèque

et du moment cinétique total de l'électron. Nous pouvons donc choisir les états stationnaires à 1 électron états propres du moment cinétique total et du moment orbital. Notons les vecteurs propres correspondants

$$|n, j, \ell, m_j\rangle$$

avec  $n = 1, 2, \dots$ ,  $j = 1/2, 3/2, \dots$ ,  $\ell = j \pm 1/2$  et  $m_j = -j, \dots, +j$ . Quant aux valeurs propres correspondantes de l'énergie elles sont indépendantes de  $j$  et  $m_j$ . Notons les  $\varepsilon_{n\ell}$ .

$$H |n, j, \ell, m_j\rangle = \varepsilon_{n\ell} |n, j, \ell, m_j\rangle \quad (3.60)$$

Les symboles  $\ell$  et  $j$  jouent le rôle de nombres quantiques du moment orbital et du moment cinétique total respectivement. Le symbole  $m_j$  désigne le nombre quantique magnétique associé à  $j$  et le symbole  $n$  joue le rôle de nombre quantique principal et numérote les niveaux d'énergie de nombre quantique orbital  $\ell$  donné avec la convention  $n = \ell + 1, \ell + 2, \dots$

Pour alléger l'écriture notons  $\lambda$  un quadruple  $(n, j, \ell, m_j)$  et  $\varepsilon(\lambda)$  l'énergie correspondante. Il est clair que les états stationnaires de l'atome à  $N$  électrons sont décrits par les produits tensoriels antisymétrisés

$$|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{s \in S_N} \sigma(s) |\lambda_{s(1)}\rangle \otimes \dots \otimes |\lambda_{s(N)}\rangle \quad (3.61)$$

où les quadruples  $\lambda_1, \dots, \lambda_N$  sont tous distincts. L'énergie correspondante s'écrit

$$E(\lambda_1, \dots, \lambda_N) = \sum_{v=1}^N \varepsilon(\lambda_v) \quad (3.62)$$

Un couple  $(n, \ell)$  caractérise une **couche électronique** de l'atome. Le nombre  $N_{n\ell}$  des vecteurs d'états à 1 électron  $|\lambda_v\rangle$ , figurant dans le produit tensoriel (3.61), et qui sont associés à un même couple  $(n, \ell)$  de nombres quantiques est appelé le **nombre d'occupation** de la couche électronique  $n, \ell$ . On dit aussi que la couche électronique  $n, \ell$  est occupée par  $N_{n\ell}$  électrons. A cause de l'antisymétrie du vecteur d'état à  $N$  électrons  $|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle$  la valeur du nombre d'occupation  $N_{n\ell}$  est inférieure ou égale au nombre des



vecteurs d'états à 1 électron distincts pour  $n$  et  $\ell$  fixés. Ce nombre a pour valeur  $2(2\ell + 1)$ . Lorsque  $N_{n\ell}$  prend la valeur maximale  $2(2\ell + 1)$  on dit que la couche électronique  $n, \ell$  est **complète**. Autrement, elle est dite **incomplète**, voire **vide** lorsque  $N_{n\ell} = 0$ .

Dans l'approximation du champ central les niveaux d'énergie de l'atome sont, sauf situation accidentelle, caractérisés pas la liste des couches occupées accompagnées de leur nombre d'occupation respectif. Cette liste

$$(n_1, \ell_1)^{N_{n_1, \ell_1}}, (n_2, \ell_2)^{N_{n_2, \ell_2}}, \dots \quad (3.63)$$

est appelée la **configuration électronique de l'atome**. Dans ces termes

$$E(\lambda_1, \dots, \lambda_N) = \sum_{(n, \ell) \text{ occupée}} N_{n\ell} \varepsilon_{n\ell} \quad (3.64)$$

Un usage bien établi veut que l'on caractérise les couches électroniques par des couples  $ns, np, nd, nf, \dots$  où les symboles  $s, p, d, f, \dots$  correspondent aux valeurs  $0, 1, 2, 3, \dots$  du nombre quantique orbital  $\ell$ . Une configuration électronique de l'atome est alors donnée par une liste de tels symboles accompagnés chacun par le nombre d'occupation correspondant en indice supérieur à droite. Par exemple, la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome d'Ag s'écrit

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^1$$

### 3.5 Influence de l'interaction coulombienne résiduelle et du couplage spin-orbite sur les niveaux d'énergie de l'atome

Parmi les effets dont l'hamiltonien coulombien (3.32) ne tient pas compte et dont la liste est fournie au début du paragraphe 3.2 le couplage spin-orbite s'avère être le plus important. Ses manifestations ne peuvent pas être négligées vis-à-vis de l'influence de l'interaction coulombienne résiduelle et elles deviennent même prédominantes pour les atomes lourds. Partant de l'atome dans l'approximation du champ central nous voulons maintenant examiner de manière perturbative l'influence de l'interaction coulombienne résiduelle et du couplage spin-orbite sur le spectre de l'atome. L'interaction coulombienne résiduelle est décrite par l'opérateur  $H_{\text{int}}^{\text{résid}}$  donné sous (3.43). Quant au couplage spin-orbite on estime qu'il est décrit de manière satisfaisante par l'opérateur  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$  fourni par la somme, étendue aux  $N$  électrons, du terme de couplage spin-orbite à 1 électron apparaissant dans l'hamiltonien (2.137). Rappelons que ce dernier hamiltonien à 1 électron gouverne l'évolution de l'électron de Dirac faiblement relativiste en présence d'un champ électrique extérieur indépendant du temps. Présentement

$$e \mathbf{E}(\mathbf{x}) = - \text{grad } V(|\mathbf{x}|)$$

où  $V(r)$  n'est autre que le potentiel central de l'atome. Ainsi,

$$\begin{aligned} H_{\text{int}}^{\text{SO}} &= - \sum_{v=1}^N \frac{e \hbar}{2 m} \boldsymbol{\sigma}_v \cdot \left( \frac{-1}{2 e m c^2} \frac{dV(|\mathbf{q}_v|)}{dr} \frac{\mathbf{q}_v}{|\mathbf{q}_v|} \wedge \mathbf{p}_v \right) \\ &= \frac{1}{2 m^2 c^2} \sum_{v=1}^N \frac{1}{|\mathbf{q}_v|} \frac{dV(|\mathbf{q}_v|)}{dr} \mathbf{L}_v \cdot \mathbf{S}_v \end{aligned} \quad (3.65)$$

avec

$$\mathbf{L}_v = \mathbf{q}_v \wedge \mathbf{p}_v \quad \text{et} \quad \mathbf{S}_v = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}_v \quad (3.66)$$

Au niveau d'approximation que nous nous sommes fixés l'hamiltonien de l'atome s'écrit donc

$$H = H_{\text{atome}}^{\text{central}} + H_{\text{int}}^{\text{résid}} + H_{\text{int}}^{\text{SO}} \quad (3.67)$$

Notre intention est d'évaluer dans une approche au premier ordre de perturbation les déplacements des niveaux d'énergie de l'atome produits par les termes correctifs  $H_{\text{int}}^{\text{résid}}$  et  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$ .

L'importance relative des déplacements de niveaux dûs à l'interaction coulombienne résiduelle d'une part et au couplage spin-orbite d'autre part varie grandement d'un atome à l'autre. En règle générale, pour les atomes légers peu excités, l'influence du couplage spin-orbite est faible vis-à-vis de l'influence de l'interaction coulombienne résiduelle. En revanche, comme nous l'avons déjà mentionné, le couplage spin-orbite devient prédominant pour les atomes lourds. De fait, l'essentiel des atomes existants se situe entre les deux situations extrêmes qui viennent d'être évoquées. Dans la première approche que nous proposons ici nous limiterons la discussion à ces deux cas extrêmes.

#### L'interaction coulombienne résiduelle est dominante... Schéma de couplage L.S

L'influence du couplage spin-orbite étant faible il est judicieux, dans une première étape, de le négliger. Ceci revient à limiter l'approche perturbative au seul terme  $H_{\text{int}}^{\text{résid}}$ . Or, les niveaux d'énergie de l'atome sont, dans l'approximation du champ central, généralement très dégénérés et les vecteurs propres de la forme (3.61) ne sont pas bien adaptés à une approche perturbative de l'interaction coulombienne résiduelle car ils ne permettent pas d'exploiter les symétries de cette dernière interaction. Tous les vecteurs propres de la forme (3.61) basés sur la même configuration électronique engendrent linéairement un sous-espace propre de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$ . Par ailleurs l'hamiltonien  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$  et le terme  $H_{\text{int}}^{\text{résid}}$  sont invariants par rotation et indépendants des observables de spin des électrons. Ces derniers opérateurs commutent donc avec toutes les composantes du moment cinétique total  $\mathbf{J}$ , du spin total  $\mathbf{S}$  et par conséquent du moment orbital total  $\mathbf{L}$ . En combinant linéairement les vecteurs propres de la forme (3.61) basés sur une même configuration nous pouvons donc construire des vecteurs propres de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$  de la forme (3.37)

$$|\Gamma, \text{configuration}, L, S, M_L, M_S \rangle \quad (3.68)$$

ou mieux encore, des vecteurs propres de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$  de la forme (3.36) diagonalisant de plus  $L^2$  et  $S^2$ . Pour de tels vecteurs

$$|\Gamma, \text{configuration}, L, S, J, M_J \rangle \quad (3.69)$$

on a  $|L - S| \leq J \leq L + S$ . Le symbole  $\Gamma$  désigne les éventuels nombres quantiques supplémentaires qui sont nécessaires à l'indexation des états stationnaires.

On appelle **schéma de couplage LS** n'importe quel système de vecteur propres de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$  diagonalisant  $L^2$  et  $S^2$ . L'ensemble des vecteurs propres (3.68 ou 69) attachés à une même configuration électronique et à un même couple de nombres quantiques  $L$  et  $S$  constitue un **terme spectroscopique**. Le nombre  $2S + 1$  est appelé la **multiplicité** du terme spectroscopique.

Notons  $\mathcal{H}_{\text{config}}$  le sous-espace propre de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$  engendré par les vecteurs (3.68 ou 69) associés à une même configuration électronique. Il suit des relations de commutation mentionnées plus haut que les éléments de matrice de la restriction de  $H_{\text{atome}}^{\text{résid}}$  au sous-espace  $\mathcal{H}_{\text{config}}$  sont de la forme

$$\begin{aligned} & \langle \Gamma', \text{configuration}, L', S', J', M_J' | H_{\text{atome}}^{\text{résid}} | \Gamma, \text{configuration}, L, S, J, M_J \rangle \\ & = V_{\Gamma', \Gamma}(\text{configuration}, L, S) \delta_L^{L'} \delta_S^{S'} \delta_J^{J'} \delta_{M_J}^{M_J'} \end{aligned} \quad (3.70)$$

Cette matrice est donc composée de blocs diagonaux  $V_{\Gamma', \Gamma}(\dots)$ , caractérisés chacun par un quadruple de nombres quantiques  $L, S, J, M_J$ . En d'autres termes la restriction de  $H_{\text{atome}}^{\text{résid}}$  à  $\mathcal{H}_{\text{config}}$  applique dans lui-même chaque sous-espace  $\mathcal{H}_{\text{config}, L, S, J, M_J}$  engendré par les vecteurs (3.69) pour  $L, S, J$  et  $M_J$  fixés.

Selon la procédure bien connue en calcul des perturbations les déplacements de niveaux dûs à l'interaction coulombienne résiduelle sont fournis par les valeurs propres de ces derniers blocs diagonaux. Les états associés aux niveaux déplacés sont alors décrits par les vecteurs propres correspondants dans  $\mathcal{H}_{\text{config}, L, S, J, M_J}$ . Notons-les

$$|\gamma, i, \text{configuration}, L, S, J, M_J \rangle \quad (3.71)$$

L'indice  $\gamma$  différentie les valeurs propres distinctes à l'intérieur d'un même bloc diagonal. Quant à l'indice  $i = 1, \dots, d(\gamma, \text{config}, L, S)$  il distingue les vecteurs propres associés à une même valeur propre  $d(\gamma, \text{config}, L, S)$  fois dégénérée. Les déplacements de niveaux correspondants

$$\Delta E_{\text{atome}}^{\text{résid}}(\gamma, \text{configuration}, L, S) \quad (3.72)$$

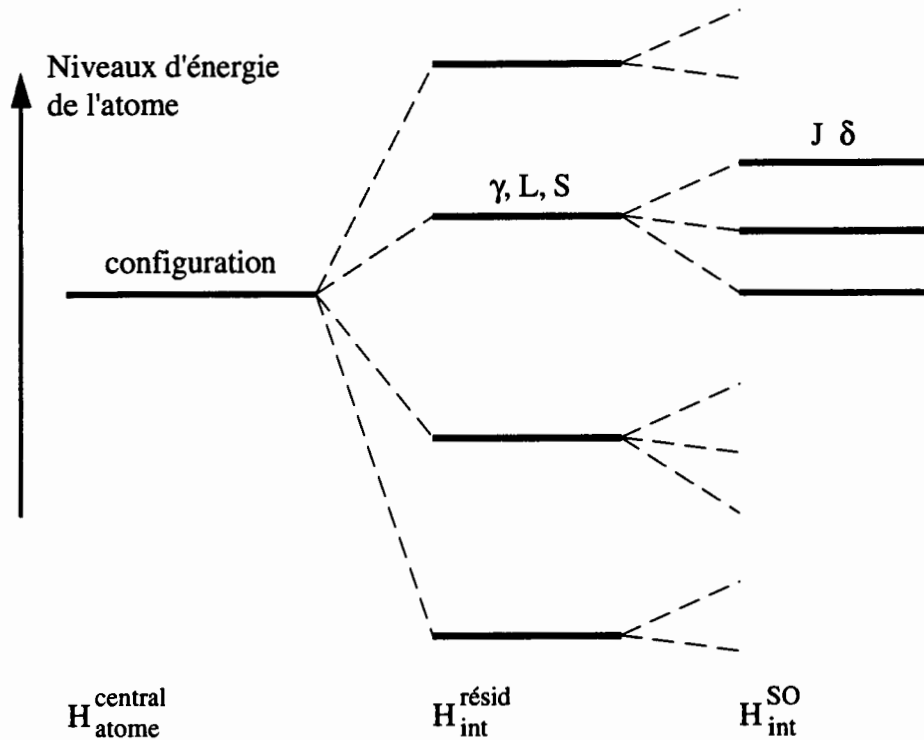
sont indépendants de  $i, J$  et  $M_J$ . Ainsi, hormis la dégénérescence naturelle due à l'invariance par rotation de l'hamiltonien de l'atome, il reste une dégénérescence des niveaux de l'atome relativement à  $J$  et une dégénérescence supplémentaire si  $d(\gamma, \text{config}, L, S) > 1$ .

Il s'agit maintenant de déterminer l'influence du couplage spin-orbite. Dans ce but considérons les éléments de matrice de la restriction de  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$  au sous-espace  $\mathcal{H}_{\gamma, \text{config}, L, S}$  engendré par les vecteurs (3.71) associés à une configuration donnée et à des nombres quantiques  $\gamma, L$  et  $S$  donnés. Comme  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$  commute avec toutes les composantes du moment cinétique total  $J$  nous pouvons en conclure que

$$\begin{aligned} & \langle \gamma, i', \text{configuration}, L, S, J', M_J' | H_{\text{int}}^{\text{SO}} | \gamma, i, \text{configuration}, L, S, J, M_J \rangle \\ & = V_{i'i}(\gamma, \text{configuration}, L, S, J) \delta_J^{J'} \delta_{M_J}^{M_J'} \end{aligned} \quad (3.73)$$

Le symbole  $\delta$  différentie les valeurs propres distinctes à l'intérieur d'un même bloc diagonal.

Résumons-nous. L'effet de l'interaction coulombienne résiduelle et du couplage spin-orbite sur les spectre de l'atome est qualitativement le suivant. Partant d'un niveau de l'atome dans l'approximation du champ central, niveau caractérisé par une configuration électronique, l'interaction coulombienne résiduelle produit une levée de dégénérescence. A chaque triple  $\gamma, L, S$  correspond un nouveau niveau d'énergie dont la dégénérescence est partiellement levée par le couplage spin-orbite. A chaque couple  $\delta, J$  correspond alors un dernier niveau d'énergie dégénéré relativement à  $M_J$ .



**Représentation graphique de l'influence qualitative de l'interaction coulombienne résiduelle et du couplage spin-orbite sur le spectre de l'atome dans le cadre du couplage LS. Les niveaux intermédiaires sont dégénérés par rapport à  $J$ .**

Un usage bien établi veut que l'on caractérise les couples  $(L, S)$  des termes spectroscopiques par les symboles  $S, P, D, F$ , etc. pour  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , etc. précédés gauche en haut par leur multiplicité. Par exemple  $^5P$  pour  $L = 1$  et  $S = 2$ .

Un point important est la détermination des couples  $(L, S)$  apparaissant pour une configuration électronique donnée. Dans le cas général ce problème nécessite un usage intensif de la théorie des représentations du groupe des rotations et du groupe des permutations  $S_N$ . Il existe cependant quelques situations particulières d'intérêt pratique dans lesquelles ce problème se traite aisément. Ces situations particulières sont les suivantes.

*1.....La configuration est formée de couches complètes*

Chaque couche complète ne peut qu'apporter une contribution nulle au moment orbital total et au spin total. Dans cette situation

$$L = 0, \quad S = 0 \quad \text{et} \quad J = 0$$

sont les seules valeurs possibles pour les nombres quantiques  $L$ ,  $S$  et  $J$ . L'introduction d'indice  $\Gamma$  supplémentaire n'est pas nécessaire. L'atome de Ne dans l'état fondamental est un exemple d'une telle situation. Sa configuration électronique est  $1s^2, 2s^2, 2p^6$ .

*2..... La configuration est formée de couches complètes et d'une couche... $(n, \ell)$  occupée par un seul électron*

Dans cette situation, seul l'électron de la couche  $(n, \ell)$  apporte une contribution au moment orbital total et au spin total. Clairement

$$L = \ell, \quad S = 1/2$$

sont les seules valeurs possibles pour les nombres quantiques  $L$  et  $S$ . L'introduction d'indice supplémentaire  $\Gamma$  n'est pas nécessaire. L'atome d'Al dans l'état fondamental est un exemple d'une telle situation. Sa configuration est  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$  et par conséquent  $L = 1$ .

*3..... La configuration est formée de couches complètes et de deux couches  $(n, \ell)$  et  $(n', \ell')$  occupées chacune par un seul électron*

Seuls les deux électrons occupant les couches  $(n, \ell)$  et  $(n', \ell')$  sont susceptibles d'apporter une contribution au moment orbital total et au spin total. Comme ces électrons appartiennent à deux couches distinctes le principe d'exclusion (l'antisymétrie) ne limite pas les couplages des moments orbitaux et des spins de ces électrons. Les couples  $(L, S)$  possibles sont formés des valeurs de  $L$  comprises entre  $|\ell - \ell'|$  et  $\ell + \ell'$  combinées de toutes les manières possibles avec les valeurs  $S = 0$  et  $1$  du spin total.

$$|\ell' - \ell| \leq L \leq \ell + \ell' \quad \text{et} \quad S = 0, 1$$

L'introduction d'indice supplémentaire  $\Gamma$  n'est pas nécessaire.

4. .... *La configuration est formée de couches complètes et d'une couche (n, ℓ) incomplètement occupée par deux électrons*

Seuls les deux électrons occupant la couche incomplète (n, ℓ) sont susceptibles d'apporter une contribution au moment orbital total et au spin total. Ces deux électrons appartenant à la même couche, le principe d'exclusion (l'antisymétrie) interdit les couplages symétriques des moments cinétiques de ces deux électrons. Lorsque le spin total est singulet, c'est-à-dire lorsque  $S = 0$ , l'état de spin est antisymétrique et les couplages orbitaux permis sont symétriques, autrement dit  $L = 0, 2, \dots, 2\ell$ . Lorsque le spin total est triplet, c'est-à-dire lorsque  $S = 1$ , l'état de spin est symétrique et les couplages orbitaux permis sont antisymétriques, autrement dit  $L = 1, 3, \dots, 2\ell - 1$ .

$$S = 0 \quad \text{et} \quad L = 0, 2, \dots, 2\ell$$

ou

$$S = 1 \quad \text{et} \quad L = 1, 3, \dots, 2\ell - 1$$

L'introduction d'indice supplémentaire  $\Gamma$  n'est toujours pas nécessaire. La différence avec la situation envisagée sous 3) est que maintenant seuls les couples pour lesquels  $S + L$  est pair sont permis.

A titre d'exemple, mentionnons l'atome de Ti dans l'état fondamental. Sa configuration électronique est

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^2$$

Les termes spectroscopiques correspondants sont du type

$$^1S, ^1D, ^1G, ^3P \quad \text{et} \quad ^3F$$

Les règles de Hund

Dans le cadre où le schéma de couplage L S s'applique, la détermination du **terme spectroscopique fondamental** est un problème qui, quant au principe, nécessite le calcul effectif des éléments de matrice (3.70) associés à la configuration électronique de l'état fondamental, configuration supposée



connue. En d'autres termes, il s'agit de déterminer les nombres quantiques du moment orbital total  $L$  et du spin total  $S$  associés à l'état fondamental de l'atome. Quant à la détermination du nombre quantique du moment cinétique total  $J$  elle implique en principe d'évaluation des éléments matrice (3.73) associés au terme spectroscopique fondamental.

Il existe néanmoins un ensemble de règles empiriques énoncées par Hund permettant de prédire aisément ces nombres quantiques  $S$ ,  $L$  et  $J$ . Nous ne voulons pas donner ici l'énoncé détaillé des **règles Hund** [3], mais plutôt les prédictions auxquelles elles conduisent dans la situation particulière importante où la configuration électronique de l'état fondamental est composée de couches complètes à l'exception d'une couche  $n, \ell$  occupée par  $N_{n\ell} \leq 2(2\ell + 1)$  électrons.

1. *Si la couche  $n, \ell$  est moins qu'à moitié occupée, c'est-à-dire si  $N_{n\ell} \leq 2\ell + 1$  alors*

$$S = \frac{N_{n\ell}}{2}, \quad L = \frac{N_{n\ell}}{2} (2\ell + 1 - N_{n\ell})$$

$$\text{et } J = |L - S| = \frac{N_{n\ell}}{2} |2\ell - N_{n\ell}| \quad (3.75 \text{ i})$$

2. *Si la couche  $n, \ell$  est plus qu'à moitié occupée, c'est-à-dire si  $N_{n\ell} > 2\ell + 1$  alors*

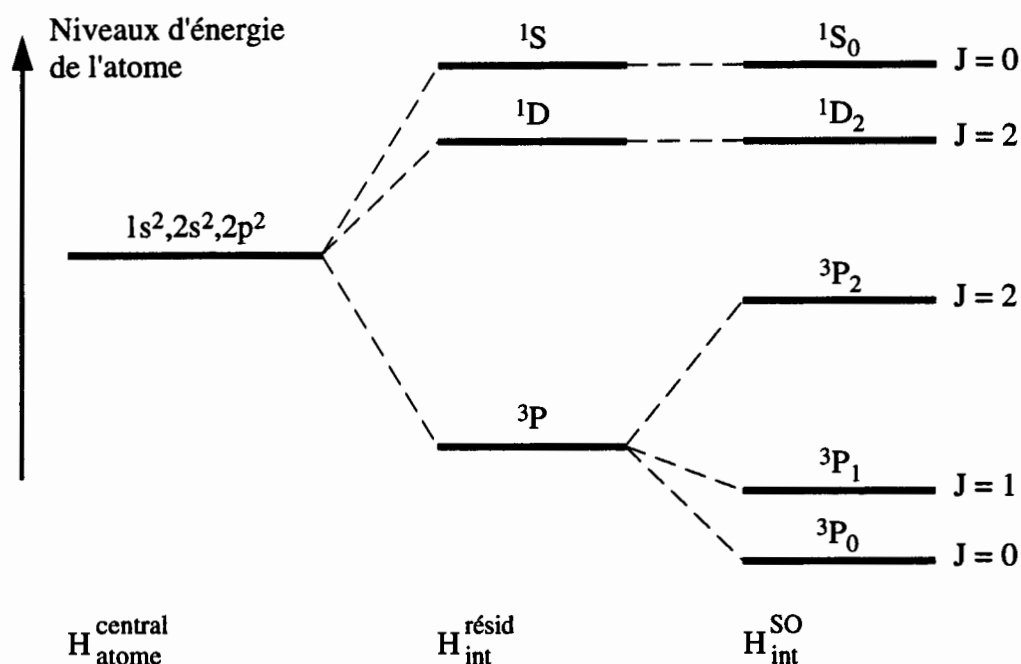
$$S = 2\ell + 1 - \frac{N_{n\ell}}{2}, \quad L = (2\ell + 1 - \frac{N_{n\ell}}{2}) (N_{n\ell} - 2\ell - 1)$$

$$\text{et } J = L + S = (2\ell + 1 - \frac{N_{n\ell}}{2}) (N_{n\ell} - 2\ell) \quad (3.75 \text{ ii})$$

Terminons par une application des notions précédentes au cas de l'atome de C. La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de carbone est  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  et les termes spectroscopiques correspondants sont du type  $^1S, ^1D$  et  $^3P$ .

---

<sup>3</sup> Hund, *Lienenspektren und periodisches System der Elemente*, J. Springer, 1927.



Représentation qualitative des niveaux d'énergie les plus bas de l'atome de carbone. L'état fondamental est caractérisé par le triple  $S = 1$ ,  $L = 1$  et  $J = 0$ , également noté  ${}^3P_0$ .

### Le couplage spin-orbite est dominant. Schéma de couplage $j \cdot j$

L'influence de l'interaction coulombienne résiduelle étant faible nous allons dans une première étape limiter notre approche perturbative au seul terme  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$ . Bien que les vecteurs propres de la forme (3.61) diagonalisent la restriction de l'opérateur  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$  au sous-espace propre  $\mathcal{H}_{\text{config}}^{\text{central}}$ , il est plus approprié pour la suite de considérer des vecteurs propres de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$  de la forme (3.36) obtenus par combinaison linéaire de vecteurs propres de la forme (3.61) basés sur une même configuration électronique et sur une même suite de nombres quantiques  $\{j_1, \dots, j_N\}$  notée de manière abrégée  $\{j\}$ . Notons

$$|\Gamma, \text{configuration}, \{j\}, J, M_J\rangle \quad (3.76)$$

ces nouveaux vecteurs propres de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$ . Le symbole  $\Gamma$  désigne les éventuels nombres quantiques supplémentaires qui sont nécessaires à l'indexation des états stationnaires. En fait, ces nombres quantiques supplémentaires distinguent les différentes manières de composer les moments cinétiques  $j_1, \dots, j_N$  pour former un état de moment cinétique total  $J$ .

On appelle **schéma de couplage**  $j j$  n'importe quel système de vecteurs propres de  $H_{\text{atome}}^{\text{central}}$  basés sur des suites  $\{j_1, \dots, j_N\}$  données de nombres quantiques du moment cinétique à 1 électron et diagonalisant le moment cinétique total  $J^2$  ainsi que sa composante  $J_z$ . Comme par ailleurs le terme de couplage spin-orbite  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$  commute avec les composantes du moment cinétique total  $J$ , les éléments de matrice de la restriction de  $H_{\text{int}}^{\text{SO}}$  au sous-espace  $\mathcal{H}_{\text{config}}$  sont de la forme

$$\begin{aligned} & \langle \Gamma', \text{configuration}, \{j'\}, J', M_J' | H_{\text{int}}^{\text{SO}} | \Gamma, \text{configuration}, \{j\}, J, M_J \rangle \\ & = V(\text{configuration}, \{j\}) \delta_{\Gamma'}^{\Gamma} \delta_{\{j'\}}^{\{j\}} \delta_J^{J'} \delta_{M_J'}^{M_J} \end{aligned} \quad (3.77)$$

Cette matrice est donc diagonale. Selon la procédure habituelle du calcul des perturbations les déplacements niveaux dûs au couplage spin-orbite sont fournis par les valeurs propres de cette dernière matrice, autrement dit

$$\Delta E_{\text{SO}}(\Gamma, \text{configuration}, \{j\}, J, M_J) = V(\text{configuration}, \{j\}) \quad (3.78)$$

Ces déplacements de niveaux sont donc indépendants de  $\Gamma$ ,  $J$  et  $M_J$ . Ainsi, hormis la dégénérescence naturelle liée à l'invariance par rotation, il reste une dégénérescence des niveaux de l'atome relativement à  $J$  et une dégénérescence supplémentaire si l'usage d'indice  $\Gamma$  est nécessaire.

Il s'agit maintenant de déterminer l'influence de l'interaction coulombienne résiduelle. Dans ce but considérons les éléments de matrice de la restriction de  $H_{\text{int}}^{\text{résid}}$  au sous-espace  $\mathcal{H}_{\text{config}, \{j\}}$  engendré par les vecteurs (3.76) associés à une configuration électronique donnée et à une suite  $\{j\}$  donnée. Comme  $H_{\text{int}}^{\text{résid}}$  commute avec toutes les composantes du moment cinétique total  $J$  nous pouvons en conclure que

$$\begin{aligned} & \langle \Gamma', \text{configuration}, \{j\}, J', M_J' | H_{\text{int}}^{\text{résid}} | \Gamma, \text{configuration}, \{j\}, J, M_J \rangle \\ & = V_{\Gamma\Gamma}(\text{configuration}, \{j\}, J) \delta_J^{J'} \delta_{M_J'}^{M_J} \end{aligned} \quad (3.79)$$

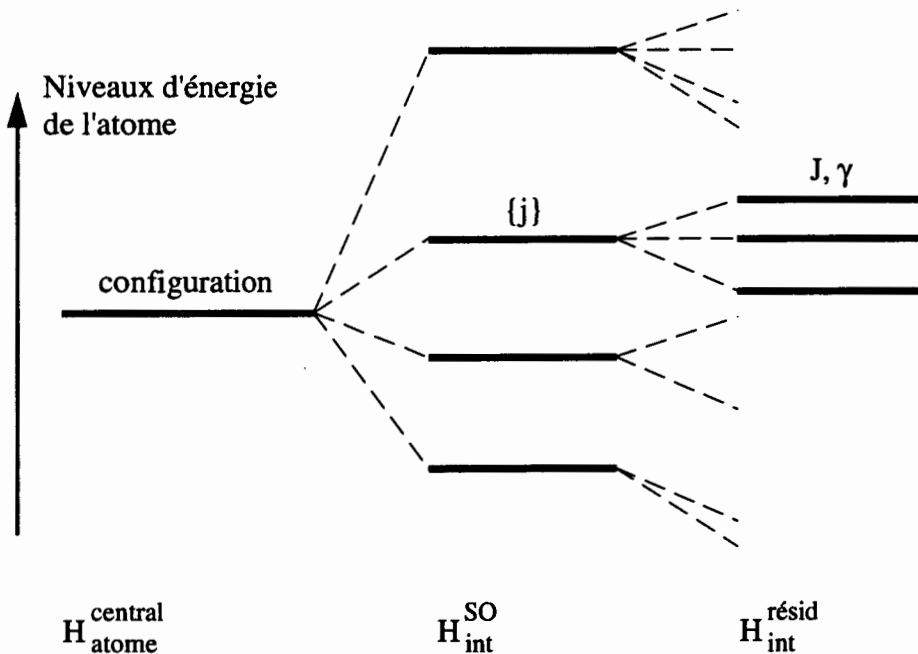
Cette matrice est donc composée de blocs diagonaux  $V_{\Gamma\Gamma}(\dots)$  caractérisés chacun par un couple de nombres quantiques  $J, M_J$ . Les déplacements de niveaux dûs à l'interaction coulombienne résiduelle sont alors fournis par

les valeurs propres de ces derniers blocs diagonaux. Notons les

$$\Delta E_{\text{atome}}^{\text{résid}} (\gamma, \text{configuration}, \{j\}, J) \quad (3.80)$$

Le symbole  $\gamma$  différencie les valeurs propres distinctes à l'intérieur d'un même bloc diagonal.

Résumons-nous. L'effet de couplage spin-orbite et de l'interaction coulombienne résiduelle sur le spectre de l'atome est qualitativement le suivant. Partant d'un niveau de l'atome dans l'approximation du champ central, niveau caractérisé par une configuration électronique, le couplage spin-orbite produit une première levée de dégénérescence. A chaque suite  $\{j\}$  correspond un nouveau niveau d'énergie dont la dégénérescence est partiellement levée par l'interaction coulombienne résiduelle. A chaque couple  $\gamma, J$  correspond alors un dernier niveau d'énergie, dégénéré relativement à  $M_J$ .



**Représentation graphique de l'influence qualitative du couplage spin-orbite et de l'interaction coulombienne résiduelle sur le spectre de l'atome dans le cadre du couplage  $jj$ . Les niveaux intermédiaires sont dégénérés par rapport à  $J$  et  $\Gamma$ .**

Un point important est la détermination des valeurs permises de  $J$  apparaissant pour une configuration électronique et une suite  $\{j\}$  données. Dans le cas général, ce problème nécessite un usage intensif de la théorie des représentations du groupe des rotations et du groupe des permutations  $S_N$ . Il existe cependant quelques situations particulières d'intérêt pratique dans lesquelles ce problème se traite aisément. Ces situations particulières sont les suivantes.

*1..... La configuration est formée de couches complètes*

Chaque couche complète ne peut qu'apporter une contribution nulle au moment cinétique total. Dans cette situation  $J = 0$  est la seule valeur possible pour le moment cinétique total. L'introduction d'indice  $\Gamma$  supplémentaire n'est pas nécessaire.

*2..... La configuration est formée de couches complètes et d'une couche  $(n, \ell)$  occupée par un seul électron*

Soit  $j$  le moment cinétique attribué dans la suite  $\{j\}$  à l'électron occupant la couche  $n, \ell$ . Dans cette situation seul ce dernier électron apporte une contribution au moment cinétique total. Clairement  $J = j$  est la seule valeur possible pour le nombre quantique  $J$ . L'introduction d'indice supplémentaire  $\Gamma$  n'est pas nécessaire.

*3..... La configuration est formée de couches complètes et de deux couches  $(n, \ell)$  et  $(n', \ell')$  occupées chacune par un seul électron*

Soient respectivement  $j$  et  $j'$  les moments cinétiques attribués dans la suite  $\{j\}$  à ces deux électrons. Seuls les deux électrons occupant les couches  $(n, \ell)$  et  $(n', \ell')$  sont susceptibles d'apporter une contribution au moment cinétique total. Comme ces électrons appartiennent à deux couches distinctes le principe d'exclusion (l'antisymétrie) ne limite pas les couplages des moments cinétiques de ces deux électrons. Les valeurs possibles de  $J$  sont toutes les valeurs entières comprises entre  $|j - j'|$  et  $j + j'$

$$|j - j'| \leq J \leq j + j'$$

L'introduction d'indice supplémentaire  $\Gamma$  n'est pas nécessaire.

*4. La configuration est formée de couches complètes et d'une couche (n, ℓ) incomplètement occupée par deux électrons*

Soient  $j$  et  $j'$  les moments cinétiques attribués dans la suite  $\{j\}$  à ces deux électrons. Seuls les deux électrons occupant la couche  $(n, \ell)$  sont susceptibles d'apporter une contribution au moment cinétique total. Lorsque  $j \neq j'$  le principe d'exclusion (l'antisymétrie) ne limite pas les couplages des moments cinétiques de ces deux électrons et les valeurs de  $J$  sont toutes les valeurs entières comprises entre  $|j - j'|$  et  $j + j'$ . En revanche, lorsque  $j = j'$  seuls les couplages antisymétriques sont permis. Les valeurs possibles de  $J$  sont alors toutes les valeurs entières paires comprises entre 0 et  $2j - 1$

$$j \neq j' \quad \Rightarrow \quad |j - j'| \leq J \leq j + j'$$

$$j = j' \quad \Rightarrow \quad J = 0, 2, \dots, 2j - 1$$

### 3.6 Molécule coulombienne à N électrons. Groupe de symétrie moléculaire.

#### Molécule à N électrons

Dans le cadre d'une première approche semi-classique, la molécule peut être conçue comme un système de N électrons non-relativistes, en interaction coulombienne entre eux en présence du potentiel extérieur

$$\Phi(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1}^M \frac{Z_{\mu} |e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_{\mu}|} \quad (3.81)$$

décrivant le champ électrostatique de M noyaux de charges  $Z_{\mu} |e|$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  assimilés à des points matériels occupant des positions fixes  $\mathbf{R}_{\mu}$ ,  $\mu = 1, \dots, M$ . Dans cette approche sont négligés tous les effets dont la liste est donnée au début du paragraphe 3.2; notamment le mouvement des noyaux et son influence sur les électrons ne sont pas décrits.

La structure géométrique de la molécule fournie par les vecteurs  $\mathbf{R}_{\mu}$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  est donc rigidement fixée et décrit une molécule immobile. La généralisation des considérations qui vont suivre au cas d'une molécule animée d'un mouvement de corps solide ne présente pas de difficulté. Dans ce cas les vecteurs positions  $\mathbf{R}_{\mu}(t)$  dépendent explicitement du temps et le potentiel électrostatique dû aux noyaux dépend, lui aussi, explicitement du temps. Cette dépendance explicite par rapport au temps disparaîtra lorsqu'on effectuera le changement de représentation correspondant au passage dans le référentiel de la molécule.

#### Groupe de symétrie moléculaire

Commençons par rappeler que le groupe euclidien complet  $E_3^c$  est l'ensemble des transformations de l'espace engendrées par les translations, les rotations et la réflexion d'espace. Ces transformations préservent les distances. Si  $\mathbf{x}$  désigne un point dans l'espace et si  $g \in E_3^c$  nous conviendrons d'écrire  $g \cdot \mathbf{x}$  l'image de  $\mathbf{x}$  par la transformation  $g$ .

L'ensemble  $G$  des transformations du groupe euclidien complet  $E_3^c$  appliquant l'ensemble des positions  $\{\mathbf{R}_{\mu}, \mu = 1, \dots, M\}$  sur lui-même tout en conservant la nature des noyaux est appelé le **groupe de symétrie de la**

**molécule.** Soit  $g$  une telle transformation, alors

$$g : \mathbf{R}_\mu \longmapsto g \cdot \mathbf{R}_\mu = \mathbf{R}_\nu \quad (3.82)$$

les noyaux d'indices  $\mu$  et  $\nu$  étant de la même nature, c'est-à-dire de mêmes charges, de mêmes masses, etc...

Il est alors évident que le point

$$\mathbf{R}_o = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M \mathbf{R}_\mu$$

appelé **centre géométrique** de la molécule est un point fixe pour toute transformation du groupe de symétrie de la molécule. Il est dès lors commode d'attacher l'origine des coordonnées à ce centre géométrique; ainsi dans ce paragraphe  $\mathbf{R}_o = 0$ . Le centre de gravité est également un point fixe et selon le contexte, notamment lorsqu'il s'agit de considérations liées à la dynamique des noyaux, c'est ce point qu'il sera plus commode de situer à l'origine.

Dans ces conditions le groupe de symétrie  $G$  de la molécule ne peut être formé que de rotations et de rotation-réflexions. Un tel groupe de transformation est dit un **groupe ponctuel**.

Il est manifeste que le potentiel électrostatique  $\Phi(\mathbf{x})$  produit par les noyaux et dont l'expression est donnée sous (3.81), est invariant sous l'action naturelle de groupe de symétrie de la molécule. Autrement dit

$$\Phi(g \cdot \mathbf{x}) \equiv \Phi(\mathbf{x}), \quad \forall g \in G \quad (3.83)$$

### Hamiltonien de la molécule. Invariance sous l'action du groupe de symétrie moléculaire

Vu le concept de molécule que nous avons adopté, l'hamiltonien gouvernant l'évolution de la structure électronique de la molécule s'écrit

$$H_{\text{molécule}} = \sum_{v=1}^N \frac{\mathbf{p}_v^2}{2m} + \sum_{v=1}^N e \Phi(\mathbf{q}_v) + \frac{1}{2} \sum_{v \neq \mu=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{q}_v - \mathbf{q}_\mu|} \quad (3.84)$$



Dans cette dernière expression on distingue l'énergie cinétique des électrons dans la première somme, l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux dans la seconde somme et finalement l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons dans la double somme. Bien entendu, comme il se doit, l'opérateur  $H_{\text{molécule}}$  commute avec l'opérateur d'antisymétrisation  $\mathcal{A}$  défini sous (3.9). Il caractérise l'observable énergie de la molécule. L'hamiltonien  $H_{\text{molécule}}$  présente quelques symétries remarquables. Notamment, il est **invariant sous l'action naturelle du groupe de symétrie moléculaire**  $G$  dans l'espace de Hilbert  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$ . Cette action naturelle dictée par la loi de transformation des observables  $\mathbf{p}_v, \mathbf{q}_v$  et  $\sigma_v$ ,  $v = 1, \dots, N$  est fournie  $\forall g \in G$  par l'opérateur unitaire  $U(g)$  défini par

$$\begin{aligned} (U(g)\psi)_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(x_1, \dots, x_N) &= \\ &= \sum_{\sigma'_1, \dots, \sigma'_N} \left( \prod_{v=1}^N D(g)_{\sigma_v \sigma'_v} \right) \psi_{\sigma'_1 \dots \sigma'_N}(g^{-1} \cdot x_1, \dots, g^{-1} \cdot x_N) \end{aligned} \quad (3.85)$$

où la matrice  $2 \times 2$   $D(g)$  fournit l'action naturelle du groupe  $G$  sur les états de spin  $1/2$ . On notera les similitudes formelles que présente la définition précédente avec celle de l'action des rotations. En fait, lorsque  $g$  coïncide avec une rotation  $R(\omega)$  alors  $U(g)$  et  $U(R(\omega))$  coïncident à une phase près. Lorsque  $g$  coïncide avec une rotation-réflexion alors  $U(g)$  et  $U(R(\omega))\Pi$  coïncident à une phase près. L'opérateur unitaire de réflexion d'espace  $\Pi$  est défini sous (3.27).

L'invariance de l'hamiltonien  $H_{\text{molécule}}$  qui vient d'être mentionnée est traduite par les relations de commutation suivantes

$$[H_{\text{molécule}}, U(g)] = 0, \quad \forall g \in G \quad (3.86)$$

En fait, il s'agit ici d'une propriété générale que tout hamiltonien moléculaire aussi réaliste et complexe soit-il devra posséder, cela bien entendu tant que l'influence des noyaux est assimilée à celle d'un potentiel extérieur.

Les opérateurs  $U(g)$ ,  $g \in G$  en tant qu'opérateurs unitaires sont aussi des opérateurs normaux. Ils définissent des observables qui sont des cons-

tantes du mouvement et qui, présentement, jouent un rôle que l'on peut comparer à celui du moment cinétique total  $J$  dans l'atome.

L'hamiltonien coulombien (3.84) étant indépendant des observables de spin des électrons il commute de plus avec toutes les composantes du spin total  $S$ .

$$[H_{\text{molécule}}, S] = 0 \quad (3.87)$$

Il n'est pas dans nos objectifs d'exploiter ici pleinement les conséquences des relations de commutation (3.86) et (3.87). Leur exploitation nécessite l'usage de la théorie des représentations du groupe  $G$ , notamment la décomposition de l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}^{\otimes N}$  en composantes isotypiques relativement à la représentation unitaire projective  $G \ni g \longmapsto U(g)$ .

Nous nous contenterons de décrire sommairement les aspects essentiels ressortant d'une telle approche. Chaque classe d'équivalence de représentations irréductibles du groupe  $G$  est caractérisée par un type  $\lambda \in \Lambda$ . Ce type peut être donné par un symbole, par un nombre ou par un multiple de nombres selon les cas et les usages formels. Dans le cas particulier du groupe des rotations c'est le nombre quantique  $J$  qui joue le rôle de type des représentations irréductibles du groupe des rotations. Dans ce dernier cas, le nombre de types distincts est infini. En revanche, dans le cas d'un groupe de symétrie moléculaire  $G$  le nombre de types est généralement fini et il coïncide avec le nombre de classes de conjugaison du groupe. L'exception à cette règle est fournie par les molécules dont la structure géométrique est linéaire. La conséquence la plus remarquable des relations de commutation (3.86) est qu'à tous les états stationnaires appartenant à un même niveau d'énergie est (sauf accident) associé un même type de représentation irréductible du groupe  $G$ . De plus, la dégénérescence de ce dernier niveau d'énergie coïncide avec la dimension  $d_\lambda$  des représentations irréductibles de  $G$  de type  $\lambda$ . Ainsi, les états stationnaires de la molécule, de même que les niveaux d'énergie correspondants, peuvent être indexés par le type de représentation irréductible à laquelle ils sont associés. Le type  $\lambda$  joue donc le rôle de nombre quantique au même titre que  $J$  et  $M_J$  dans le cas de l'atome. En fait, le type  $\lambda$  d'un état stationnaire caractérise la manière dont le vecteur propre décrivant cet état se transforme sous l'action du groupe de symétrie de la molécule. Le type  $\lambda$  caractérise donc le "degré symétrie" de la structure électronique de la molécule dans cet état. Notamment, lorsque le type  $\lambda$  correspond à la représentation triviale  $G \ni g \longmapsto 1 \in \mathbb{C}$  la structure électronique présente la

symétrie de la molécule. C'est généralement ce qui se passe pour l'état fondamental.

Illustrons les propos discursifs qui précèdent par un exemple particulièrement simple. Considérons la molécule  $H_2$  et oublions sa symétrie cylindrique pour ne garder que la symétrie par rapport au plan médiateur des deux atomes. Dans ce cas le groupe  $G$  possède deux éléments : l'identité et la réflexion par rapport au plan médiateur. Hormis la représentation triviale on a une représentation qui à l'identité associe le nombre 1 et à la réflexion par rapport au plan médiateur le nombre  $-1$ . Cela donne lieu à 2 types que l'on pourrait qualifier de "pair" et "impair". Les états stationnaires seront alors classés en états "pairs" et "impairs".

Retournons à la ligne générale de notre exposé. Les considérations qui précèdent jouent un rôle extrêmement important lorsqu'il s'agit d'étudier les processus d'absorption et d'émission de photons impliquant des transitions électroniques de la molécule car les règles de sélection qui leur sont associées découlent directement de la symétrie de la molécule et s'énoncent en termes de types de représentation associés à l'état initial et à l'état final. (Théorème de Wigner-Eckart appliqué au moment dipolaire électrique de la molécule).

En résumé, les considérations de symétrie basées sur le groupe de symétrie moléculaire montrent que les états stationnaires de la molécule peuvent s'écrire

$$| \dots, \lambda, i \rangle, \quad i = 1, \dots, d_\lambda \quad (3.88)$$

où  $\lambda$  désigne le type de représentation irréductible selon laquelle ce vecteur se transforme sous l'action du groupe de symétrie de la molécule. Les points de suspension  $\dots$ , désignent les nombres quantiques supplémentaires nécessaires à l'indexation de tous les vecteurs propres. Enfin, l'énergie correspondante  $E_{\text{molécule}}(\dots, \lambda)$  est dégénérée par rapport à l'indice  $i = 1, \dots, d_\lambda$ . L'analogie avec le cas de l'atome est évidente. Le type  $\lambda$  est l'analogue de  $J$  et  $i$  est l'analogue de  $M_J$ .

### Molécule dans l'approximation du champ self-consistant

Tout ce qui a été dit au paragraphe 3.4 concernant les difficultés inhérentes à la détermination des états stationnaires de l'atome coulombien à  $N$  électrons peut être répété mot pour mot dans le présent contexte. Notamment, l'idée de l'approximation du champ central peut être reprise et adaptée au contexte moléculaire fournissant ainsi le point de départ d'une approche perturbative des états stationnaires et des niveaux d'énergie correspondants de la molécule coulombienne.

Notons  $V(\mathbf{x})$  la généralisation du potentiel central censé reproduire l'effet dominant résultant de l'attraction coulombienne des noyaux et de l'écrantage dû à la présence des "autres" électrons. De même que dans le cas de l'atome où l'on exige la symétrie centrale pour  $V(\mathbf{x})$ , on exige ici que  $V(\mathbf{x})$  possède la symétrie de la molécule.

Autrement dit, on impose la condition d'invariance

$$V(g \cdot \mathbf{x}) \equiv V(\mathbf{x}), \quad \forall g \in G \quad (3.89)$$

Tous les commentaires du paragraphe 3.4 concernant la détermination du potentiel  $V(\mathbf{x})$  et la problématique qui l'entoure peuvent être ici rappelés. La méthode du champ self-consistant proposée par Hartree se généralise au présent contexte. De même, d'un niveau plus modeste, l'approche de Thomas-Fermi de l'atome se généralise immédiatement au cadre moléculaire. Il est extrêmement aisé de vérifier que la relation locale (3.53) reste applicable dans le cadre moléculaire. Notamment, lorsque la molécule est neutre, c'est-à-dire lorsque

$$N = \sum_{\mu=1}^M Z_{\mu}$$

alors

$$\Delta V(\mathbf{x}) = - \frac{e^2}{\epsilon_0} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\pi}{3} (-V(\mathbf{x}))^{3/2}, \quad \forall \mathbf{x} \neq \mathbf{R}_{\mu}, \mu = 1, \dots, M \quad (3.90)$$

Cette dernière équation est complétée par les conditions aux limites suivantes

$$|x - \mathbf{R}_\mu| V(x) \longrightarrow \frac{-Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{lorsque } x \longrightarrow \mathbf{R}_\mu, \quad \forall \mu$$

et

$$|x| V(x) \longrightarrow 0 \quad \text{lorsque } |x| \longrightarrow \infty$$

Supposons que nous disposions d'une généralisation du potentiel central  $V(x)$  obtenue d'une manière ou d'une autre, et que désormais nous appellerons **potentiel self-consistent**. Les limitations de l'approximation qui en découle sont les mêmes que pour l'atome. Une telle approche ne s'applique qu'aux premiers états excités de la molécule bien que cette limitation soit de moins en moins drastique lorsque le nombre d'électrons de la molécule croît. Dans l'approximation du champ self-consistent l'hamiltonien de la molécule s'écrit

$$H_{\text{molécule}}^{\text{self-cons}} = \sum_{v=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_v^2}{2m} + V(\mathbf{q}_v) \right) \quad (3.91)$$

et les relations de commutation

$$[H_{\text{molécule}}^{\text{self-cons}}, U(g)] = 0, \quad \forall g \in G \quad \text{et} \quad [H_{\text{molécule}}^{\text{self-cons}}, \mathbf{S}] = 0 \quad (3.92)$$

sont satisfaites. L'interaction coulombienne résiduelle

$$H_{\text{int}}^{\text{résid}} = \sum_{v=1}^N (e\Phi(\mathbf{q}_v) - V(\mathbf{q}_v)) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq v=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{q}_v - \mathbf{q}_\mu|} \quad (3.93)$$

satisfait bien entendu les mêmes relations de commutation.

Nous sommes donc finalement ramené au problème à 1 électron qui consiste à déterminer les états stationnaires associés à l'hamiltonien à 1 électron

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) \quad (3.94)$$

agissant dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$ . L'action naturelle du groupe de symétrie moléculaire sur les états à 1 électron est fournie par l'opérateur unitaire  $U_{\text{électron}}(g)$ , agissant dans  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$ , et qui n'est autre que la particularisation de (3.85) au cas  $N = 1$

$$(U_{\text{électron}}(g)\psi)_{\sigma}(x) = \sum_{\sigma'} D(g)_{\sigma\sigma'} \psi(g^{-1} \cdot x), \quad \forall g \in G \quad (3.95)$$

et  $\forall \psi \in \mathcal{H}_{\text{électron}}$ . Il est manifeste que l'hamiltonien à 1 électron (3.94) est invariant sous l'action (3.95) du groupe de symétrie de la molécule et qu'il commute avec les observables de spin. Autrement dit

$$[H, U_{\text{électron}}(g)] = 0, \quad \forall g \in G \quad \text{et} \quad [H, \sigma] = 0 \quad (3.96)$$

Dès lors, tout ce qui a été dit précédemment concernant les conséquences de telles relations de commutation pour les états stationnaires à  $N$ -électrons peut être répété pour les états stationnaires à 1 électron. Sauf circonstance accidentelle, tous les états stationnaires à 1 électron appartenant à un même niveau d'énergie sont associés à un type  $\lambda$  de représentation irréductible du groupe  $G$ . Ce type  $\lambda$  caractérise le "degré de symétrie" de ces derniers états au même titre que le nombre quantique  $j$  des états stationnaires à 1 électron de l'atome dans l'approximation du champ central. En outre, la dégénérescence du niveau d'énergie concerné coïncide avec la dimension  $d_{\lambda}$  des représentations irréductibles de  $G$  de type  $\lambda$ .

Notons

$$|n, \lambda, i\rangle \quad \lambda \in \Lambda, \quad n = 1, \dots, n_{\lambda} \quad \text{et} \quad i = 1, \dots, d_{\lambda}$$

les vecteurs propres de l'hamiltonien à 1 électron (3.94) et notons  $\epsilon_{n\lambda}$  l'énergie correspondante.

$$H|n, \lambda, i\rangle = \epsilon_{n\lambda} |n, \lambda, i\rangle \quad (3.97)$$

L'indice  $n = 1, \dots, n_{\lambda}$  distingue les niveaux de même type  $\lambda$  et joue un rôle comparable au nombre quantique principal de l'atome à 1 électron. Le niveau est dégénéré relativement à l'indice  $i = 1, \dots, d_{\lambda}$ .

Finalement, les états stationnaires de la molécule, dans l'approximation de champ central généralisé, sont donnés par les produits tensoriels antisymétrisés

$$|\tau_1, \dots, \tau_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{s \in S_N} \sigma(s) |\tau_{s(1)}\rangle \otimes \dots \otimes |\tau_{s(N)}\rangle \quad (3.98)$$

où les triples  $\tau \equiv (n, \lambda, i)$ , caractérisant des états à 1 électron, sont tous distincts.

L'énergie correspondante s'écrit

$$E(\tau_1, \dots, \tau_N) = \sum_{v=1}^N \varepsilon(\tau_v) \quad (3.99)$$

où nous avons posé  $\varepsilon(\tau) \equiv \varepsilon_{n\lambda}$ .

Quelques commentaires succincts concernant l'influence du spin sur la structure électronique de la molécule coulombienne

Les considérations qui précèdent concernent le cas général; elles ne tiennent pas compte du rôle passif que jouent le spin des électrons dans la dynamique électronique de la molécule coulombienne. Pour tirer parti de cette situation particulière, il est judicieux de décomposer l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}^{\otimes N}$  en espaces facteurs relatifs aux degrés de liberté spatiaux et spinoriels du système à N électrons.

$$\mathcal{H}_{\text{électron}}^{\otimes N} = \mathcal{H}_{\text{spatial}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spins}}$$

avec

$$\mathcal{H}_{\text{spatial}} \sim L^2(\mathbb{R}^3, d^3x)^{\otimes N} \quad \text{et} \quad \mathcal{H}_{\text{spins}} \sim (\mathbb{C}^2)^{\otimes N}$$

Ainsi, les opérateurs de positions et de quantités de mouvement agissent trivialement dans l'espace facteur  $\mathcal{H}_{\text{spins}}$  et les opérateurs de spin agissent trivialement dans l'espace facteur  $\mathcal{H}_{\text{spatial}}$ . En conséquence l'hamiltonien  $H_{\text{molécule}}$  agit trivialement dans l'espace  $\mathcal{H}_{\text{spins}}$  et l'on peut décomposer ce dernier hamiltonien comme suit

$$H_{\text{molécule}} = H_{\text{molécule}}^{\text{spatial}} \otimes \mathbb{1}_{\text{spins}}$$

Il est alors opportun d'introduire l'action naturelle du groupe de symétrie moléculaire  $G$  dans  $\mathcal{H}_{\text{spatial}}$ . Elle est fournie par l'opérateur unitaire  $U_{\text{spatial}}(g)$  défini par

$$(U_{\text{spatial}}(g)\psi)(x_1, \dots, x_N) = \psi(g^{-1} \cdot x_1, \dots, g^{-1} \cdot x_N), \quad \forall g \in G$$

et par conséquent

$$[H_{\text{molécule}}^{\text{spatial}}, U_{\text{spatial}}(g)] = 0, \quad \forall g$$

Dans ces conditions, chaque état stationnaire de la molécule peut être décrit par l'antisymétrisé d'un produit tensoriel

$$|\dots, \lambda, i\rangle \otimes |\dots, S, M_S\rangle$$

de vecteurs de  $\mathcal{H}_{\text{spatial}}$  et  $\mathcal{H}_{\text{spins}}$  respectivement. Le vecteur  $|\dots, \lambda, i\rangle$  est un vecteur propre de  $H_{\text{molécule}}^{\text{spatial}}$  où  $\lambda$  désigne le type de représentation irréductible de  $G$  associé au sous-espace propre correspondant et où  $i = 1, \dots, d_\lambda$  distingue les vecteurs du même niveau dégénéré. Les points de suspension désignent les nombres quantiques supplémentaires nécessaires à l'indexation de tous les vecteurs propres. Quant au vecteur  $|\dots, S, M_S\rangle$  il décrit un état de spin total  $S, M_S$ . Les points de suspension désignent les nombres quantiques supplémentaires nécessaires à l'indexation de tous ces vecteurs.

Du point de vue de l'interprétation physique cette approche présente de nombreux avantages. En revanche, elle pose le problème suivant : quels sont les couples  $\lambda, S$  physiquement compatibles, ou, plus précisément, quels sont les couples  $\lambda, S$  pour lesquels le produit tensoriel antisymétrisé  $|\dots, \lambda, i\rangle \otimes |\dots, S, M_S\rangle$  n'est pas nul ? Ce problème peut être résolu à l'aide de la théorie des représentations du groupe des permutations  $S_N$ . En deux mots et pour fixer les idées. On montre que le spin total  $S$  fixe univoquement la symétrie du vecteur  $|\dots, S, M_S\rangle$  par rapport aux permutations des spins. On montre également que le produit tensoriel antisymétrisé qui précède est non-nul si et seulement si les vecteurs  $|\dots, \lambda, i\rangle$  présentent, par rapport aux permutations des électrons, la symétrie



duale de celle du vecteur  $|\dots, S, M_S\rangle$ . On cherche finalement les symétries géométriques  $\lambda$  pouvant coexister avec la symétrie duale mentionnée précédemment [4].

### Géométrie d'équilibre de la molécule

Considérons l'état fondamental (dégénéré ou non) associé à l'hamiltonien  $H_{\text{molécule}}$ . Ce dernier hamiltonien dépend de manière explicite de la configuration géométrique  $\mathbf{R}_\mu$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  de la molécule. Il en sera "à fortiori" de même pour le vecteur propre  $|\psi_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)\rangle$  décrivant l'état fondamental et pour l'énergie correspondante  $E_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ . L'hamiltonien  $H_{\text{molécule}}$  étant invariant par translation et par rotation, on en conclut aisément que l'énergie  $E_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  ne dépend en fait que des distances inter-nucléaires  $|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|$ . Si l'on se place du point de vue statique on est conduit à interpréter la fonction

$$V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu|} \quad (3.100)$$

comme un potentiel à N corps décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux écrantée par les électrons. Dans ces conditions, la **configuration géométrique d'équilibre** de la molécule  $\mathbf{R}_\mu^{(0)}$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  doit correspondre à un minimum de l'énergie potentielle  $V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ ; notamment les équations

$$\frac{\partial V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_N^{(0)})}{\partial \mathbf{R}_\mu} = 0 \quad \mu = 1, \dots, M \quad (3.301)$$

doivent être satisfaites. Ces équations d'équilibre sont manifestement redondantes et leurs solutions sont définies aux transformations du groupe euclidien complet près. Il faut encore s'assurer que l'extrémum trouvé correspond effectivement à un minimum local ou absolu de l'énergie relativement aux distances inter-nucléaires.

[4] M. Hamermesh "Group theory and its application to physical problems", Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1962.

### 3.7 Approximation adiabatique. Théorie classique des vibrations et des rotations moléculaires.

La description de la molécule présentée au paragraphe précédent faisait intervenir, comme seuls degrés de liberté dynamiques, ceux des électrons. Ceux de noyaux étaient réduits au rang de paramètres géométriques extérieurs fixes. Dans ce paragraphe nous nous proposons de présenter la description complémentaire dans laquelle seuls les degrés de liberté dynamiques des noyaux sont pris en compte. Alors que le premier schéma descriptif fournit une approche de la structure électronique moléculaire, le second va nous fournir une approche du comportement vibratoire de la molécule. Un tel découplage entre les degrés de liberté électroniques et vibrationnels est subordonné à une approximation appelée l'**approximation adiabatique**.

#### Approximation adiabatique

Cette approximation est rendue possible par la différence d'ordre de grandeur que présentent la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau. La masse d'un noyau est au moins de 3 ordres de grandeur supérieure à celle de l'électron. (La masse d'un nucléon est environ 1830 fois celle de l'électron). Cela a pour conséquence que le temps de réponse des électrons d'une molécule est au moins de 3 ordres de grandeur inférieure aux temps de réponse des noyaux\*. A l'échelle du temps de réponse des noyaux, la réponse des électrons est quasiment instantanée.

Pour une première formulation de l'hypothèse adiabatique, il est commode de se placer dans le cadre d'une description classique de la dynamique des noyaux. Les noyaux sont assimilés à des points matériels chargés de charge  $Z_\mu |e|$ , de masse  $M_\mu$ , de position  $\mathbf{R}_\mu$  et de quantité de mouvement  $\mathbf{P}_\mu$ ,  $\mu = 1, \dots, M$ . L'approximation adiabatique consiste à supposer qu'à chaque instant les électrons sont dans l'état fondamental correspondant à la configuration géométrique instantanée des noyaux. Autrement dit, à chaque instant, l'état électronique est décrit par le vecteur propre  $|\psi_0(\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t))\rangle$  de l'hamiltonien  $H_{\text{molécule}}$  basé sur la configuration géométrique  $\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t)$ . Ainsi, à chaque instant l'énergie potentielle des noyaux est donnée par

---

\* Pour marquer cette différence, certains auteurs mentionnent que la "vitesse moyenne" des électrons dans une molécule est typiquement de l'ordre de  $10^6$  m/s alors que la "vitesse moyenne" des noyaux est typiquement de l'ordre de  $10^3$  m/s.

la fonction  $V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  définie sous (3.100). Ainsi, dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'évolution des noyaux est gouvernée par l'hamiltonien

$$H_{\text{molécule}}^{\text{noyaux}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \sum_{\mu=1}^M \frac{\mathbf{P}_{\mu}^2}{2M_{\mu}} + V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (3.102)$$

L'hypothèse adiabatique implique donc que les électrons ne perçoivent pas l'état de mouvement des noyaux, ils ne font que s'adapter instantanément à leur configuration géométrique. Cela revient aussi à supposer que le mouvement des noyaux ne crée pas d'excitations électroniques importantes. Nous pouvons alors en conclure que les circonstances les plus favorables à une approche fondée sur l'approximation adiabatique sont celles dans lesquelles les premiers niveaux d'énergie excités des électrons sont suffisamment distants du niveau fondamental pour que l'énergie vibrationnelle disponible des noyaux soit faible en regard des énergie de transitions de l'état fondamental vers les premiers états électroniques excités.

### Théorie classique des vibrations moléculaires. Approximation harmonique et modes vibratoires propres.

Il s'agit ici d'une ébauche de la théorie classique des vibrations moléculaires limitée à la présentation de quelques aspects essentiels. Une présentation plus complète ferait appel à des considérations relevant de la théorie des groupes.

Dans le cas général, les équations d'Hamilton dérivant de l'hamiltonien (3.102) forment un système d'équations différentielles du premier ordre par rapport au temps, couplées entre elles de manière non-linéaire. En revanche, si l'on se limite aux vibrations de faibles amplitudes, l'influence des termes linéaires devient prédominante et dans la mesure où les termes de couplage non-linéaires sont négligés, les équations d'évolution deviennent linéaires et peuvent être découplées en équations gouvernant l'évolution de modes vibratoires indépendants les uns des autres. Ce niveau d'approximation s'appelle l'**approximation harmonique** des vibrations moléculaires. Pour préciser notre propos, référons-nous à une configuration d'équilibre  $\mathbf{R}_{\mu}^{(0)}$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  de la molécule (immobile) et repérons les configurations autres  $\mathbf{R}_{\mu}$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  à l'aide des vecteurs de déplacements relatifs  $\mathbf{Q}_{\mu}$  définis par

la relation

$$\mathbf{R}_\mu = \mathbf{R}_\mu^{(0)} + \mathbf{Q}_\mu, \quad \mu = 1, \dots, M \quad (3.103)$$

L'approximation harmonique consiste à ne retenir dans le potentiel à M corps (3.100) exprimé en fonction des vecteurs de déplacements  $\mathbf{Q}_\mu$ , que les contributions au plus quadratiques. Autrement dit, le potentiel  $V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  est approché par l'expression quadratique

$$V_{\text{molécule}}^{\text{harmonique}}(\mathbf{Q}_1, \dots, \mathbf{Q}_M) = V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_M^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^M D_{i \ k}^{\mu \ \nu} Q_\mu^i Q_\nu^k \quad (3.104)$$

où nous avons posé

$$D_{i \ k}^{\mu \ \nu} \equiv \frac{\partial^2 V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_M^{(0)})}{\partial R_\mu^i \partial R_\nu^k} \quad (3.105)$$

L'absence de contributions linéaires en  $Q_\mu^i$  dans l'expression (3.104) résulte bien entendu des conditions d'équilibre (3.101). Enfin, le terme constant, qui n'est autre que l'énergie de la molécule au repos, ne joue aucun rôle dynamique et nous l'écartons de l'expression (3.104) dans la suite de la discussion.

Il est commode d'adopter les conventions d'écriture matricielle suivantes

$$P \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{P}_1 \\ \dots \\ \mathbf{P}_M \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} P_1^1 \\ P_1^2 \\ \dots \\ P_M^3 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad Q \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{Q}_1 \\ \dots \\ \mathbf{Q}_M \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} Q_1^1 \\ Q_1^2 \\ \dots \\ Q_M^3 \end{bmatrix} \quad (3.106)$$

L'état de mouvement de la molécule est ainsi donné par une matrice colonne  $P$  de  $3M$  éléments et sa configuration géométrique par une matrice colonne  $Q$  de  $3M$  éléments. Nous assimilerons parfois  $P$  et  $Q$  à des vecteurs de l'espace  $\mathbb{R}^{3M}$  muni du produit scalaire usuel.

Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'hamiltonien moléculaire classique peut alors s'écrire sous la forme

$$H_{\text{molécule}}^{\text{harmonique}}(P., Q.) = \frac{1}{2} (P^T \mathcal{M}^{-1} P + Q^T \mathcal{D} Q) \quad (3.107)$$

où  $\mathcal{M}$ , la **matrice de masse**, est diagonale

$$\mathcal{M}_{i k}^{\mu \nu} = M_{\mu} \delta^{\mu \nu} \delta_{i k} > 0 \quad (3.108)$$

et où  $\mathcal{D}$ , la **matrice dynamique**, dont les éléments sont les coefficients (3.105), est **symétrique** et **positive**. Dans l'expression (3.107) les symboles  $P^T$  et  $Q^T$  désignent les matrices lignes obtenues par transposition des matrices  $P$  et  $Q$  respectivement.

Les équations canoniques dérivant de l'hamiltonien (3.107) constituent un système d'équations différentielles pouvant matriciellement s'écrire

$$\dot{Q} = \mathcal{M}^{-1} P \quad \text{et} \quad \dot{P} = -\mathcal{D} Q \quad (3.109)$$

Pour mettre en évidence l'existence de modes vibratoires dynamiquement indépendants, appelés **modes propres** de la molécule, considérons la matrice symétrique et positive suivante

$$\mathcal{K} = (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathcal{D} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \quad (3.110)$$

Une telle matrice est diagonalisable et toutes ses valeurs propres sont positives ou nulles. Ses vecteurs propres  $X_{\alpha}$ ,  $\alpha = 1, \dots, 3M$

$$\mathcal{K} X_{\alpha} = \omega_{\alpha}^2 X_{\alpha} \quad (3.111)$$

sont orthonormalisables

$$X_{\alpha}^T X_{\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, 3M \quad (3.112)$$

Ils constituent une base orthonormée de l'espace  $\mathbb{R}^{3M}$  et par conséquent P et Q peuvent être exprimés sous forme de combinaisons linéaires

$$P = \sum_{\alpha=1}^{3M} p_{\alpha} \sqrt{\mathcal{M}} \chi_{\alpha} \quad \text{et} \quad Q = \sum_{\alpha=1}^{3M} q_{\alpha} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \chi_{\alpha} \quad (3.113)$$

puisque par ailleurs  $\sqrt{\mathcal{M}}$  est une matrice inversible. En fait, les relations qui précèdent définissent un changement de variables d'état

$$p_{\alpha} = \chi_{\alpha}^T (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} P \quad \text{et} \quad q_{\alpha} = \chi_{\alpha}^T \sqrt{\mathcal{M}} Q \quad (3.114)$$

constituant une **transformation canonique**. La transcription des équations canoniques (3.109) en termes des variables  $p_{\alpha}$  et  $q_{\alpha}$ ,  $\alpha = 1, \dots, 3M$  nous fournit les nouvelles équations canoniques

$$\dot{q}_{\alpha} = p_{\alpha} \quad \text{et} \quad \dot{p}_{\alpha} = -\omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, 3M \quad (3.115)$$

dérivant de l'hamiltonien

$$H_{\text{molécule}}^{\text{harmonique}}(p, q) = \sum_{\alpha=1}^{3M} \frac{p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2}{2} \quad (3.116)$$

L'interprétation physique de ces derniers résultats est immédiate. Les couples de variables canoniquement conjuguées  $(p_{\alpha}, q_{\alpha})$ ,  $\alpha = 1, \dots, 3M$  évoluent indépendamment les uns des autres et, dans la mesure où la valeur propre  $\omega_{\alpha}^2$  est non-nulle, leur comportement dynamique est celui d'un oscillateur harmonique de pulsation propre  $\omega_{\alpha}$ . Ainsi, à chaque valeur de l'indice  $\alpha$  telle que  $\omega_{\alpha} \neq 0$ , correspond un **mode vibratoire propre** de la molécule.

Cela dit, la matrice  $\mathcal{K}$  définie en (3.110) possède une valeur propre nulle dont la dégénérescence est généralement d'ordre 6 dès que  $M \geq 3$ . L'existence d'une valeur propre nulle s'explique aisément. En effet, les déplacements des noyaux constituant une translation ou une rotation de la molécule ne produisent pas de déformation de cette dernière. Notamment, partant de la géométrie d'équilibre, de tels déplacements ne font pas apparaître de

forces agissant sur les noyaux. Ces constatations sont également valables dans le cadre de l'approximation harmonique à condition de se limiter à des déplacements  $\delta Q$  infinitésimaux. Pour de tels déplacements

$$\delta Q = \begin{bmatrix} \delta \mathbf{a} + \delta \boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{R}_1^{(0)} \\ \dots \\ \delta \mathbf{a} + \delta \boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{R}_M^{(0)} \end{bmatrix}$$

où  $\delta \mathbf{a}$  caractérise une translation infinitésimale et  $\delta \boldsymbol{\omega}$  une rotation infinitésimale, on a l'égalité

$$\mathcal{D} \delta Q = 0, \quad \forall \delta \mathbf{a} \quad \text{et} \quad \forall \delta \boldsymbol{\omega}$$

traduisant l'absence de forces agissant sur les noyaux. Puisque  $\delta Q$  possède 6 degrés de liberté, l'égalité précédente implique pour  $\mathcal{D}$  l'existence d'une valeur propre nulle présentant une dégénérescence d'ordre 6 au moins. La matrice  $\mathcal{K}$  possède donc la même propriété puisque  $\sqrt{\mathcal{M}}$  est inversible.

Il est utile pour la suite de déterminer les variables  $p_\alpha$  et  $q_\alpha$  associées aux degrés de liberté pour lesquels  $\omega_\alpha = 0$ .

Considérons d'abord les degrés de liberté translationnels. Les vecteurs propres de  $\mathcal{K}$  de valeur propre nulle qui leur correspondent sont de la forme

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{M_{\text{mol}}}} \sqrt{\mathcal{M}} \begin{bmatrix} \mathbf{n} \\ \mathbf{n} \\ \dots \\ \mathbf{n} \end{bmatrix} \quad (3.117)$$

où  $\mathbf{n}$  est un vecteur unité caractérisant la direction de la translation et où  $M_{\text{mol}}$  désigne la "masse totale" de la molécule.

$$M_{\text{mol}} = \sum_{\mu} M_{\mu} \quad (3.118)$$

Présentement, vu (3.114) et vu que

$$\chi^T (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{M_{\text{mol}}}} \sum_{\mu=1}^M \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}_{\mu}$$

et

$$\chi^T \sqrt{\mathcal{M}} \mathbf{Q} = \frac{1}{\sqrt{M_{\text{mol}}}} \sum_{\mu=1}^M M_{\mu} \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q}_{\mu}$$

nous pouvons identifier les variables  $p_{\alpha}$  et  $q_{\alpha}$  avec les grandeurs

$$\frac{1}{\sqrt{M_{\text{mol}}}} \mathbf{P} \quad \text{et} \quad \sqrt{M_{\text{mol}}} \mathbf{Q} \quad (3.119)$$

où

$$\mathbf{P} = \sum_{\mu=1}^M \mathbf{P}_{\mu} \quad (3.120 \text{ i})$$

désigne la "quantité de mouvement totale" de la molécule et

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{M_{\text{mol}}} \sum_{\mu=1}^M M_{\mu} \mathbf{Q}_{\mu} \quad (3.120 \text{ ii})$$

le déplacement relatif de son "centre de gravité". A ces variables est associé le terme bien connu

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2 M_{\text{mol}}}$$

dans l'hamiltonien (3.116).

Examinons enfin les degrés de liberté rotationnels. Les vecteurs propres de  $\mathcal{K}$  de valeur propre nulle qui leurs correspondent sont de la forme



$$X = \frac{1}{\sqrt{I(\mathbf{n})}} \sqrt{\mathcal{M}} \begin{bmatrix} \mathbf{n} \wedge \mathbf{R}_1^{(0)} \\ \mathbf{n} \wedge \mathbf{R}_2^{(0)} \\ \dots \\ \mathbf{n} \wedge \mathbf{R}_N^{(0)} \end{bmatrix} \quad (3.121)$$

où  $\mathbf{n}$  un vecteur axial unité caractérisant l'axe de la rotation et où  $I(\mathbf{n})$  désigne le moment d'inertie de la molécule rigide par rapport à cet axe.

$$I(\mathbf{n}) = I^{ik} n_i n_k \quad (3.122)$$

avec

$$I^{ik} = \sum_{\mu=1}^M M_{\mu} (R_{\mu}^{(0)2} \delta^{ik} - R_{\mu}^{(0)i} R_{\mu}^{(0)k}) \quad (3.123)$$

Les relations (3.114) pour  $X_{\alpha} = X$  nous montrent que les variables  $p_{\alpha}$  et  $q_{\alpha}$  sont présentement identifiables aux grandeurs

$$\frac{L_k^{(0)}}{\sqrt{I^{kk}}} \quad \text{et} \quad \frac{M_k^{(0)}}{\sqrt{I^{kk}}} \quad (3.124)$$

où nous avons posé

$$L^{(0)} = \sum_{\mu=1}^M \mathbf{R}_{\mu}^{(0)} \wedge \mathbf{P}_{\mu} \quad \text{et} \quad M^{(0)} = \sum_{\mu=1}^M M_{\mu} \mathbf{R}_{\mu}^{(0)} \wedge \mathbf{Q}_{\mu} \quad (3.125)$$

A ces variables sont associés les termes

$$\sum_{k=1}^3 \frac{(L_k^{(0)})^2}{2 I^{kk}}$$

dans l'hamiltonien (3.116). Notamment en découle les équations canoniques

$$\dot{\mathbf{M}}^{(0)} = \mathbf{L}^{(0)} \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{L}}^{(0)} = 0$$

Ainsi, la grandeur  $\mathbf{L}^{(0)}$  est une constante de mouvement. Or, seule la valeur

$$\mathbf{L}^{(0)} = 0 \quad \text{avec} \quad \mathbf{M}^{(0)} = 0 \quad (3.126)$$

est compatible avec l'approximation harmonique telle que nous l'avons formulée. En effet, l'approximation harmonique formulée en terme de vecteurs de déplacement se référant à une configuration d'équilibre immobile brise nécessairement l'invariance par rotation; elle est donc incompatible avec une description dynamique correcte de la molécule en rotation.

En résumé, si l'on se limite à la description des mouvements vibratoires résultant de la superposition des  $3M - 6$ ,  $M \geq 3$  modes propres, l'évolution de la configuration géométrique de la molécule est donnée par l'expression

$$\mathbf{Q}(t) = \sum_{\{\alpha \mid \omega_\alpha \neq 0\}} a_\alpha \sin(\omega_\alpha t - \delta_\alpha) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \chi_\alpha \quad (3.127)$$

Dans cette dernière expression, les amplitudes  $a_\alpha$  et les phases  $\delta_\alpha$  sont fournies par les conditions initiales.

Remarques concernant l'influence des propriétés de symétrie de la molécule sur la structure des modes vibratoires.

La détermination des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice  $\mathcal{K}$  est le problème central de l'étude des vibrations moléculaires. On devine aisément que les considérations de symétrie vont jouer un rôle important dans le traitement de ce dernier problème. En fait, l'action naturelle du groupe de symétrie moléculaire  $G$  dans l'espace de configuration de la molécule commute avec la matrice de masse  $\mathcal{M}$  et commute avec la matrice dynamique  $\mathcal{D}$ ; elle commute donc avec la matrice  $\mathcal{K}$ . En d'autres termes, l'image d'un mode vibratoire de pulsation  $\omega_\alpha$  par n'importe quelle opération de symétrie du groupe  $G$  est également un mode vibratoire de même pulsation  $\omega_\alpha$ . Sauf dégénérescence accidentelle, il en résulte qu'à tous les modes associés à une même pulsation  $\omega_\alpha$  est associé un même type  $\lambda$  de

représentation irréductible de  $G$  et la dimension  $d_\lambda$  de la représentation irréductible correspondante coïncide avec la dégénérescence de la valeur propre  $\omega_\alpha^2$  de  $\mathcal{K}$ . L'appartenance d'un mode vibratoire de la molécule à un type  $\lambda$  de représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule caractérise le "degré de symétrie" de ce mode. Ce sont là des notions jouant un rôle important lorsqu'il s'agit d'étudier les processus d'interaction entre les modes vibratoires moléculaires et les photons. Voici un exemple. En règle générale et dans la mesure où l'on se limite à l'interaction dipolaire électrique, seuls les modes associés au type  $\lambda$  qui coïncide avec le type de la représentation (supposée irréductible) fournie par l'action du groupe  $G$  sur les vecteurs de l'espace  $\mathbb{R}^3$ , interagissent avec les photons. On dit alors que ces modes vibratoires sont Raman actifs.

#### Théorie classique des rotations moléculaires. Approximation des mouvements de rotation lents.

Pour ne pas alourdir inutilement les développements formels nous limiterons nos considérations aux situations dans lesquelles la molécule ne possède pas de mouvements de translation; l'adjonction de ces derniers mouvements en fin de développement est bien connue pour être triviale. Précisément, nous supposons que

$$\mathbf{P} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{\mu=1}^M M_\mu \mathbf{R}_\mu = 0 \quad (3.128)$$

autrement dit, que le "centre de gravité" de la molécule est immobile et situé à l'origine. Cela dit, toute configuration géométrique de la molécule pour laquelle le centre de gravité coïncide avec l'origine peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{R}_\mu = R(\psi, \theta, \varphi) \left( \mathbf{R}_\mu^{(0)} + \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \sum_\alpha q_\alpha \mathbf{x}_{\alpha\mu} \right) \quad (3.129)$$

si l'on convient de choisir les vecteurs  $\mathbf{R}_\mu^{(0)}$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  décrivant la configuration d'équilibre de référence de telle manière que son centre de gravité coïncide également avec l'origine.

$$\sum_{\mu=1}^N M_{\mu} \mathbf{R}_{\mu}^0 = 0 \quad (3.130)$$

De plus il est judicieux de choisir leur orientation de telle sorte que les axes de coordonnées coïncident avec des axes principaux d'inertie relativement au tenseur d'inertie (3.123). Autrement dit dès maintenant

$$\mathbf{I}^{ik} = \delta^{ik} I_k \quad \text{avec} \quad I_k = I(\mathbf{e}_k) \quad (3.131)$$

Dans l'expression (3.129),

$$\mathbf{R}(\psi, \theta, \varphi) \equiv \mathbf{R}(\psi \mathbf{e}_3) \mathbf{R}(\theta \mathbf{e}_1) \mathbf{R}(\varphi \mathbf{e}_3) \quad (3.132)$$

désigne une rotation d'angles d'Euler  $\psi, \theta$  et  $\varphi$ , la somme sur  $\alpha$  ne concerne que les modes vibratoires  $\omega_{\alpha} \neq 0$  et les vecteurs  $\mathbf{X}_{\alpha\mu}$  désignent les composantes des vecteurs propres  $\mathbf{X}_{\alpha}$  relatives au  $\mu$ -ième noyau.

$$\mathbf{X}_{\alpha} = \begin{bmatrix} X_{\alpha 1} \\ \dots \\ X_{\alpha M} \end{bmatrix}$$

En d'autres termes, l'expression (3.129) fournit une paramétrisation des configurations géométriques de la molécule en fonctions des 3 angles d'Euler  $\psi, \theta, \varphi$  et des  $3M-6$  paramètres  $q_{\alpha}$  associés aux modes vibratoires. La condition (3.128) est toujours satisfaite quelles que soient les valeurs de ces paramètres puisque, outre l'égalité (3.130) on a l'égalité

$$\sum_{\mu} \sqrt{M_{\mu}} X_{\alpha\mu} = 0, \quad \forall \alpha \text{ tel que } \omega_{\alpha} \neq 0 \quad (3.133)$$

puisque chaque vecteur propre  $\mathbf{X}_{\alpha}$  pour lequel  $\omega_{\alpha} \neq 0$  est orthogonal à tout vecteur de la forme (3.117).

Grâce à la paramétrisation introduite en (3.129) nous sommes en mesure d'exprimer l'énergie potentielle de la molécule en fonction des paramètres  $\psi, \theta, \varphi$  et  $q_{\alpha}$ . Or, l'invariance du potentiel  $V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  sous l'action des rotations fait que l'énergie potentielle de la molécule ne dépend

que des paramètres  $q_\alpha$  associés à des modes vibratoires. Et si dans l'expression de cette énergie potentielle on ne retient que les termes au plus quadratiques alors

$$\begin{aligned}
 V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) &\cong V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_M^{(0)}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{i, k} D_{i k}^{\mu \nu} \left( \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \sum_{\alpha} q_\alpha X_{\alpha \mu}^i \right) \left( \frac{1}{\sqrt{M_\nu}} \sum_{\beta} q_\beta X_{\beta \nu}^k \right) \\
 &= V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_M^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_\alpha^2 q_\alpha^2 \quad (3.134)
 \end{aligned}$$

L'approximation harmonique de l'énergie potentielle moléculaire ainsi réalisée est alors trivialement invariante par rotation. Quant au principe, la suite de la démarche est toute tracée. Il suffit d'exprimer l'énergie cinétique de la molécule en terme des variables  $\psi, \theta, \varphi, q_\alpha$  et  $\dot{\psi}, \dot{\theta}, \dot{\varphi}, \dot{q}_\alpha$  puis d'appliquer le formalisme lagrangien. L'énergie cinétique  $T$  s'écrit

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mu} M_{\mu} \dot{\mathbf{R}}_{\mu}^2 \quad (3.135)$$

avec

$$\dot{\mathbf{R}}_{\mu} = R(\psi, \theta, \varphi) \left( \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} \sum_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} X_{\alpha \mu} \right) \quad (3.136)$$

$$+ (\dot{\psi} \partial_{\psi} R(\psi, \theta, \varphi) + \dot{\theta} \partial_{\theta} R(\psi, \theta, \varphi) + \dot{\varphi} \partial_{\varphi} R(\psi, \theta, \varphi)) \left( \mathbf{R}_{\mu}^{(0)} + \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}}} \sum_{\alpha} q_{\alpha} X_{\alpha \mu} \right)$$

Or, au premier ordre en  $\delta t$ ,

$$\begin{aligned}
 &R(\psi, \theta, \varphi)^{-1} (\dot{\psi} \partial_{\psi} R(\psi, \theta, \varphi) + \dot{\theta} \partial_{\theta} R(\psi, \theta, \varphi) + \dot{\varphi} \partial_{\varphi} R(\psi, \theta, \varphi)) \delta t \\
 &= R(\psi, \theta, \varphi)^{-1} R(\psi + \dot{\psi} \delta t, \theta + \dot{\theta} \delta t, \varphi + \dot{\varphi} \delta t) = R(\boldsymbol{\Omega} \delta t) \quad (3.137)
 \end{aligned}$$

n'est autre qu'une rotation infinitésimale de vecteur de rotation  $\boldsymbol{\Omega} \delta t$ . Le vecteur  $\boldsymbol{\Omega}$  s'interprète donc comme le vecteur de vitesse de rotation instantanée de la molécule, rapporté au référentiel de la molécule. Le vecteur

$\Omega$  est donné par l'expression

$$\Omega = \dot{\psi} \mathbf{n}_\psi + \dot{\theta} \mathbf{n}_\theta + \dot{\phi} \mathbf{n}_\phi \quad (3.138)$$

dans laquelle

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_\psi &= (\sin \theta \sin \varphi, \sin \theta \cos \varphi, \cos \theta) \\ \mathbf{n}_\theta &= (\cos \varphi, -\sin \varphi, 0) \\ \mathbf{n}_\varphi &= (0, 0, 1) \end{aligned} \quad (3.139)$$

Ainsi, nous pouvons écrire

$$\dot{\mathbf{R}}_\mu = R(\psi, \theta, \varphi) \left( \Omega \wedge \mathbf{R}_\mu^{(0)} + \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \sum_\alpha (\dot{q}_\alpha \mathbf{X}_{\alpha\mu} + q_\alpha \Omega \wedge \mathbf{X}_{\alpha\mu}) \right) \quad (3.140)$$

La mise en oeuvre du formalisme lagrangien, basée sur (3.134) et (3.135) via (3.138 à 140), nous conduirait à un lagrangien et à des équations d'Euler-Lagrange traduisant l'existence d'un couplage dynamique entre les degrés de liberté vibrationnels  $q_\alpha$  et les degrés de liberté rotationnels  $\psi, \theta, \varphi$ . Mécaniquement parlant, un tel couplage se comprend aisément. Le mouvement de rotation produit des forces centripètes et des forces de Coriolis influençant les modes vibratoires. Inversement, les déformations de la molécule dues aux vibrations modifient les moments d'inertie et par conséquent affectent le mouvement de rotation. Bien entendu, l'évocation des effets précédents présente un caractère redondant puisque certains d'entre eux sont traduits par un même terme de couplage. Cela dit, en règle générale, dans la région des températures pour lesquelles la structure de la molécule est préservée, la vitesse de rotation est très inférieure aux fréquences propres de vibration. Plus précisément et idéalement

$$|\Omega| \ll \omega_\alpha, \quad \forall \alpha. \quad (3.141)$$

Dans ces conditions, il est consistant de négliger le terme en  $q_\alpha \Omega \wedge \mathbf{X}_{\alpha\mu}$  vis-à-vis du terme en  $\dot{q}_\alpha \mathbf{X}_{\alpha\mu}$  dans (3.140). **L'approximation des mouvements de rotation lents** qui en découle revient donc à poser

$$\dot{\mathbf{R}}_{\mu} \equiv \mathbf{R}(\psi, \theta, \varphi) \left( \boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{R}_{\mu}^{(0)} + \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}}} \sum_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha\mu} \right) \quad (3.142)$$

Par conséquent l'énergie cinétique a pour expression

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^M M_{\mu} \dot{\mathbf{R}}_{\mu}^2 \equiv \frac{1}{2} \left( \sum_{\alpha} \dot{q}_{\alpha}^2 + \sum_{i=1}^3 I_i (\Omega_i)^2 \right) \quad (3.143)$$

compte tenu des relations (3.112) et compte tenu de l'égalité

$$\sum_{\mu=1}^M M_{\mu} \frac{\mathbf{X}_{\alpha\mu}}{\sqrt{M_{\mu}}} \cdot (\boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{R}_{\mu}^{(0)}) = \boldsymbol{\Omega} \cdot \left( \sum_{\mu=1}^M \sqrt{M_{\mu}} \mathbf{R}_{\mu}^{(0)} \wedge \mathbf{X}_{\alpha\mu} \right) = 0, \quad \forall \alpha$$

résultant de l'orthogonalité des vecteurs propres  $\mathbf{X}_{\alpha}$  avec les vecteurs de la forme (3.121).

Le lagrangien gouvernant l'évolution du système dans le cadre de l'approximation harmonique (3.134) et de l'approximation des mouvements de rotation lents (3.142) est donc de la forme

$$L(\psi, \theta, \varphi, q_{\alpha}, \dot{\psi}, \dot{\theta}, \dot{\varphi}, \dot{q}_{\alpha}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\dot{q}_{\alpha}^2 - \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2) + \frac{1}{2} \sum_i I_i \Omega_i (\psi, \theta, \varphi, \dot{\psi}, \dot{\theta}, \dot{\varphi})^2 \quad (3.144)$$

Il est alors apparent que les évolutions des degrés de liberté de vibration  $q_{\alpha}$  et des degrés de liberté de rotation  $\psi, \theta, \varphi$  sont découplées.

Les équations gouvernant l'évolution des amplitudes  $q_{\alpha}$  s'écrivent donc

$$\ddot{q}_{\alpha} + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha} = 0, \quad \forall \alpha \quad (3.145)$$

Quant aux équations gouvernant l'évolution des angles  $\psi, \theta$  et  $\varphi$  elles sont strictement l'analogie des équations d'évolution d'un corps solide indéformable tournant autour de son centre de gravité, et dont l'orientation des axes principaux d'inertie est déterminée à l'aide des angles d'Euler. Il s'agit là d'un problème de mécanique bien connu et abondamment discuté dans les

traités consacrés à la mécanique classique. Il est hors de notre propos d'entrer dans une discussion détaillée le concernant. Nous nous contenterons d'établir quelques résultats importants pour la suite, notamment les équations d'évolution de

$$\mathbf{L} \equiv \sum_{\mu=1}^M M_{\mu} \mathbf{R}_{\mu}^{(0)} \wedge (\boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{R}_{\mu}^{(0)}) \quad (3.146)$$

autrement dit des grandeurs

$$L_i = I_i \Omega_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.147)$$

dans lesquelles on reconnaît les composantes du moment cinétique de la molécule rigide décomposé selon les axes principaux d'inertie de cette dernière.

Dans ce but, commençons par remarquer que ce moment cinétique  $\mathbf{L}$  est relié aux variables  $L_{\psi}$ ,  $L_{\theta}$  et  $L_{\phi}$  canoniquement conjuguées aux angles d'Euler  $\psi$ ,  $\theta$  et  $\phi$  respectivement, par les relations

$$\begin{aligned} L_{\psi} &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}} = \sum_i I_i \Omega_i \frac{\partial \Omega_i}{\partial \dot{\psi}} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}_{\psi} \\ L_{\theta} &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}_{\theta} \quad \text{et} \quad L_{\phi} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}_{\phi} \end{aligned} \quad (3.148)$$

découlant de (3.143) et (3.138), compte tenu de la définition (3.147). En conséquence

$$\mathbf{L} = \frac{L_{\psi} - \cos \theta L_{\phi}}{(\sin \theta)^2} \mathbf{n}_{\psi} + L_{\theta} \mathbf{n}_{\theta} + \frac{L_{\phi} - \cos \theta L_{\psi}}{(\sin \theta)^2} \mathbf{n}_{\phi} \quad (3.149)$$

puisque

$$\mathbf{n}_{\psi} \cdot \mathbf{n}_{\theta} = 0 \quad \mathbf{n}_{\psi} \cdot \mathbf{n}_{\phi} = \cos \theta \quad \text{et} \quad \mathbf{n}_{\theta} \cdot \mathbf{n}_{\phi} = 0$$



Pour déterminer les équations gouvernant l'évolution des composantes  $L_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , il est judicieux d'observer que de telles équations posséderont nécessairement une forme indépendante de l'orientation de la molécule. Il est donc opportun de se donner une orientation instantanée de la molécule pour laquelle les développements formels sont particulièrement allégés. L'orientation  $\psi = 0$ ,  $\theta = \pi/2$  et  $\phi = 0$  présente cet avantage. Pour ces dernières valeurs des angles d'Euler, il suit de (3.138) et (3.139) que

$$\mathbf{\Omega} = (\dot{\theta}, \dot{\psi}, \dot{\phi}) \quad (3.150)$$

et

$$\begin{aligned} \partial_{\psi} \mathbf{\Omega} &= (0, 0, 0) \\ \partial_{\theta} \mathbf{\Omega} &= (0, 0, -\dot{\psi}) \\ \partial_{\phi} \mathbf{\Omega} &= (\dot{\psi}, -\dot{\theta}, 0) \end{aligned} \quad (3.151)$$

Compte tenu de ces derniers résultats, les égalités (3.148) entraînent les relations

$$L_{\psi} = I_2 \dot{\psi} = L_2, \quad L_{\theta} = I_1 \dot{\theta} = L_1, \quad L_{\phi} = I_3 \dot{\phi} = L_3 \quad (3.152)$$

et les équations d'Euler-Lagrange impliquent les égalités suivantes

$$\begin{aligned} \dot{L}_{\psi} &= \frac{\partial T}{\partial \psi} = \sum_{i=1}^3 I_i \Omega_i \partial_{\psi} \Omega_i = 0 \\ \dot{L}_{\theta} &= \frac{\partial T}{\partial \theta} = \sum_{i=1}^3 I_i \Omega_i \partial_{\theta} \Omega_i = -I_3 \dot{\phi} \dot{\psi} \\ \dot{L}_{\phi} &= \frac{\partial T}{\partial \phi} = \sum_{i=1}^3 I_i \Omega_i \partial_{\phi} \Omega_i = (I_1 - I_2) \dot{\psi} \dot{\theta} \end{aligned} \quad (3.153)$$

Or, en vertu de la relation (3.149)

$$\dot{L}_1 = \dot{L}_{\theta} + \dot{\phi} L_{\psi}, \quad \dot{L}_2 = \dot{L}_{\psi} + \dot{\theta} L_{\phi} - \dot{\phi} L_{\theta}, \quad \dot{L}_3 = \dot{L}_{\phi} \quad (3.154)$$

Partant de ces dernières relations, il suffit maintenant d'y remplacer  $\dot{L}_\psi$ ,  $\dot{L}_\theta$  et  $\dot{L}_\varphi$  par les expressions fournies par les membres de droite des égalités (3.153). Ensuite, compte tenu des égalités (3.152), il vient finalement les équations

$$\begin{aligned}\dot{L}_1 &= \frac{I_2 - I_3}{I_2 I_3} L_2 L_3 \\ \dot{L}_2 &= \frac{I_3 - I_1}{I_3 I_1} L_3 L_1 \\ \dot{L}_3 &= \frac{I_1 - I_2}{I_1 I_2} L_1 L_2\end{aligned}\tag{3.155}$$

Ce sont là les équations d'évolution cherchées; elles sont appelées les **équations d'Euler**. Leur interprétation physique devient évidente si l'on remarque qu'elles sont équivalentes à l'équation

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} + \boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{L} = 0\tag{3.156}$$

via les relations (3.147). En effet, l'équation précédente n'est autre que l'expression de la conservation du moment cinétique rapportée au référentiel de la molécule. Rappelons enfin que l'énergie cinétique de rotation

$$T_{\text{rot}} = \sum_{i=1}^3 \frac{(L_i)^2}{2 I_i}\tag{3.157}$$

est également une constante du mouvement.

### 3.8 Théorie quantique des vibrations et des rotations moléculaires dans le cadre de l'approximation adiabatique harmonique

La formulation quantique de la dynamique moléculaire fondée sur l'approximation adiabatique découle immédiatement de la mise en application du principe de correspondance. Notons  $\mathcal{H}_{\text{noyaux}}$  l'espace de Hilbert décrivant les  $M$  noyaux de la molécule, noyaux supposés sans spin. Les observables de position et de quantité de mouvement du  $\mu$ -ième noyau sont respectivement caractérisées par les opérateurs autoadjoints  $\mathbf{R}_\mu \equiv (R_\mu^1, R_\mu^2, R_\mu^3)$  et  $\mathbf{P}_\mu = (P_\mu^1, P_\mu^2, P_\mu^3)$  satisfaisant les relations de commutation bien connues

$$[P_\mu^i, R_\nu^k] = -i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta^{ik} \mathbb{1} \quad (3.158)$$

les autres relations de commutation des opérateurs  $P_\mu^i$  entre eux et des opérateurs  $R_\nu^k$  entre eux étant triviales. Enfin, il n'existe pas d'autres observables indépendantes de celles qui viennent d'être évoquées.

Quant à la dynamique, elle est fournie par l'hamiltonien

$$H_{\text{molécule}}^{\text{noyaux}} = \sum_{\mu=1}^M \frac{\mathbf{P}_\mu^2}{2M_\mu} + V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (3.159)$$

dans lequel on reconnaît le correspondant quantique de l'hamiltonien (3.102).

Partant du cadre général venant d'être tracé, la conduite d'une discussion similaire à celle du paragraphe précédent ayant pour objectif la mise en évidence du comportement vibratoire et rotationnel de la molécule, s'avère plus délicate que dans le cas classique. Cela tient en partie au fait qu'en mécanique quantique, la notion de référentiel "attaché" à un système mécanique n'est pas définie. C'est aussi là la raison pour laquelle notre discussion, d'abord située dans le cadre général, procédera par le biais d'approximations moins drastiquement formulées que dans le contexte classique.

Les opérateurs  $\mathbf{R}$ ,  $U_k^i$  et  $q_\alpha$

Supposons pour un instant que l'état de la molécule est décrit par une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  des  $3M$  variables de position  $R_\mu^i$ ,  $i = 1, 2, 3$  et  $\mu = 1, \dots, M$ . Considérons alors le changement de variables défini par la relation classique de la forme (3.129)

$$\mathbf{R}_\mu = \mathbf{R} + \mathbf{R}(\omega) \left( \mathbf{R}_\mu^0 + \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \sum_\alpha q_\alpha \mathbf{X}_{\alpha\mu} \right), \quad \forall \mu \quad (3.160)$$

où, maintenant la rotation  $\mathbf{R}(\omega)$  dépend du vecteur de rotation  $\omega$  au lieu des angles d'Euler. Rappelons que cette dernière relation est inversible dans le cas général, c'est-à-dire lorsque  $M \geq 3$  et lorsque la géométrie d'équilibre  $\mathbf{R}_\mu^0$ ,  $\mu = 1, \dots, M$  n'est pas linéaire. On peut alors décrire l'état à l'aide d'une fonction d'onde  $\tilde{\psi}(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q})$  dépendant des nouvelles variables  $R^i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ,  $\omega_k$ ,  $k = 1, 2, 3$  et  $q_\alpha$ ,  $\alpha = 1, \dots, 3M-6$ . Il est alors utile d'introduire les opérateurs  $\mathbf{R}$ ,  $U_k^i$ ,  $q_\alpha$  définis comme suit

$$\begin{aligned} (\mathbf{R} \tilde{\psi})(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q}) &= \mathbf{R} \tilde{\psi}(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q}) \\ (U_k^i \tilde{\psi})(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q}) &= R(\omega)^i_k \tilde{\psi}(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q}) \\ (q_\alpha \tilde{\psi})(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q}) &= q_\alpha \tilde{\psi}(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q}), \quad \forall \tilde{\psi} \end{aligned} \quad (3.161)$$

Dans la définition des opérateurs  $U_k^i$  les symboles  $R(\omega)^i_k$  désignent l'élément de matrice de la  $i$ -ième ligne et de la  $k$ -ième colonne de la matrice de rotation  $3 \times 3$  usuelle. Tous ces opérateurs sont autoadjoints et ils commutent entre eux.

De la relation (3.160) découle directement les égalités opératorielle suivantes

$$\mathbf{R}_\mu^i = R^i + U_k^i \left( R_\mu^{0k} + \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \sum_\alpha q_\alpha \mathbf{X}_{\alpha\mu}^k \right) \quad (3.162)$$

qui, compte tenu des égalités (3.130 et 133), impliquent immédiatement la relation

$$\mathbf{R} = \sum_{\mu} \frac{M_{\mu}}{M_{\text{mol}}} \mathbf{R}_{\mu} \quad (3.163)$$

Il est donc manifeste que les opérateurs  $\mathbf{R}$  caractérisent l'observable de la position du centre de gravité de la molécule. Les opérateurs  $q_{\alpha}$  sont les correspondants quantiques des amplitudes des modes vibratoires. Notamment, l'énergie potentielle de la molécule s'exprime en termes des opérateurs  $q_{\alpha}$  uniquement. Dans le cadre de l'approximation harmonique cette expression devient

$$V_{\text{molécule}}^{\text{harmonique}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\mu}) = V_{\text{molécule}}(\mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_M^0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2 \quad (3.164)$$

Elle est donc trivialement invariante par translation et par rotation, comme il se doit.

Quant aux opérateurs  $U_k^i$  ils sont appelés à ne jouer qu'un rôle d'intermédiaires de calcul et leur interprétation physique (qui n'est pas immédiate) revêt peu d'intérêt dans le présent contexte. En revanche, ces derniers opérateurs satisfont l'égalité

$$\sum_i U_j^i U_k^i = \delta_{jk} \mathbb{1}, \quad \forall j \text{ et } k \quad (3.165)$$

conséquence directe des propriétés des matrices de rotation  $\mathbf{R}(\boldsymbol{\omega})$

$$\sum_i \mathbf{R}(\boldsymbol{\omega})^i_j \mathbf{R}(\boldsymbol{\omega})^i_k = \delta_{jk}, \quad \forall \boldsymbol{\omega}.$$

Le moment cinétique. Les opérateurs  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{L}$  et  $p_{\alpha}$ .

Si  $\mathbf{J}$  désignent les opérateurs caractérisant le moment cinétique total de la molécule relativement à son centre de gravité, alors l'opérateur unitaire

$$\exp(-i \boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{J}/\hbar), \quad \boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}^3$$

agissant dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{noyaux}}$  décrit l'action d'une rotation de vecteur  $\boldsymbol{\theta}$  autour du centre de gravité sur les états de la molécule.

En terme d'action sur les fonctions d'onde  $\psi ( \mathbf{R}_1 , \dots , \mathbf{R}_M )$

$$\left( \exp ( - i \boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{J} / \hbar ) \psi \right) ( \mathbf{R}_1 , \dots , \mathbf{R}_M ) \equiv \\ \psi ( \mathbf{R} + \mathbf{R} ( \boldsymbol{\theta} )^{-1} ( \mathbf{R}_1 - \mathbf{R} ) , \dots , \mathbf{R} + \mathbf{R} ( \boldsymbol{\theta} )^{-1} ( \mathbf{R}_M - \mathbf{R} ) )$$

Ainsi, par suite du changement de variables (3.160), l'action sur les fonctions d'onde  $\tilde{\psi} ( \mathbf{R}, \boldsymbol{\omega}, q. )$  s'écrit

$$\left( \exp ( - i \boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{J} / \hbar ) \tilde{\psi} \right) ( \mathbf{R}, \boldsymbol{\omega}, q. ) \equiv \tilde{\psi} ( \mathbf{R}, \boldsymbol{\Omega} ( \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\theta} ), q. ) \quad (3.166)$$

où  $\boldsymbol{\Omega} ( \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\theta} )$  est le vecteur de rotation de la rotation résultant de la composition

$$\mathbf{R} ( \boldsymbol{\theta} )^{-1} \mathbf{R} ( \boldsymbol{\omega} ) = \mathbf{R} ( \boldsymbol{\Omega} ( \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\theta} ) ) \quad (3.167)$$

des rotations  $\mathbf{R} ( \boldsymbol{\omega} )$  et  $\mathbf{R} ( - \boldsymbol{\theta} )$ . De ce dernier résultat nous pouvons déduire l'action des opérateurs du moment cinétique  $\mathbf{J}$  sur les fonctions d'onde  $\tilde{\psi} ( \mathbf{R}, \boldsymbol{\omega}, q. )$ . Il suffit de dériver les identités (3.166) relativement aux composantes  $\theta^k$  de  $\boldsymbol{\theta}$  en  $\boldsymbol{\theta} = 0$ . Procédant ainsi il vient

$$(\mathbf{J} \tilde{\psi}) ( \mathbf{R}, \boldsymbol{\omega}, q. ) \equiv i \hbar \sum_{j=1}^3 \lambda_j ( \boldsymbol{\omega} ) \frac{\partial \tilde{\psi} ( \mathbf{R}, \boldsymbol{\omega}, q. )}{\partial \omega^j} \quad (3.168)$$

où nous avons posé

$$\lambda_j ( \boldsymbol{\omega} ) \equiv \left. \frac{\partial \Omega^j ( \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\theta} )}{\partial \theta^j} \right|_{\boldsymbol{\theta}=0} \quad (3.169)$$

Il est important pour la suite de déterminer les relations de commutation des opérateurs  $J^i$  et  $U^j_k$ . Ces relations sont

$$[ J^i, U^j_k ] = i \hbar \sum_{\ell=1}^3 \varepsilon^{ij\ell} U^\ell_k \quad (3.170)$$

où  $\varepsilon^{ijk}$  désigne le tenseur totalement antisymétrique de rang 3. En effet, vu l'action (3.168) des opérateurs du moment cinétique, ces dernières

relations résultent de l'égalité

$$\begin{aligned} \sum_{\ell=1}^3 \lambda_{\ell}^i(\boldsymbol{\omega}) \frac{\partial R(\boldsymbol{\omega})^j_k}{\partial \omega^{\ell}} &= \left. \frac{\partial R(\boldsymbol{\Omega}(\boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\theta}))^j_k}{\partial \theta^i} \right|_{\boldsymbol{\theta}=0} = \\ &= \sum_{\ell=1}^3 \left. \frac{\partial R(-\boldsymbol{\theta})^j_{\ell}}{\partial \theta^i} \right|_{\boldsymbol{\theta}=0} R(\boldsymbol{\omega})^{\ell}_k = \sum_{\ell=1}^3 \varepsilon^{ij\ell} R(\boldsymbol{\omega})^{\ell}_k \end{aligned} \quad (3.171)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'introduire des opérateurs  $L$  caractérisant des observables qui, nous le constaterons, sont les correspondants quantiques des composantes du moment cinétique classique rapporté au "référentiel" de la molécule introduit au paragraphe précédent. Par définition, nous posons

$$L^i = \sum_{k=1}^3 U^k_i J^k \quad (3.172)$$

Ainsi, compte tenu des relations (3.165),

$$J^k = \sum_{i=1}^3 U^k_i L^i \quad (3.173)$$

Vu les relations de commutation (3.170) pour  $i = j$ , il est manifeste que les opérateurs  $L$  sont autoadjoints. Montrons qu'en outre ils satisfont les relations de commutation

$$L \wedge L = -i \hbar L \quad (3.174)$$

En effet, il suit de la définition (3.172), des relations de commutation (3.170) et des relations de commutation du moment cinétique

$$J \wedge J = i \hbar J \quad (3.175)$$

que

$$\begin{aligned}
[L^i, U^j] &= \sum_{\ell, m=1}^3 [U^\ell_i J^\ell, U^m_j J^m] \\
&= \sum_{\ell, m=1}^3 \left\{ U^\ell_i [J^\ell, U^m_j] J^m - U^m_j [J^m, U^\ell_i] J^\ell + U^\ell_i U^m_j [J^\ell, J^m] \right\} \\
&= i\hbar \sum_{\ell, m, n=1}^3 \left\{ U^\ell_i \varepsilon^{\ell mn} U^n_j J^m - U^m_j \varepsilon^{m\ell n} U^n_i J^\ell + U^\ell_i U^m_j \varepsilon^{\ell mn} J^n \right\} \\
&= -i\hbar \sum_{\ell, m, n=1}^3 \varepsilon^{\ell mn} U^\ell_i U^m_j J^n = -i\hbar \sum_{k, \ell, m, n=1}^3 \varepsilon^{\ell mn} U^\ell_i U^m_j U^n_k L^k \\
&= -i\hbar \sum_k \varepsilon^{ijk} L^k
\end{aligned}$$

puisque  $\forall \omega$  on a l'égalité

$$\sum_{\ell, m, n} \varepsilon^{\ell mn} R(\omega)^\ell_i R(\omega)^m_j R(\omega)^n_k = \varepsilon^{ijk} \quad (3.176)$$

Introduisons encore les opérateurs  $P$  et  $p_\alpha$  définis comme suit

$$(P \tilde{\psi})(R, \omega, q.) = -i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(R, \omega, q.)}{\partial R}$$

et (3.177)

$$(p_\alpha \tilde{\psi})(R, \omega, q.) = -i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(R, \omega, q.)}{\partial q_\alpha}$$

Ces derniers opérateurs sont autoadjoints. Finalement, les relations de commutation des opérateurs  $R, U^i_k, q_\alpha, P, L$  et  $p_\alpha$  sont manifestement toutes triviales à l'exception des relations de commutation (3.174) et des relations de commutation suivantes découlant directement des définitions



$$\begin{aligned}
 [P^i, R^k] &= -i\hbar \delta^{ik} \mathbb{1} \\
 [L^i, U^j_k] &= +i\hbar \sum_{\ell=1}^3 \varepsilon^{i\ell k} U^j_\ell
 \end{aligned} \tag{3.178}$$

$$[p_{\alpha'}, q_\beta] = -i\hbar \delta_{\alpha\beta} \mathbb{1}$$

Il est maintenant nécessaire de déterminer l'expression des opérateurs  $P_\mu$  en termes des opérateurs  $P^i, L^i, p_{\alpha'}$  etc ...

Relations entre les opérateurs  $P_\mu$  et les opérateurs  $P, L$  et  $p_{\alpha'}$ .

Considérons de nouveau la relation (3.167) mais en supposant maintenant que  $\theta$  est une fonction de  $\omega$  et  $\Omega$ . Autrement dit

$$R(\theta(\omega, \Omega))^{-1} R(\omega) = R(\Omega) \tag{3.179}$$

Ensuite, faisons agir les deux membres de cette égalité sur un vecteur  $x$  quelconque et dérivons relativement à la composante  $\Omega^j$  de  $\Omega$  en  $\Omega = \omega$ . Il vient

$$-\left. \frac{\partial \theta(\omega, \Omega)}{\partial \Omega^j} \right|_{\Omega = \omega} \wedge R(\omega) x = \frac{\partial R(\omega)}{\partial \omega^j} x, \quad \forall \omega$$

Posons alors

$$n_j(\omega) = R(\omega)^{-1} \left. \frac{\partial \theta(\omega, \Omega)}{\partial \Omega^j} \right|_{\Omega = \omega} \tag{3.180}$$

de telle manière que

$$\frac{\partial R(\omega)}{\partial \omega^j} x = -R(\omega) (n_j(\omega) \wedge x), \quad \forall x \text{ et } \omega \tag{3.181}$$

Il est utile pour la suite de mentionner la relation suivante

$$\lambda_j(\omega) \cdot R(\omega) n_k(\omega) = \delta_{jk}, \quad \forall \omega \tag{3.182}$$

Elle est une conséquence directe du fait que

$$\left. \frac{\partial \Omega^j(\omega, \theta)}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} \cdot \left. \frac{\partial \theta(\omega, \Omega)}{\partial \Omega^k} \right|_{\Omega=\omega} = \delta_{jk}, \quad \forall \omega$$

Compte tenu des définitions (3.168) et (3.172), les considérations précédentes nous conduisent à l'expression

$$\mathbf{n}_j(\omega) \cdot \mathbf{L} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \omega^j} \quad (3.183)$$

Ce dernier résultat étant acquis déterminons les gradients

$$\frac{\partial R^k(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q})}{\partial R_\mu} , \quad \sum_{j=1}^3 \mathbf{n}_j^k(\omega) \frac{\partial \omega^j(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q})}{\partial R_\mu} \equiv \mathbf{G}_\mu^k(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q})$$

et

$$\frac{\partial q_\alpha(\mathbf{R}, \omega, \mathbf{q})}{\partial R_\mu}$$

puisque, manifestement

$$\mathbf{P}_\mu = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial R^k}{\partial R_\mu} \mathbf{P}^k - \sum_{k=1}^3 \mathbf{G}_\mu^k \mathbf{L}^k + \sum_{\alpha} \frac{\partial q_\alpha}{\partial R_\mu} \mathbf{P}_\alpha \quad (3.184)$$

Dans ce but, dérivons les relations (3.160) relativement à  $R_\mu^i$  après y avoir remplacé  $\mu$  par  $\nu$ . Compte tenu de (3.181) nous obtenons les relations

$$\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial R_\mu^i} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \omega^j}{\partial R_\mu^i} \mathbf{R}(\omega) \left[ \mathbf{n}_j(\omega) \wedge \left( \mathbf{R}_\nu^0 + \frac{1}{\sqrt{M_\nu}} \sum_{\alpha} q_\alpha \mathbf{X}_{\alpha\nu} \right) \right]$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{M_\nu}} \sum_{\alpha} \frac{\partial q_\alpha}{\partial R_\mu^i} \mathbf{R}(\omega) \mathbf{X}_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu} \mathbf{e}_i \quad (3.185)$$

Si, après multiplication par  $M_\nu$ , on somme ces dernières égalités relativement à  $\nu$ , alors, grâce aux égalités (3.130) et (3.133), on aboutit à l'égalité

$$\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial R_{\mu}^i} = \frac{M_{\mu}}{M_{\text{mol}}} \mathbf{e}_i \quad (3.186)$$

Finalement, compte tenu des considérations précédentes, nous pouvons écrire les relations suivantes équivalentes aux relations (3.185) à savoir

$$\begin{aligned} & - \sum_k (\mathbf{G}_{\mu}^k)^i \left[ \mathbf{e}_k \wedge \left( \mathbf{R}_v^0 + \frac{1}{\sqrt{M_v}} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha v} \right) \right] \\ & + \frac{1}{\sqrt{M_v}} \sum_{\alpha} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial R_{\mu}^i} \mathbf{X}_{\alpha v} = \left( \delta_{\mu v} - \frac{M_{\mu}}{M_{\text{mol}}} \right) \mathbf{R}(\omega)^{-1} \mathbf{e}_i \end{aligned} \quad (3.187)$$

Pour déterminer  $\mathbf{G}_{\mu}^k$  multiplions scalairement les deux membres de l'égalité (3.187) par le vecteur

$$M_v (\mathbf{e}_{\ell} \wedge \mathbf{R}_v^0)$$

et sommons par rapport à  $v$ . En vertu de l'orthogonalité des vecteurs  $\mathbf{X}_{\alpha}$  avec les vecteurs de la forme (3.121) et en vertu de l'orthogonalité de ces derniers vecteurs avec les vecteurs de la forme (3.117) il vient

$$- \sum_{k=1}^3 (\mathbf{G}_{\mu}^k)^i A^{\ell k} (q.) = M_{\mu} (\mathbf{e}_{\ell} \wedge \mathbf{R}_v^0) \cdot \mathbf{R}(\omega)^{-1} \mathbf{e}_i$$

où nous avons posé

$$\begin{aligned} A^{\ell k} (q.) & \equiv \sum_v M_v (\mathbf{e}_{\ell} \wedge \mathbf{R}_v^0) \cdot \left( \mathbf{e}_k \wedge \left( \mathbf{R}_v^0 + \frac{1}{\sqrt{M_v}} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha v} \right) \right) \\ & \equiv I_{\ell} \delta^{\ell k} + \sum_{\alpha} q_{\alpha} I_{\alpha}^{\ell k} \end{aligned} \quad (3.188)$$

avec

$$I_{\alpha}^{\ell k} = \sum_v \sqrt{M_v} (\mathbf{e}_{\ell} \wedge \mathbf{R}_v^0) \cdot (\mathbf{e}_k \wedge \mathbf{X}_{\alpha v}) \quad (3.189)$$

En conséquence

$$\mathbf{G}_\mu^k = - M_\mu \mathbf{R}(\omega) \left( \sum_{\ell=1}^3 (A^{-1})^{k\ell} \mathbf{e}_\ell \wedge \mathbf{R}_\mu^0 \right) \quad (3.190)$$

Multiplions maintenant scalairement les deux membres de l'égalité (3.187) par le vecteur

$$\sqrt{M_\nu} \mathbf{X}_{\beta\nu}$$

et sommons relativement à  $\nu$ . Compte tenu des relations d'orthogonalité (3.112) il vient

$$- \sum_{k=1}^3 (\mathbf{G}_\mu^k)^i B_\beta^k(q) + \frac{\partial q_\beta}{\partial R_\mu^i} = \sqrt{M_\mu} \mathbf{X}_{\beta\mu} \cdot (\mathbf{R}(\omega)^{-1} \mathbf{e}_i)$$

où nous avons posé

$$B_\beta^k(q) = \sum_\alpha q_\alpha L_{\alpha\beta}^k \quad (3.191)$$

avec

$$L_{\alpha\beta}^k = \mathbf{e}_k \cdot \sum_\nu (\mathbf{X}_{\alpha\nu} \wedge \mathbf{X}_{\beta\nu}) \quad (3.192)$$

En conséquence

$$\frac{\partial q_\beta}{\partial R_\mu} = \mathbf{R}(\omega) \left\{ \sqrt{M_\mu} \mathbf{X}_{\beta\mu} - M_\mu \sum_{k,\ell=1}^3 B_\beta^k (A^{-1})^{k\ell} \mathbf{e}_\ell \wedge \mathbf{R}_\mu^0 \right\} \quad (3.193)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'exprimer les opérateurs  $\mathbf{P}_\mu$  en fonction des opérateurs  $U_k^i$ ,  $q_\alpha$ ,  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{L}$  et  $p_\alpha$ . Il suffit d'insérer les résultats (3.186), (3.190) et (3.193) dans l'expression (3.184). Après arrangements des termes et le retour à l'écriture opératorielle, nous obtenons l'expression finale

$$P_{\mu}^i = \frac{M_{\mu}}{M_{\text{mol}}} P^i \quad (3.194)$$

$$+ \sum_j U_j^i \left\{ \sqrt{M_{\mu}} \sum_{\beta} P_{\beta} X_{\mu\beta}^j + M_{\mu} \sum_{k,\ell} (A^{-1})^{k\ell} \mathcal{L}^k (\mathbf{e}_{\ell} \wedge \mathbf{R}_{\mu}^0)^j \right\}$$

où nous avons posé

$$\mathcal{L}^k = L^k - \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta}^k q_{\alpha} P_{\beta} \quad (3.195)$$

Compte tenu des égalités (3.130 et 133) il suit immédiatement de l'expression (3.194) que

$$\mathbf{P} = \sum_{\mu} \mathbf{P}_{\mu} \quad (3.196)$$

Les opérateurs  $\mathbf{P}$  caractérisent donc l'observable de la quantité de mouvement totale de la molécule.

L'opérateur d'énergie cinétique exprimé en termes d'opérateurs  $U_j^i, q_{\alpha}, P_{\alpha}, L$  et  $P_{\alpha}$ .

Commençons par noter que l'opérateur d'énergie cinétique  $T$  peut s'écrire

$$T = \sum_{\mu} \frac{P_{\mu}^2}{2M_{\mu}} = \sum_{\mu} \frac{1}{2M_{\mu}} \sum_{j=1}^3 \left( \sum_{i=1}^3 P_{\mu}^i U_j^i \right) \left( \sum_{\ell=1}^3 U_{\ell}^j P_{\mu}^{\ell} \right) \quad (3.197)$$

Or, d'après l'expression (3.194)

$$\sum_{i=1}^3 U_j^i P_{\mu}^i = \frac{M_{\mu}}{M_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^3 U_j^i P^i$$

$$+ \sqrt{M_{\mu}} \sum_{\beta} P_{\beta} X_{\beta\mu}^j + M_{\mu} \sum_{k,\ell} (A^{-1})^{k\ell} \mathcal{L}_k (\mathbf{e}_{\ell} \wedge \mathbf{R}_{\mu}^0)^j$$

Ensuite prenant l'adjoint des deux membres de l'égalité précédente nous obtenons l'égalité

$$\sum_{i=1}^3 P_{\mu}^i U_j^i = \frac{M_{\mu}}{M_{\text{mol}}} \sum_{i=1}^3 P^i U_j^i + \sqrt{M_{\mu}} \sum_{\beta} P_{\beta} X_{\beta\mu}^j + M_{\mu} \sum_{k,\ell} \mathcal{L}_k (A^{-1})^{k\ell} (\mathbf{e}_{\ell} \wedge \mathbf{R}_{\mu}^{\circ})^j$$

Il suffit maintenant d'insérer ces expressions dans l'expression (3.197) pour  $T$ . Ensuite, l'orthogonalité des vecteurs  $X_{\alpha}$ , des vecteurs de la forme (3.117) et de la forme (3.121) permet de réduire l'expression. Enfin, compte tenu de la définition (3.123) et de la condition (3.131) il vient l'expression finale

$$T = \frac{\mathbf{P}^2}{2 M_{\text{mol}}} + \frac{1}{2} \sum_{\beta} P_{\beta}^2 + \frac{1}{2} \sum_{jk} \mathcal{L}^j (J^{-1})^{jk} \mathcal{L}^k \quad (3.198)$$

où nous avons posé

$$(J^{-1})^{jk} = \sum_{\ell} I_{\ell} (A^{-1})^{j\ell} (A^{-1})^{k\ell} \quad (3.199)$$

Il est facile de vérifier que l'opérateur  $(J^{-1})^{jk}$  est un élément de l'inverse de la matrice symétrique

$$\begin{aligned} J^{kj} &= \sum_{\ell} \frac{1}{I_{\ell}} A^{\ell k} A^{\ell j} \equiv \\ &\equiv I_k \delta^{kj} + \sum_{\alpha} q_{\alpha} (I_{\alpha}^{jk} + I_{\alpha}^{kj}) + \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta} \sum_{\ell} \frac{I_{\alpha}^{\ell k} I_{\beta}^{\ell j}}{I_{\ell}} \end{aligned} \quad (3.200)$$

### Hamiltonien de la molécule faiblement déformée

Contrairement aux apparences, les opérateurs  $J^{kj}$  ne caractérisent pas l'observable du tenseur d'inertie de la molécule. En revanche, lorsque la molécule est faiblement déformée, l'approximation de  $J^{kj}$  fournie par (3.200) limitée à ses termes du premier degré en  $q_{\alpha}$  coïncide avec le tenseur d'inertie

évalué au même ordre d'approximation. Avec le même ordre d'approximation

$$(J^{-1})^{jk} = \frac{1}{I_k} \delta^{ik} - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \left( \frac{I_{\alpha}^{kj} + I_{\alpha}^{jk}}{I_k I_j} \right) \quad (3.201)$$

puisque, au premier ordre en  $q_{\alpha}$ ,

$$(A^{-1})^{k\ell} = \frac{1}{I_{\ell}} \left( \delta^{k\ell} - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{I_{\alpha}^{k\ell}}{I_k} \right) \quad (3.202)$$

Dans la mesure où la molécule est peu déformée nous pouvons approcher l'opérateur d'énergie cinétique en nous limitant à ses termes de degré 1 au plus en  $q_{\alpha}$ . Nous obtenons ainsi un hamiltonien approché de la forme

$$H = \frac{P^2}{2 M_{\text{mol}}} + \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2}{2} + \sum_{k=1}^3 \frac{(L^k)^2}{2 I_k} - \sum_{jk} L^j \left( \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{I_{\alpha}^{jk} + I_{\alpha}^{kj}}{2 I_j I_k} \right) L^k - \sum_k \frac{L^k}{I_k} \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta}^k q_{\alpha} P_{\beta} \quad (3.203)$$

Pour écrire ce dernier hamiltonien nous nous sommes référés à l'expression approchée (3.201) ainsi qu'à la définition (3.195) et nous avons tenu compte du fait que les opérateurs  $L_k$  commutent avec les opérateurs  $q_{\alpha}$  et  $P_{\beta}$ .

Il est intéressant de déterminer les équations de Heisenberg gouvernant l'évolution des observables  $q_{\alpha}^H$ ,  $P^H$ ,  $L_H^k$  et  $p_{\alpha}^H$  qui en découlent. Notons d'abord que la quantité de mouvement totale est, comme il se doit, une constante du mouvement puisque

$$[H, P] = 0 \quad (3.204)$$

Ensuite on notera que

$$\frac{i}{\hbar} [H, q_\alpha] = p_\alpha + \sum_k \frac{L^k}{I_k} \sum_\beta L_{\alpha\beta}^k q_\beta$$

et

$$\frac{i}{\hbar} [H, p_\alpha] = -\omega_\alpha^2 q_\alpha + \sum_{jk} L^j \frac{I_\alpha^{jk} + I_\alpha^{kj}}{2 I_j I_k} L^k + \sum_k \frac{L^k}{I_k} \sum_\beta L_{\alpha\beta}^k p_\beta$$

De ces dernières relations de commutation découlent immédiatement les équations de Heisenberg suivantes pour  $q_\alpha^H$  et  $p_\alpha^H$ .

$$\dot{q}_\alpha^H = p_\alpha^H - \sum_v x_{\alpha v} \cdot \left( \Omega^H \wedge \sum_\beta q_\beta^H x_{\beta v} \right) \quad (3.205 \text{ i})$$

et

$$\begin{aligned} \dot{p}_\alpha^H = & -\omega_\alpha^2 q_\alpha^H - \sum_v x_{\alpha v} \cdot \left( \Omega^H \wedge \sum_\beta p_\beta^H x_{\beta v} \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_v \sqrt{M_v} x_{\alpha v} \cdot \left\{ \Omega^H \wedge (\Omega^H \wedge R_v^0) - (\Omega^H \wedge R_v^0) \wedge \Omega^H \right\} \end{aligned} \quad (3.205 \text{ ii})$$

Nous avons posé

$$\Omega^k = \frac{L^k}{I_k} \quad (3.206)$$

et tenu compte de la forme explicite des constantes  $I_\alpha^{jk}$  et  $L_{\alpha\beta}^k$  définies en (3.189) et (3.192).

Les opérateurs  $\Omega$  caractérisent des observables qui présentement peuvent être interprétés comme les composantes de la vitesse de rotation de la molécule rapportées au "référentiel" de la molécule.

Les équations de Heisenberg qui précèdent méritent quelques commentaires. Dans le second terme figurant dans le membre de droite de l'équation (3.205 i) on reconnaît la projection de la vitesse d'entraînement sur les



composantes du mode vibratoire  $\alpha$ , changée de signe. Quant au dernier terme du membre de droite de l'équation (3.205 ii) il décrit l'influence sur le mode vibratoire  $\alpha$  des forces centripètes dues au mouvement de rotation de la molécule. Finalement, on reconnaît l'influence des forces de Coriolis dans le deuxième terme du même membre de la même équation.

Puisque, pour chaque mode vibratoire,  $p_\alpha$  est de l'ordre de grandeur de  $\omega_\alpha q_\alpha$  nous constatons que lorsque la vitesse de rotation de la molécule est, en moyenne, très inférieure aux pulsations propres  $\omega_\alpha$ ,  $\forall \alpha$ , alors, en première approximation,

$$\dot{q}_\alpha^H = p_\alpha^H \quad \text{et} \quad \dot{p}_\alpha^H = -\omega_\alpha^2 q_\alpha^H, \quad \forall \alpha \quad (3.207)$$

C'est l'approximation des mouvements de rotations lents. Dans le cadre de cette approximation, l'évolution est donc gouvernée par l'hamiltonien

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M_{\text{mol}}} + \sum_{\alpha} \frac{p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2}{2} + \sum_k \frac{(L^k)^2}{2I_k} \quad (3.208)$$

et par conséquent, vu les relations de commutation (3.174),

$$\frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{L}] = \frac{1}{2} (\mathbf{L} \wedge \boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{L})$$

Les équations de Heisenberg qui en résultent s'écrivent

$$\dot{\mathbf{L}}^H = -\frac{1}{2} (\boldsymbol{\Omega}^H \wedge \mathbf{L}^H - \mathbf{L}^H \wedge \boldsymbol{\Omega}^H) \quad (3.209)$$

On reconnaît en elles les correspondantes quantiques des équations (3.156) c'est-à-dire finalement, via (3.206), les correspondantes quantiques des équations d'Euler (3.155).

### Spectre moléculaire d'énergie de vibration et de rotation

Il suit du changement de variables (3.160) introduit dès le début de notre discussion que l'espace de Hilbert décrivant la molécule peut s'écrire sous la forme d'un produit tensoriel

$$\mathcal{H}_{\text{noyaux}} = \mathcal{H}_{\text{translation}} \otimes \mathcal{H}_{\text{rotation}} \otimes \left( \otimes_{\alpha} \mathcal{H}_{\text{vibration}}^{\alpha} \right) \quad (3.210)$$

où, vu l'interprétation des observables  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{L}$ ,  $p_{\alpha}$  et  $q_{\alpha}$ , le premier facteur décrit les états de translation de la molécule, le second des états de rotation et finalement les autres facteurs, les états de vibration. En outre, vu la forme de l'hamiltonien (3.208) l'énergie est décomposable en énergie de translation, de rotation et de vibration. L'énergie de translation présente un spectre continu. Quant aux énergies de rotation et de vibration elles présentent des spectres discrets. Pour ce qui concerne l'énergie de rotation, il est important de remarquer que le moment cinétique  $\mathbf{L}^2$  est une constante du mouvement

$$[H, \mathbf{L}^2] = 0 \quad (3.211)$$

Ainsi, les états propres de l'énergie de rotation peuvent être choisis états propres du moment cinétique  $\mathbf{L}^2$ . Pour déterminer les valeurs propres correspondantes il est utile de remarquer que l'opérateur d'énergie de rotation peut s'écrire sous la forme

$$H_{\text{rot}} \equiv \sum_{k=1}^3 \frac{(\mathbf{L}^k)^2}{2I_k} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + \frac{(\mathbf{L}^3)^2}{2I_z} + \frac{(\mathbf{L}_+)^2 + (\mathbf{L}_-)^2}{2I_+} \quad (3.212)$$

où

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right), \quad \frac{1}{I_z} = \frac{1}{I_3} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{I_+} = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2} \right) \quad (3.213)$$

De plus, nous avons posé

$$L_{\pm} = L_1 \pm iL_2 \quad (3.214)$$

On se souviendra ici que les opérateurs  $L$  satisfont les relations de commutation (3.174). En d'autres termes, les opérateurs  $-L$  satisfont les relations de commutation usuelles propres au moment cinétique. Par ailleurs, les opérateurs  $L$  agissent non-trivialement seulement dans l'espace de Hilbert facteur  $\mathcal{H}_{\text{rotation}}$ . Considérons donc la restriction de l'action des opérateurs  $L$  à ce dernier espace facteur et posons

$$L^2 |L, M\rangle = \hbar^2 L(L+1) |L, M\rangle \quad L = 0, 1, 2, \dots$$

et

$$(-L^3) |L, M\rangle = \hbar M |L, M\rangle \quad M = -L, \dots, +L$$

avec la convention standard

$$(-L_{\pm}) |L, M\rangle = \hbar \sqrt{L(L+1) - M(M\pm 1)} |L, M\pm 1\rangle \quad (3.216)$$

Les vecteurs propres  $|L, M\rangle$  constituent ainsi une base orthonormée standard de l'espace  $\mathcal{H}_{\text{rotation}}$ . Les valeurs propres de l'énergie de rotation associées à un moment cinétique  $L$  sont les valeurs propres de la matrice  $\langle L, M' | H_{\text{rot}} | L, M \rangle$  d'éléments de matrice

$$\langle L, M' | H_{\text{rot}} | L, M \rangle = \left\{ \begin{array}{ll} \hbar^2 \left( \frac{L(L+1)}{2I} + \frac{M^2}{2I_z} \right) & \text{lorsque } M' = M \\ \frac{\hbar^2}{2I_+} \sqrt{L(L+1) - M(M+1)} \sqrt{L(L+1) - (M+1)(M+2)} & \text{lorsque } M' = M + 2 \\ \frac{\hbar^2}{2I_z} \sqrt{L(L+1) - M(M-1)} \sqrt{L(L+1) - (M-1)(M-2)} & \text{lorsque } M' = M - 2 \\ 0 & \text{autrement} \end{array} \right.$$

Notons  $E_{\text{rot}}(L, \lambda)$ ,  $\lambda = 1, \dots, 2L + 1$  ces  $2L + 1$  valeurs propres. Lorsque deux des moments d'inertie coïncident, c'est-à-dire lorsque  $I_1 = I_2 = I_3$  alors

$$E_{\text{rot}}(L, \lambda) = \hbar^2 \left( \frac{L(L+1) - M^2}{2I} + \frac{M^2}{2I_3} \right)$$

avec  $\lambda = 1 + L - M$  et  $M = -L, \dots, +L$ .

A titre d'exemples, dans le cas général, lorsque  $L = 1$ , les énergies propres de rotation sont

$$\hbar^2 \frac{1}{I} \quad \text{et} \quad \hbar^2 \left( \frac{1}{I} + \frac{1}{2I_2} \pm \frac{1}{I_+} \right)$$

autrement dit, respectivement

$$\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right), \quad \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_3} + \frac{1}{I_1} \right), \quad \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_3} + \frac{1}{I_2} \right)$$

Venons-en maintenant aux énergies propres de vibration. Comme les modes vibratoires se comportent comme des oscillateurs harmoniques de pulsations propres  $\omega_\alpha$  nous pouvons immédiatement en conclure que les énergies propres de vibration s'écrivent

$$E_{\text{vibrat}}(n.) = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \left( n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.218)$$

où  $n_{\alpha} = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \forall \alpha$ .

Rappelons pour terminer que les résultats précédents sont fondés sur l'hypothèse des mouvements de rotation lents. Ils présupposent donc que

$$\frac{\hbar L}{I_k} \ll \omega_{\alpha} \quad , \quad \forall \alpha \quad \text{et} \quad \forall k \quad (3.219)$$

### Quelques ordres de grandeurs

Voici esquissées quelques notions quantiques essentielles concernant le comportement dynamique des molécules. Il est utile de leur adjoindre quelques ordres de grandeurs comparatifs sous la forme du tableau suivant

<i>Processus de transition</i>	<i>Energie de transition</i>	<i>Longueur d'onde</i>
électroniques	$\sim 1 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$	$1000 \text{ \AA} - 10'000 \text{ \AA}$ (ultraviolet - visible)
vibrationnels	$\sim 10 \text{ meV} - 100 \text{ meV}$	$10 \text{ }\mu\text{m} - 100 \text{ }\mu\text{m}$ (infra-rouge)
rotationnels	$\sim 10 \text{ }\mu\text{eV} - 100 \text{ }\mu\text{eV}$	$1 \text{ cm} - 10 \text{ cm}$ (micro-ondes)

### 3.9 Structure électronique du cristal dans l'approximation du champ self-consistant. Electrons de Bloch.

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'introduire quelques notions élémentaires concernant la structure électronique du cristal. Notre approche se situe tout naturellement dans le prolongement des considérations du paragraphe 3.6. Présentement le cristal est conçu comme formé d'électrons non-relativistes en présence du potentiel résultant de l'addition des potentiels coulombiens d'une infinité de noyaux assimilés à des points matériels fixes occupant des positions dont la distribution présente un haut degré de symétrie, notamment des propriétés d'invariance par translation. Cette distribution constitue ce que l'on appelle la **structure cristalline**.

#### Structure cristalline

La structure cristalline est caractérisée par 3 vecteurs linéairement indépendants  $\mathbf{a}_j$ ,  $j = 1, 2, 3$  appelés **vecteurs primitifs** et par la donnée de  $B$  vecteurs distincts  $\beta_j$ ,  $j = 1, \dots, B$  satisfaisant les conditions suivantes

$$\beta_j = \sum_{i=1}^3 \beta_j^i \mathbf{a}_i \quad \text{avec} \quad 0 \leq \beta_j^i < 1, \quad \forall i \text{ et } j \quad (3.220)$$

Ces derniers vecteurs définissent la **base** de la structure cristalline. La position des noyaux est alors fournie par toutes les combinaisons de la forme

$$\mathbf{R}_\mu \equiv n^1 \mathbf{a}_1 + n^2 \mathbf{a}_2 + n^3 \mathbf{a}_3 + \beta_j \quad \mu \equiv (n^1, n^2, n^3, j) \quad (3.221)$$

où  $n^1, n^2$  et  $n^3 \in \mathbb{Z}$  et  $j = 1, \dots, B$ , les positions associées à une même valeur de  $j$  étant occupées par des noyaux identiques, c'est-à-dire de même charge  $Z_j |e|$ , de même masse  $M_j$ , etc. L'ensemble des points caractérisés par l'ensemble des vecteurs

$$\mathcal{B} \equiv \left\{ \mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n^i \mathbf{a}_i \mid n^1, n^2 \text{ et } n^3 \in \mathbb{Z} \right\} \quad (3.222)$$

s'appelle le **réseau de Bravais** associé à la structure cristalline. On appelle **cellule primitive** n'importe quelle région de l'espace (compacte et

simplement connexe) satisfaisant les deux conditions suivantes. L'union de tous les translatés de la cellule primitive par tous les vecteurs  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$  recouvre tout l'espace. L'intersection de deux translatés distincts de la cellule primitive possède un volume nul. Evidemment le choix d'une cellule primitive  $v$  n'est pas unique mais son volume aura toujours pour valeur  $|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)|$ . Un choix évident de cellule primitive est

$$v = \left\{ \mathbf{x} = \sum_{i=1}^3 x^i \mathbf{a}_i \mid 0 \leq x^i \leq 1, \quad \forall i \right\} \quad (3.223)$$

On notera qu'alors  $\beta_j \in v, \forall j$ . Ainsi une structure cristalline est formée de copies identiques d'une même unité structurale caractérisée par la base, copies obtenues par translation selon tous les vecteurs du réseau de Bravais.

Enfin, il est important de mentionner que pour une structure cristalline donnée, les vecteurs primitifs et la base ne sont pas univoquement définis. D'une manière générale on procédera au choix qui reflète le mieux les propriétés de symétrie de la structure cristalline.

Le groupe de symétrie  $G$  d'une structure cristalline se définit de la même manière que le groupe de symétrie d'une molécule. La principale différence réside dans l'absence de point fixe. Le groupe de symétrie  $G$  est **infini** et **discret**; il contient bien entendu les translations du réseau de Bravais comme **sous-groupe normal**  $G_0$ . Dans la suite de cet exposé nous n'exploiterons que les propriétés de symétrie translationnelle de la structure cristalline.

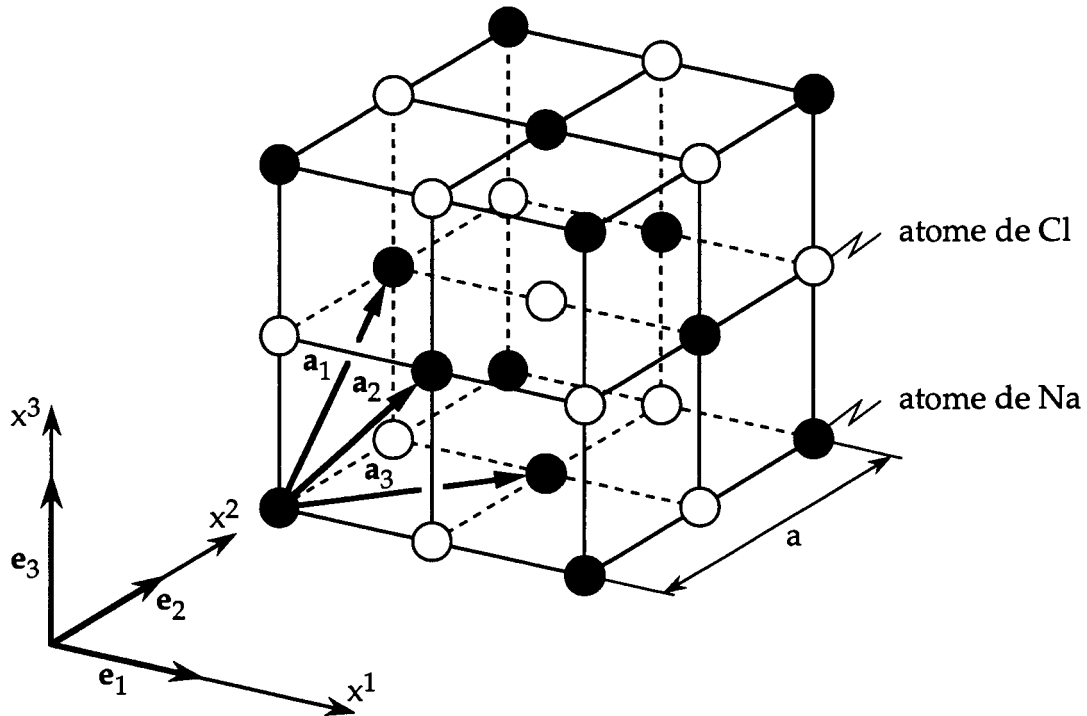
A titre illustratif, considérons maintenant deux exemples.

Le premier exemple concerne le cristal chlorure de sodium. Ce cristal est formé d'atomes de chlore et de sodium disposés alternativement selon un réseau cubique de constante de réseau  $a = 5.64 \text{ \AA}$ . Ainsi, chaque atome de Cl (respectivement de Na) possède pour plus proches voisins 6 atomes de Na (respectivement de Cl). Dans ce cas un choix possible pour les vecteurs primitifs est

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_1) \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2)$$

et pour la base

$$\beta_1 = 0 \quad \text{et} \quad \beta_2 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)$$



Structure cristalline du chlorure de sodium. Les boules noires représentent les atomes de sodium et les boules blanches les atomes de chlore. Les atomes sodium (de même que les atomes de chlore) sont distribués selon un réseau de Bravais du type cubique faces centrées. Les vecteurs  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$  sont un choix possible de vecteurs primitifs. La base associée au sodium est le vecteur  $\beta_1 = 0$  alors que la base associée au chlore est le vecteur  $\beta_2$ , caractérisant l'atome de chlore situé au centre du cube.

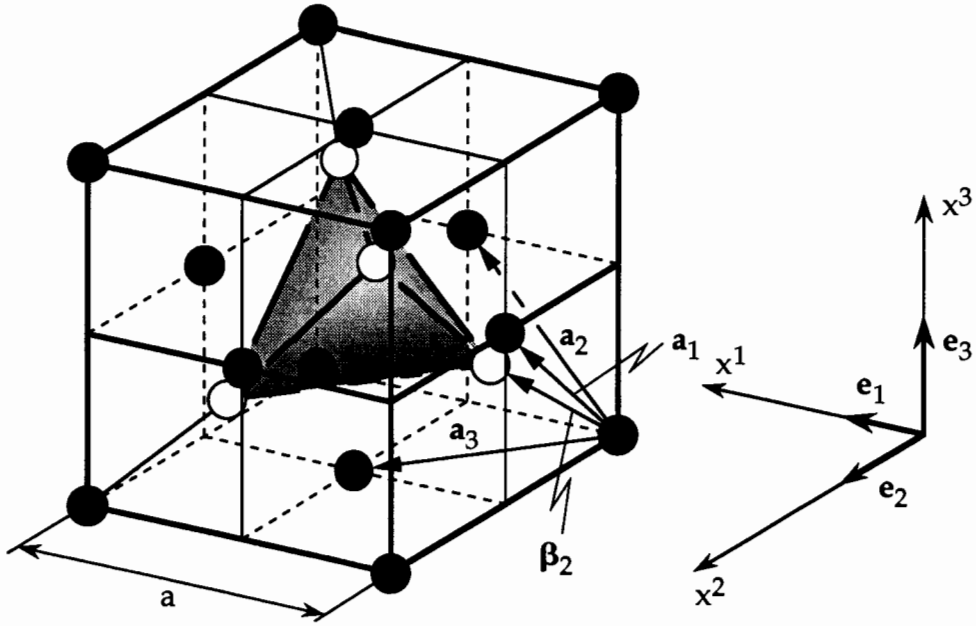
Le second exemple concerne le cristal de diamant. Il est formé d'atomes de carbone distribués selon 2 réseaux de Bravais cubiques faces centrées s'interpénétrant. La constante de réseau est  $a = 3.57 \text{ \AA}$ . Un choix possible pour les vecteurs primitifs est

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_1) \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2)$$

et pour la base

$$\beta_1 = 0 \quad \text{et} \quad \beta_2 = \frac{a}{4} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)$$





**Structure cristalline du diamant. Les boules noires représentent les atomes de carbone distribués selon un réseau de Bravais cubique faces centrées et les boules blanches les atomes de carbone distribués selon le même réseau translaté par  $\beta_2$  soit selon le quart d'une diagonale principale du cube.**

### Cristal dans l'approximation du champ self-consistant

La méthode du champ self-consistant décrite au paragraphe 3.6 dans le cadre moléculaire est également applicable dans le cas du cristal moyennant quelques modifications mineures. Comme dans le cas des molécules elle fournit une première approche de la structure électronique du cristal en terme d'électrons dynamiquement indépendants servant de point de départ à une approche perturbative plus fine tenant compte de l'interaction coulombienne résiduelle entre les électrons.

Notons  $V(x)$  un potentiel self-consistant, censé reproduire l'effet dominant résultant de l'attraction coulombienne des noyaux et de l'écrantage dû à la présence des "autres" électrons. Comme dans le cas moléculaire, on exige que ce dernier potentiel soit invariant sous l'action du groupe de symétrie du cristal, donc en particulier sous l'action des translations du réseau de Bravais sous-jacent

$$V(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \equiv V(\mathbf{x}), \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad (3.224)$$

Tous les commentaires du paragraphe 3.4 concernant la détermination du potentiel  $V(\mathbf{x})$  et la problématique qui l'entoure peuvent être ici rappelés. La méthode du champ self-consistant proposée par Hartree dans le cadre de l'atome peut être généralisée jusqu'à englober le présent contexte. De même, mais d'un niveau plus modeste, l'approche de Thomas-Fermi de l'atome se généralise sans difficulté au cadre cristallin. Donnons-en une brève description.

Considérons d'abord le potentiel électrostatique  $\Phi(\mathbf{x})$  que produiraient les noyaux et une densité électronique uniforme  $n_0$  neutralisant globalement la charge des noyaux. Autrement dit

$$n_0 = \frac{1}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)|} \sum_{j=1}^B Z_j \quad (3.225)$$

Ainsi, la charge de toute cellule primitive est nulle et le potentiel électrostatique  $\Phi(\mathbf{x})$  peut être construit tel qu'il possède la symétrie du cristal. En fait, ce dernier potentiel est périodique aux limites de la cellule primitive et il satisfait l'équation de Poisson

$$\epsilon_0 \Delta \Phi(\mathbf{x}) = e \left( \sum_{j=1}^B Z_j \delta(\mathbf{x} - \boldsymbol{\beta}_j) - n_0 \right), \quad \forall \mathbf{x} \in v \quad (3.226)$$

Cette dernière équation, avec les conditions aux limites évoquées précédemment, déterminent le potentiel  $\Phi(\mathbf{x})$  à une constante additive près. Ce point étant acquis exprimons l'énergie de Thomas-Fermi comme une fonctionnelle du déplacement de la densité électronique  $n(\mathbf{x})$  relativement à la densité uniforme  $n_0$ . Notons  $n'(\mathbf{x})$  ce dernier déplacement de la densité électronique

$$n(\mathbf{x}) \equiv n_0 + n'(\mathbf{x}) \quad (3.227)$$

L'énergie de Thomas-Fermi par cellule primitive s'écrit donc

$$E_v [n'] = \int_v \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{40} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} (n_0 + n'(\mathbf{x}))^{5/3} d^3 \mathbf{x} \quad (3.228)$$

$$+ \int_v e \Phi(\mathbf{x}) n'(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} + \frac{1}{2} \int_v \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \int \frac{n'(\mathbf{x}) n'(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3 \mathbf{x}' d^3 \mathbf{x}$$

à une constante additive indépendante de  $n'(\mathbf{x})$  près. La densité électronique du cristal dans l'état fondamental est celle qui minimise la fonctionnelle de l'énergie  $E_v [n']$  compte tenu de la contrainte

$$\int_v n'(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} = 0 \quad (3.229)$$

La dérivée fonctionnelle de  $E_v [n']$  relativement au déplacement de la densité électronique s'écrit

$$\frac{\delta E_v [n']}{\delta n'}(\mathbf{x}) = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} (n_0 + n'(\mathbf{x}))^{2/3}$$

$$+ e \Phi(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \int \frac{n'(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3 \mathbf{x}' \quad (3.230)$$

et le déplacement de la densité électronique de l'état fondamental satisfait l'équation

$$\frac{\delta E_v [n']}{\delta n'}(\mathbf{x}) = \mu \quad (3.231)$$

où  $\mu$  désigne le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte (3.229). Or, l'expression

$$V(\mathbf{x}) = e \Phi(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \int \frac{n'(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3 \mathbf{x}' \quad (3.232)$$

n'est autre que le potentiel décrivant l'effet résultant de l'attraction des

noyaux écrantée par les électrons. L'équation (3.231) implique donc la relation locale suivante

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} (n_0 + n'(\mathbf{x}))^{2/3} + V(\mathbf{x}) = \mu$$

Mais, vu l'expression (3.232) et compte tenu de l'équation de Poisson (3.226) le potentiel  $V(\mathbf{x})$  vérifie l'équation

$$\epsilon_0 \Delta V(\mathbf{x}) = -e^2 (n_0 + n'(\mathbf{x})), \quad \forall \mathbf{x} \neq \beta_j, j = 1, \dots, B$$

Après élimination de  $n'(\mathbf{x})$  entre les deux équations précédentes nous obtenons l'équation finale suivante pour le potentiel self-consistant.

$$\epsilon_0 \Delta V(\mathbf{x}) = -e^2 \left( \frac{3m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\pi}{3} (\mu - V(\mathbf{x}))^{3/2} \quad (3.233)$$

pour tout  $\mathbf{x} \in v$  différent de  $\beta_j, j = 1, \dots, B$ . Le potentiel  $V(\mathbf{x})$  étant défini à une constante additive près, il nous est loisible de choisir nulle la constante  $\mu$ . Cette dernière équation complétée par les conditions de périodicité du potentiel  $V(\mathbf{x})$  aux limites de la cellule primitive et par les conditions

$$|\mathbf{x} - \beta_j| V(\mathbf{x}) \rightarrow \frac{-Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{lorsque} \quad \mathbf{x} \rightarrow \beta_j, \quad \forall j$$

fournit le potentiel self-consistant cherché.

Supposons maintenant que nous disposions d'un potentiel self-consistant  $V(\mathbf{x})$  obtenu à l'aide d'une méthode ou d'une autre. Nous sommes alors confrontés au problème à 1 électron qui consiste à effectuer la décomposition spectrale de l'hamiltonien à 1 électron

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) \quad (3.234)$$

agissant dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$ . Mais, auparavant discutons l'invariance de cet hamiltonien par rapport aux translations  $G_0$  du réseau de Bravais.

L'action naturelle du sous-groupe  $G_0$  sur les états à 1 électron est fournie par l'opérateur unitaire  $T(\mathbf{R})$  agissant dans  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  comme suit

$$(T(\mathbf{R})\psi)(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x} - \mathbf{R}), \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad (3.235)$$

Il est alors aisé de constater que ces derniers opérateurs commutent entre-eux et qu'ils satisfont la loi de composition

$$T(\mathbf{R}_1)T(\mathbf{R}_2) = T(\mathbf{R}_2)T(\mathbf{R}_1) = T(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2), \quad \forall \mathbf{R}_1 \text{ et } \mathbf{R}_2 \in \mathcal{B}$$

En d'autres mots, la correspondance  $G_0 \ni \mathbf{R} \rightarrow T(\mathbf{R})$  constitue une **représentation unitaire du groupe des translations**  $G_0$ . En conséquence nous pouvons écrire

$$T(\mathbf{R}) = T(\mathbf{a}_1)^{n_1} T(\mathbf{a}_2)^{n_2} T(\mathbf{a}_3)^{n_3} \quad (3.237)$$

pour tout  $\mathbf{R} = n^1 \mathbf{a}_1 + n^2 \mathbf{a}_2 + n^3 \mathbf{a}_3$ . Or, dans l'hamiltonien (3.234) le terme d'énergie cinétique est invariant pour toute translation et le terme d'énergie potentielle est invariant pour toute translation du groupe  $G_0$  vu la condition de périodicité (3.224). Par conséquent l'hamiltonien (3.234) est invariant sous l'action des translations  $G_0$ , autrement dit

$$[H, T(\mathbf{R})] = 0, \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad (3.238)$$

ou encore, ce qui est équivalent

$$[H, T(\mathbf{a}_i)] = 0, \quad \forall i = 1, 2, 3 \quad (3.239)$$

Nous avons là l'expression de propriétés de symétrie de l'hamiltonien qui, dans le cadre des considérations relatives au cristal, vont jouer le même rôle que les propriétés de symétrie traduites par la première des relations de commutation (3.96) dans le cadre moléculaire. Ces propriétés de symétrie nous allons les exploiter, ce qui, par ailleurs, nous permettra d'illustrer les propos du paragraphe 3.6 concernant le rôle du groupe de symétrie dans l'étude et la classification des états stationnaires à 1-électron dans l'approximation du champ self-consistant.

Cependant, dans les cristaux, le problème de la recherche des états stationnaires à 1-électron se pose dans des termes très différents comparé au cas des molécules. En effet, dans le cas des potentiels périodiques  $V(\mathbf{x})$  le spectre de l'hamiltonien  $H$  est généralement et exclusivement formé de parties continues. En d'autres termes, il n'existe pas de vecteurs propres pour l'opérateur  $H$ . En termes plus physiques cela signifie qu'il n'existe généralement pas d'états stationnaires pour un électron en présence d'un potentiel périodique. Comme pour un électron libre tout "paquet d'onde" finit toujours par s'étaler indéfiniment, présentement par effet "tunnel".

L'étude des propriétés spectrales d'un opérateur présentant un spectre continu nécessite des méthodes plus élaborées que celle procédant de la simple détermination des valeurs et vecteurs propres, suffisantes lorsque le spectre est totalement discret. On peut néanmoins échapper aux difficultés venant d'être mentionnées grâce à un artifice qui, bien que contestable du point de vue du mathématicien, s'avère efficace lorsqu'il est appliqué avec discernement dans le cadre de considérations physiques. Cet artifice consiste à réduire l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  en imposant les conditions dites **conditions de Born-von-Karman**.

### Conditions de Born-von-Karman

D'un point de vue physique imagé, les conditions de Born-von-Karman consistent à limiter l'extension du cristal à un volume fini dont la forme et les dimensions sont compatibles avec la structure du réseau de Bravais sous-jacent. Un tel volume  $V$  est par exemple délimité comme suit

$$V = \left\{ \mathbf{x} = \sum_{j=1}^3 \omega^j \mathbf{a}_j \mid 0 \leq \omega^j \leq N_j, j = 1, 2, 3 \right\} \quad (3.240)$$

où  $N_j$ ,  $j = 1, 2, 3$  désignent 3 entiers positifs arbitrairement grands. Ensuite, on impose aux fonctions d'onde des électrons d'être périodiques aux limites du volume  $V$ . Physiquement le cristal est rendu fini et confiné dans une "boîte", les conditions aux limites étant non-physiques. L'idée physique est qu'à la limite des grandes dimensions ces derniers effets de bords non-physiques joueront un rôle totalement négligeable et que la structure électronique tendra tout naturellement vers celle d'un cristal réel de grande

dimension voire infini. Quant au principe, les conditions de Born-von-Karman restreignent l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  au sous-espace fermé engendré par des fonctions périodiques

$$\psi(\mathbf{x} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{x}), \quad \forall j \quad (3.241)$$

muni du produit scalaire

$$\langle \varphi, \psi \rangle = \int_V \varphi(\mathbf{x})^* \psi(\mathbf{x}) d^3x, \quad \forall \varphi \text{ et } \psi \quad (3.242)$$

La restriction de l'hamiltonien  $H$  à ce sous-espace est définie par le même opérateur différentiel (3.234) et bien entendu la restriction des opérateurs de translation  $T(\mathbf{a}_j)$  satisfait maintenant la condition

$$T(\mathbf{a}_j)^{N_j} = \mathbb{1}, \quad \forall j \quad (3.243)$$

Grâce au "confinement" des électrons dans le volume  $V$ , artificiellement créé par les conditions de Born-von-Karman, le spectre de l'hamiltonien restreint  $H$  de même que le spectre des opérateurs unitaires  $T(\mathbf{a}_j)$ ,  $j = 1, 2, 3$  restreints est maintenant totalement discret. On peut donc construire une base orthonormée de vecteurs propres des opérateurs  $H$  et  $T(\mathbf{a}_j)$ ,  $j = 1, 2, 3$  puisque ces quatre opérateurs, respectivement autoadjoint et normaux, commutent entre-eux.

Ensuite, faisant tendre le volume  $V$  vers tout l'espace, autrement dit faisant tendre les entiers positifs  $N_j$  vers l'infini les valeurs propres de l'hamiltonien  $H$  vont "s'accumuler" sur certaines portions de l'axe réel pour former à la limite du cristal infini, des continus auxquels on saura en principe associer une densité d'états. Ce sont ces portions de l'axe réel qui constituent le spectre continu de l'hamiltonien de départ. Maintenant, "à priori" il se pourrait que certaines des valeurs propres mentionnées précédemment s'accumulent sur des régions de l'axe réel de telle manière qu'il ne soit pas possible d'y associer une densité d'états. Cette situation correspond à l'apparition d'une partie de **spectre singulier** pour l'opérateur  $H$  du cristal infini. Mais en fait, de telles propriétés spectrales pour l'hamiltonien  $H$  n'apparaissent généralement pas dans le cadre des situations physiques usuelles

## Electrons de Bloch. Réseau réciproque.

Considérons maintenant le problème concernant la détermination des vecteurs propres communs aux opérateurs  $H$  et  $T(\mathbf{a}_j)$ ,  $j = 1, 2, 3$  restreints par les conditions de Born-von-Karman.

Commençons par observer qu'en vertu des conditions (3.243) les valeurs propres des opérateurs  $T(\mathbf{a}_j)$ ,  $j = 1, 2, 3$  sont nécessairement de la forme

$$\exp\left(2i\pi \frac{m_j}{N_j}\right), \quad m_j \in \mathbb{Z}$$

pour tout  $j = 1, 2, 3$  respectivement. En fait, l'usage veut que l'on écrive ces dernières valeurs propres sous la forme

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j}, \quad \forall j \quad \text{avec} \quad \mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad (3.244)$$

les vecteurs  $\mathbf{b}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  étant définis par la condition

$$\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi \delta_{ij}, \quad \forall i \text{ et } j \quad (3.245)$$

Par conséquent

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2)} \quad (3.246)$$

L'ensemble des vecteurs  $\mathbf{k}$ , défini par (3.244), constitue un réseau que nous noterons  $\mathcal{L}$

$$\mathcal{L} = \left\{ \mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \mid m_1, m_2 \text{ et } m_3 \in \mathbb{Z} \right\} \quad (3.247)$$



L'ensemble  $\mathcal{B}^*$  des vecteurs  $\mathbf{K}$  défini par

$$\mathcal{B}^* = \left\{ \mathbf{K} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i \mid n_1, n_2 \text{ et } n_3 \in \mathbb{Z} \right\} \quad (3.248)$$

constitue d'une part un sous-ensemble de  $\mathcal{L}$

$$\mathcal{B}^* \subset \mathcal{L}$$

et d'autre part un réseau dual du réseau de Bravais puisque ses vecteurs sont caractérisés par la condition

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 0 \pmod{2\pi} \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad (3.249)$$

L'usage répandu chez les physiciens veut que l'on appelle ce dernier réseau, **le réseau réciproque du cristal**. C'est également un réseau de Bravais de vecteur primitif  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  et  $\mathbf{b}_3$ . On notera que n'importe quelle fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais, comme par exemple le potentiel self-consistant  $V(\mathbf{x})$ , se décompose en série de Fourier de vecteurs d'onde  $\mathbf{K} \in \mathcal{B}^*$

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{K} \in \mathcal{B}^*} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}} \quad (3.250)$$

Ces définitions posées, on remarquera que deux vecteurs  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2 \in \mathcal{L}$  caractérisent le même triple de valeurs propres des opérateurs  $T(\mathbf{a}_j)$ ,  $j = 1, 2, 3$  si et seulement si

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 \pmod{\mathcal{B}^*} \quad (3.251)$$

Revenons maintenant aux états stationnaires à 1 électron du cristal astreint aux conditions de Born-von-Karman. Ces états stationnaires, nous l'avons déjà mentionné, peuvent être décrits par des vecteurs propres des opérateurs  $T(\mathbf{a}_j)$ ,  $j = 1, 2, 3$ . Notons les  $|n, \mathbf{k}\rangle$  et notons  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  l'énergie correspondante. Ainsi

$$H |n, \mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{n\mathbf{k}} |n, \mathbf{k}\rangle \quad (3.252)$$

et

$$T(\mathbf{a}_j) |n, \mathbf{k}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_j} |n, \mathbf{k}\rangle, \quad \forall j \quad (3.253)$$

L'indice  $n$  distingue les différents états propres de l'énergie associés à un même vecteur  $\mathbf{k} \bmod \mathcal{B}^*$ . Pour de tels vecteurs d'états on a la propriété d'invariance par translation

$$T(\mathbf{R}) |n, \mathbf{k}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |n, \mathbf{k}\rangle \quad \forall \mathbf{k}, \mathbf{R} \text{ et } v \quad (3.254)$$

Cette dernière propriété s'appelle la **condition de Bloch** et les vecteurs  $|n, \mathbf{k}\rangle$  décrivent les **états de Bloch** de l'électron ou par abus de langage on dit aussi qu'ils décrivent les **électrons de Bloch**.

Il est instructif de rapprocher les considérations précédentes de celles du paragraphe 3.6 concernant le rôle du groupe de symétrie moléculaire dans la classification des états stationnaires à 1 électron de la molécule. Présentement, le vecteur  $\mathbf{k} \bmod \mathcal{B}^*$  joue le rôle que joue le type  $\lambda$  des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule dans le cadre du paragraphe 3.6. Le vecteur  $\mathbf{k} \bmod \mathcal{B}^*$  tient lieu de type des représentations irréductibles du groupe des translations  $G_0$ .

### Première zone de Brillouin et zones suivantes

La relation d'équivalence (3.251) définit une partition du réseau  $\mathcal{L}$  en classes d'équivalence et il est commode de choisir une fois pour toutes un représentant dans chaque classe afin de disposer d'une indexation non ambiguë des états de Bloch. Bien évidemment les choix possibles sont nombreux. Le choix qu'il est d'usage d'adopter est défini à l'aide de la notion de **plans de Bragg**. On appelle plan de Bragg associé au vecteur  $\mathbf{K} \neq 0$  du réseau réciproque  $\mathcal{B}^*$  l'ensemble des points de l'espace des  $\mathbf{k}$  caractérisés par des vecteurs  $\mathbf{k}$  tels que

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{K} = K^2/2 \quad (3.255)$$

En d'autres termes, ce dernier ensemble de points constitue le plan médiateur du segment caractérisé par le vecteur  $\mathbf{K} \in \mathcal{B}^*$ . Bien entendu le produit scalaire dans l'espace des  $\mathbf{k}$  est induit au travers des relations (3.246) par le produit scalaire des vecteurs primitifs  $\mathbf{a}_j$ ,  $j = 1, 2, 3$ .

Cela dit, la **première zone de Brillouin** est l'ensemble des points de l'espace des  $\mathbf{k}$  pouvant être atteints à partir de l'origine  $\mathbf{k} = 0$  sans traverser un plan de Bragg. Vu la définition des plans de Bragg nous constatons que la première zone de Brillouin coïncide également avec l'ensemble des points de l'espace des  $\mathbf{k}$  qui sont plus proches de l'origine  $\mathbf{K} = 0$  que de tout autre point  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque  $\mathcal{B}^*$ .

A titre illustratif considérons deux exemples importants.

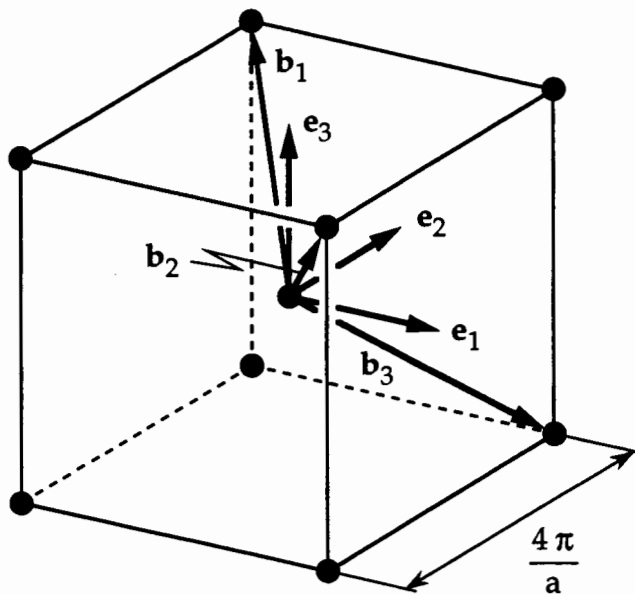
Le premier exemple concerne un réseau de Bravais cubique faces centrées de vecteurs primitifs

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_1)$$

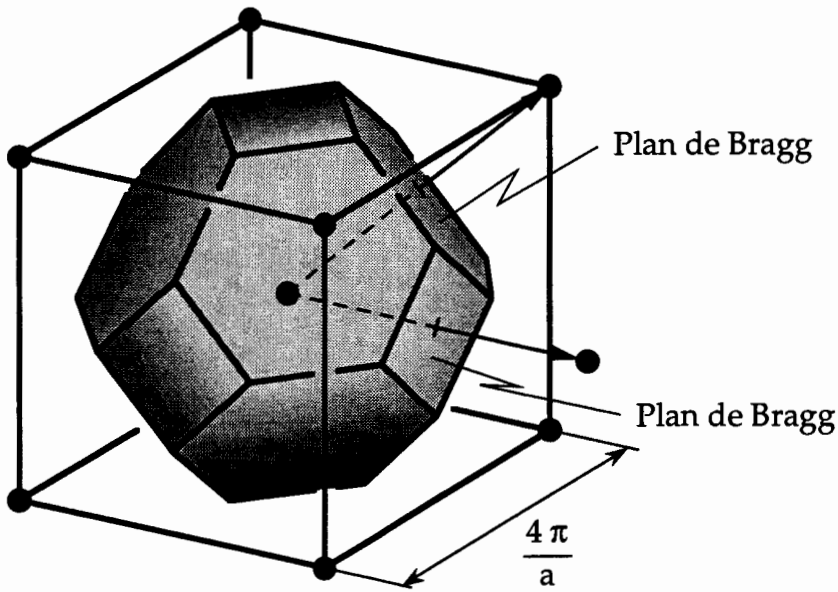
où  $a$  désigne la constante du réseau. Alors, en vertu des relations (3.246) le réseau réciproque est engendré par les vecteurs

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) \quad \text{et} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3)$$

Comme il est aisé de le constater ce réseau réciproque est cubique centré de constante de réseau  $4\pi/a$ .



Réseau réciproque (cubique centré) d'un réseau de Bravais cubique faces centrées de constante de réseau  $a$ . Les boules noires représentent des points du réseau réciproque engendré par les vecteurs  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  et  $\mathbf{b}_3$ .



Première zone de Brillouin associée à un réseau de Bravais cubique faces centrées de constante de réseau  $a$ . Cette zone est délimitée par 14 plans de Bragg correspondant aux 8 premiers points voisins et aux 6 seconds points voisins de  $k=0$  dans le réseau réciproque.

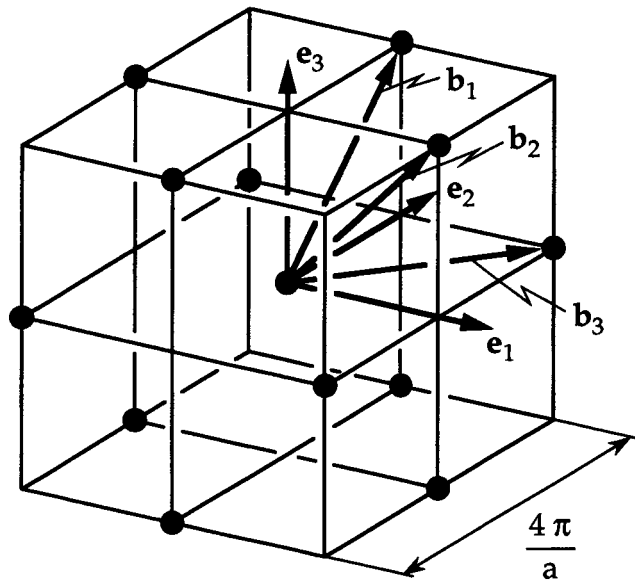
Le second exemple concerne un réseau de Bravais cubique centré de vecteurs primitifs.

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3) \quad \text{et} \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3)$$

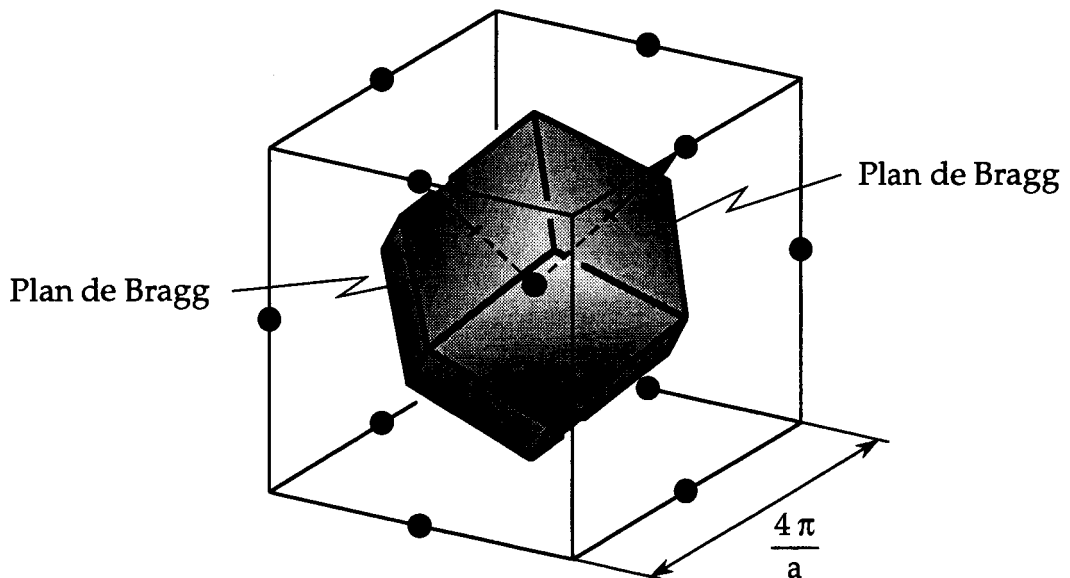
où  $a$  désigne la constante du réseau. En vertu des relations (3.246) le réseau réciproque est engendré par les vecteurs

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2)$$

Comme il est aisé de le constater ce réseau réciproque est cubique faces centrées de constante de réseau  $4\pi/a$ .



Réseau réciproque (cubique faces centrées) d'un réseau de Bravais cubique centré de constante de réseau  $a$ . Les boules noires représentent des points du réseau réciproque engendré par les vecteurs  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ .



Première zone de Brillouin associée à un réseau de Bravais cubique centré de constante de réseau  $a$ . Cette zone est délimitée par 12 plans de Bragg correspondant aux 12 premiers points voisins de  $K = 0$  dans le réseau réciproque.

Revenons maintenant à nos considérations initiales. Il est manifeste que tout vecteur  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}$  possède un équivalent dans la première zone de Brillouin. Autrement dit, il existe un vecteur  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque  $\mathcal{B}^*$  tel que  $\mathbf{k} - \mathbf{K}$  appartient à la première zone de Brillouin. Ce vecteur équivalent est univoquement défini lorsqu'il appartient à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Ce n'est plus le cas lorsqu'il appartient à sa frontière, c'est-à-dire lorsqu'il appartient à l'un ou à plusieurs des plans de Bragg délimitant la première zone de Brillouin. Il faut donc énoncer quelques conditions supplémentaires pour finalement avoir pour chaque vecteur  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}$  un et un seul vecteur équivalent dans la première zone de Brillouin. On notera qu'il s'agit là de précautions oratoires qui ne joueront aucun rôle à la limite  $N_1, N_2$  et  $N_3$  tendant vers l'infini où l'ensemble  $\mathcal{L}$  devient un continu et la frontière de la première zone de Brillouin un ensemble de mesure nulle.

Notons  $\mathcal{L}_1$  le sous-ensemble des représentants de chaque classe d'équivalence de  $\mathcal{L}$  ainsi obtenus. Chaque vecteur de  $\mathcal{L}_1$  appartient donc à la première zone de Brillouin et caractérise une classe d'équivalence de  $\mathcal{L}$ . Chaque état de Bloch est caractérisé par un vecteur  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  et par un indice supplémentaire  $n$ . Cela dit, le nombre de vecteurs  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  vaut  $N_1 N_2 N_3$ . En effet en translatant l'ensemble  $\mathcal{L}_1$  selon tous les vecteurs du réseau réciproque  $\mathcal{B}^*$  on obtient un recouvrement de  $\mathcal{L}$  formé de parties disjointes présentant toutes la même cardinalité que  $\mathcal{L}_1$ . En conséquence la cardinalité de  $\mathcal{L}_1$  coïncide avec le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  d'une cellule primitive de  $\mathcal{B}^*$  soit  $N_1 N_2 N_3$  comme on le constate aisément à l'aide de (3.244). Similairement, en translatant la première zone de Brillouin selon tous les vecteurs du réseau réciproque  $\mathcal{B}^*$  on obtient un recouvrement de l'espace des  $\mathbf{k}$  formé de parties dont l'intersection est de mesure (de volume) nulle. En conséquence la mesure (le volume) de la première zone de Brillouin coïncide avec celle d'une cellule primitive de  $\mathcal{B}^*$  soit

$$|\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)|} \quad (3.256)$$

Ainsi la densité de modes  $\mathbf{k}$  dans la première zone de Brillouin a pour valeur

$$\frac{N_1 N_2 N_3}{(2\pi)^3} |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)| \quad (3.257)$$

et nous pouvons remarquer qu'à la limite  $N_1, N_2$  et  $N_3$  tendant vers l'infini

$$\frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1} \dots \rightarrow \frac{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{L}_1} d^3 \mathbf{k} \dots \quad (3.258)$$

Nous avons adopté ici une convention d'écriture qui assimile  $\mathcal{L}_1$  à la première zone de Brillouin à la limite  $N_1, N_2$  et  $N_3$  tendant vers l'infini.

Hormis la 1ère zone de Brillouin, on définit également les notions de 2ème, 3ème, etc. zones de Brillouin. La 2ème zone est l'ensemble des points de l'espace des  $\mathbf{k}$  pouvant être atteints à partir de la 1ère zone en ne traversant qu'un seul plan de Bragg. Récursivement la  $n + 1$  ème zone de Brillouin est l'ensemble des points de l'espace des  $\mathbf{k}$  n'appartenant pas à la  $n - 1$  zone et pouvant être atteints à partir de la  $n$  ème zone en ne traversant qu'un seul plan de Bragg. Toutes ces zones contiennent le même nombre de vecteurs  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}$  et possèdent la même mesure (volume).

### Fonctions de Wannier

Les états de Bloch décrits par les vecteurs  $|n, \mathbf{k}\rangle$ ,  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  sont des états stationnaires invariants sous l'action des translations du réseau de Bravais  $\mathcal{B}$ . Dans ces états l'électron est donc nécessairement fortement délocalisé. De caractère très différent sont les états décrits par les vecteurs suivants indexés par  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$ .

$$|n, \mathbf{R}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |n, \mathbf{k}\rangle \quad (3.259)$$

Vu (3.244 et 245), il découle de la définition précédente que les vecteurs  $|n, \mathbf{R}\rangle$  et  $|n, \mathbf{R}'\rangle$  coïncident dès que  $\mathbf{R} - \mathbf{R}' = N_j \mathbf{a}_j$ ,  $\forall j$ . Il est donc dès maintenant utile d'introduire le sous-ensemble  $\mathcal{B}_0$  des vecteurs  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$  de la forme (3.221) pour lesquels  $0 \leq n^i < N_i$ ,  $\forall i = 1, 2, 3$ . On peut ainsi indexer les vecteurs  $|n, \mathbf{R}\rangle$  de manière biunivoque par les vecteurs  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0$ .

Il est ensuite aisé de vérifier que la relation (3.259) s'inverse comme suit

$$|n, \mathbf{k}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.260)$$

la sommation relative à  $\mathbf{R}$  s'étendant à tous les vecteurs du réseau de Bravais appartenant à  $\mathcal{B}_0$ . Il suffit en effet de remarquer que

$$\frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad \forall \mathbf{k} \text{ et } \mathbf{k}' \in \mathcal{L}_1 \quad (3.261)$$

en vertu de (3.245) et compte tenu de (3.222 et 244).

Nous constatons ainsi que les vecteurs  $|n, \mathbf{R}\rangle$ ,  $\forall \mathbf{R} \in \mathcal{B}_0$  et  $\forall n$  forment une base de  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  et l'on vérifie aisément que cette base est orthonormée

$$\langle n', \mathbf{R}' | n, \mathbf{R} \rangle = \delta_n^{n'} \delta_{\mathbf{R}}^{\mathbf{R}'} \quad (3.262)$$

En effet, partant de la définition (3.259) et compte tenu de l'orthonormalité des vecteurs  $|n, \mathbf{k}\rangle$ ,  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  on a l'égalité

$$\langle n', \mathbf{R}' | n, \mathbf{R} \rangle = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \delta_n^{n'} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

où, toujours en vertu de (3.222, 244 et 245),

$$\frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} = \delta_{\mathbf{R}}^{\mathbf{R}'}, \quad \forall \mathbf{R} \text{ et } \mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0 \quad (3.263)$$

En résumé, le passage des vecteurs de base  $|n, \mathbf{k}\rangle$ ,  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  aux vecteurs de base  $|n, \mathbf{R}\rangle$ ,  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0$  définit une transformation unitaire de  $\mathcal{H}_{\text{électron}}$  ou encore, en termes physiques, un changement de représentation. L'intérêt qu'il y a à considérer les états décrits par les vecteurs  $|n, \mathbf{R}\rangle$ ,  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$  réside dans la manière dont les translations du réseau de Bravais agissent sur ces derniers vecteurs. En effet, il résulte immédiatement de la condition de Bloch (3.254) ainsi que de la définition (3.259) que la loi de transformation des vecteurs  $|n, \mathbf{R}\rangle$  sous l'action des translations s'écrit

$$T(\mathbf{R}') |n, \mathbf{R}\rangle = |n, \mathbf{R}' + \mathbf{R}\rangle \quad (3.264)$$



Pour mieux cerner la signification de cette dernière loi de transformation considérons la fonction d'onde  $\psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{x})$  correspondant au vecteur  $|n, \mathbf{R}\rangle$ . Sous l'action d'une translation de vecteur  $\mathbf{R}' \in \mathcal{B}$  cette dernière fonction d'onde est transformée en la fonction d'onde  $\psi'_{n\mathbf{R}}(\mathbf{x})$  définie par

$$\psi'_{n\mathbf{R}}(\mathbf{x}) = \psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{x} - \mathbf{R}'), \quad \forall \mathbf{x}$$

Or, la relation (3.264) implique que cette dernière fonction d'onde  $\psi'_{n\mathbf{R}}(\mathbf{x})$  coïncide avec la fonction d'onde  $\psi_{n, \mathbf{R}' + \mathbf{R}}(\mathbf{x})$ . En d'autres termes

$$\psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{x} - \mathbf{R}') = \psi_{n, \mathbf{R}' + \mathbf{R}}(\mathbf{x}), \quad \forall \mathbf{x}$$

Ainsi

$$\psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{x}) = W_n(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \quad (3.265)$$

où les fonctions  $W_n$ , coïncidant ainsi avec les fonctions d'onde  $\psi_{n0}$ , sont connues sous le nom de **fonctions de Wannier**.

Si, maintenant nous considérons la fonction d'onde  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  associée au vecteur  $|n, \mathbf{k}\rangle$  décrivant un électron de Bloch, alors il suit de la relation (3.260) et des considérations précédentes que cette dernière fonction d'onde peut s'écrire sous la forme

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} W_n(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \quad (3.266)$$

Or, parmi les différentes méthodes d'approximation qui sont proposées pour déterminer les états de Bloch, l'une d'entre elles appelée **la méthode des liaisons fortes** consiste à approcher la fonction d'onde de Bloch exacte par une expression de la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{x} - \mathbf{R})$$

satisfaisant automatiquement la condition de Bloch et où la fonction  $\phi$  est une combinaison linéaire finie de fonctions d'onde stationnaires de l'atome judicieusement choisies. Le problème approché se réduit alors à la recherche des coefficients de cette combinaison linéaire finie.

Or, dans l'expression approchée de la fonction d'onde de Bloch qui précède la fonction  $\phi$  décrit un état électronique localisé et joue un rôle similaire à celui des fonctions de Wannier dans l'expression exacte (3.266), Cette similitude permet d'envisager que dans des circonstances favorables les fonctions de Wannier elles aussi décrivent des **états électroniques localisés**.

### Méthode des liaisons fortes

Il existe de nombreuses méthodes d'approximation plus ou moins sophistiquées fournissant une approche des états de Bloch et de leurs énergies. Il est hors de notre propos de les présenter ici et nous renvoyons le lecteur aux ouvrages consacrés à la physique du solide. Nous nous limiterons ici à une brève présentation de la méthode dite des liaisons fortes déjà évoquée précédemment. La raison de cette présentation réside dans le fait que cette méthode fournit à peu de frais une première approche de **la structure de bande** du spectre d'énergie des électrons de Bloch et donne une première idée des mécanismes qui sont à l'origine de cette structure.

Dans la description de la méthode des liaisons fortes qui va suivre, nous ne tiendrons pas compte du spin de l'électron, ce dernier jouant un rôle totalement trivial dans le cadre de telles considérations. En outre, nous nous placerons dans le cas le plus simple, à savoir celui d'un cristal sans base. Autrement dit le cristal est monoatomique et les atomes occupent les positions correspondant au réseau de Bravais.

L'idée clé de la méthode consiste à approcher les fonctions d'onde de Bloch par des fonctions d'onde de la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \equiv \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{x} - \mathbf{R}), \quad \mathbf{k} \in \mathcal{L} \quad (3.267)$$

où la fonction  $\phi$  est une combinaison linéaire finie de fonctions d'onde stationnaires à 1 électron de l'atome judicieusement choisies. Autrement dit

$$\phi(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{x}) \quad \text{avec} \quad H_{\text{atome}} \phi_{\alpha}(\mathbf{x}) = E_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{x}) \quad (3.268)$$

où

$$H_{\text{atome}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{\text{atome}}(\mathbf{q}) \quad (3.269)$$

Le potentiel  $V_{\text{atome}}(\mathbf{x})$  est un potentiel self-consistant de l'atome.

On remarquera que les fonctions d'onde de la forme (3.267) satisfont la condition de Bloch (3.254) ainsi que les conditions aux limites de Born-von-Karman dès que le vecteur  $\mathbf{k}$  est de la forme (3.244).

L'énergie correspondante  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  de l'électron de Bloch est alors fournie par les valeurs propres de la restriction de l'hamiltonien (3.234) au sous-espace engendré par les fonctions de la forme (3.264) pour  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}$  fixé. A cause de l'invariance par translation (3.238) de l'hamiltonien  $H$  cela revient à demander que les équations suivantes soient satisfaites pour tout  $\alpha$

$$\int_V \phi_{\alpha}(\mathbf{x})^* H \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) d^3 x = \varepsilon_{\mathbf{k}} \int_V \phi_{\alpha}(\mathbf{x})^* \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) d^3 x \quad (3.270)$$

La suite est immédiate. Posons

$$H = H_{\text{atome}} + V'(\mathbf{q}) \quad (3.271)$$

Le potentiel  $V'(\mathbf{x})$  coïncide donc avec le potentiel du cristal  $V(\mathbf{x})$  où l'on a soustrait le potentiel atomique  $V_{\text{atome}}(\mathbf{x})$  de l'atome occupant le site  $\mathbf{R} = 0$ .

Enfin, compte tenu de (3.271) et (3.268), ainsi que de la définition (3.267) des fonctions  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ , il est facile de vérifier que les équations (3.270) sont équivalentes au système fini d'équations linéaires homogènes suivant pour les coefficients  $c_{\alpha}$  figurant dans la combinaison linéaire (3.268).

$$\sum_{\beta} \left[ (E_{\alpha} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) G_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + U_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right] c_{\beta} = 0, \quad \forall \alpha \quad (3.272)$$

Dans ce système d'équations nous avons posé

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int_V \phi_{\alpha}(\mathbf{x})^* \phi_{\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d^3 x \quad (3.273)$$

et

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int_V \phi_{\alpha}(\mathbf{x})^* V'(\mathbf{x}) \phi_{\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d^3 \mathbf{x} \quad (3.274)$$

Bien entendu le système d'équations linéaires (3.272) ne possède de solution non-triviale que si son déterminant caractéristique est nul ce qui nous fournit finalement les valeurs propres possibles  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  de  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  pour chaque  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}$

Autrement dit les valeurs de  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  ne sont autres que les valeurs propres de la matrice d'éléments

$$E_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} U_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}) (G(\mathbf{k})^{-1})_{\gamma\beta} \quad (3.275)$$

où  $(G(\mathbf{k})^{-1})_{\gamma\beta}$  désigne l'élément de la  $\gamma$ -ième ligne et de la  $\beta$ -ième colonne de la matrice inverse de la matrice d'éléments  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ .

Afin de mieux cerner la signification et le domaine de validité des résultats que nous venons d'établir imaginons que l'on dilate à l'infini le réseau de Bravais  $\mathcal{B}$  tout en conservant aux atomes leurs propriétés habituelles. En d'autres termes on fait tendre vers l'infini les constantes du réseau en maintenant la valeur de toutes les autres constantes physiques. Comme les fonctions d'onde stationnaires de l'atome  $\phi_{\alpha}(\mathbf{x})$  sont localisées, toutes les **intégrales de recouvrement**

$$\int_V \phi_{\alpha}(\mathbf{x})^* \phi_{\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d^3 \mathbf{x}$$

de même que les intégrales

$$\int_V \phi_{\alpha}(\mathbf{x})^* V'(\mathbf{x}) \phi_{\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d^3 \mathbf{x}$$

tendent vers zéro pour autant que  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$  soit non-nul. Lorsque  $\mathbf{R} = 0$  les intégrales de recouvrement valent  $\delta_{\alpha\beta}$  à cause de l'orthonormalisation des  $\phi_{\alpha}(\mathbf{x})$ . Quant aux intégrales de la forme précédente elles tendent également vers zéro car dans la région où les fonctions d'onde  $\phi_{\alpha}(\mathbf{x})$  sont significativement différentes de zéro le potentiel  $V'(\mathbf{x})$  est pratiquement nul

puisque, dans cette région, le potentiel du cristal  $V(\mathbf{x})$  tend vers le potentiel atomique  $V_{\text{atome}}(\mathbf{x})$  à la limite d'une dilatation infinie du réseau  $\mathcal{B}$ . En conséquence, dans cette limite

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \rightarrow \delta_{\alpha\beta}$$

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \rightarrow 0$$

et

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow E_{\alpha}$$

Ainsi, la méthode des liaisons fortes tend à devenir exacte lorsque les distances interatomiques croissent. Plus précisément, nous pouvons en conclure que "grosso modo" la méthode des liaisons fortes fournit une approche acceptable des états de Bloch lorsque les intégrales de recouvrement sont beaucoup plus petites que 1. Nous reviendrons plus loin sur les limitations pratiques que cela implique.

### Structure de bandes

En dehors de son utilité pratique la méthode des liaisons fortes donne, comme nous l'avons déjà mentionné, un aperçu des propriétés qualitatives du spectre d'énergie des électrons de Bloch. Pour mettre en évidence ces propriétés, commençons par considérer une situation particulièrement simple, celle dans laquelle les fonctions d'onde de Bloch peuvent être approchées à partir d'une seule fonction d'onde stationnaire  $\phi_{\alpha}(\mathbf{x}) \equiv \phi_{n0}(\mathbf{x})$  de l'atome associée à un niveau non-dégénéré  $n$  s de l'atome. Rappelons que dans cette discussion nous avons écarté les degrés de liberté associés au spin de l'électron. En accord avec les notations du § 3.4, notons  $\varepsilon_{n0}$  l'énergie de ce niveau. Dans ce cas la matrice (3.275) est de rang 1 et par conséquent, de manière immédiate

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{n0} + \frac{U(\mathbf{k})}{G(\mathbf{k})} \quad (3.276 \text{ i})$$

où

$$G(\mathbf{k}) = 1 + \sum_{\mathcal{B} \ni \mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} G_{\mathbf{R}} \quad (3.276 \text{ ii})$$

et

$$U(\mathbf{k}) = U_0 + \sum_{\mathcal{B} \ni \mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} U_{\mathbf{R}} \quad (3.276 \text{ iii})$$

avec

$$G_{\mathbf{R}} = \int_V \phi_{n0}(\mathbf{x})^* \phi_{n0}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d^3x$$

et

$$U_{\mathbf{R}} = \int_V \phi_{n0}(\mathbf{x})^* V'(\mathbf{x}') \phi_{n0}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) d^3x$$

On peut alors dégager le comportement dominant de  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  en fonction de  $\mathbf{k}$  en ne retenant dans les expressions (3.276 ii et iii), sous le signe somme, que les termes associés aux vecteurs  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$  désignant les plus proches voisins de  $\mathbf{R} = 0$ . Cette approximation paraît raisonnable puisque nous sommes assurés que l'importance des coefficients  $G_{\mathbf{R}}$  et  $U_{\mathbf{R}}$  va décroître rapidement lorsque  $|\mathbf{R}|$  croît. Soulignons par ailleurs, que les conditions de Born-von-Karman n'ont présentement pour seul effet que de limiter les valeurs de  $\mathbf{k}$  aux valeurs discrètes constituant le réseau  $\mathcal{L}$  voire  $\mathcal{L}_1$ . A la limite  $N_1, N_2$  et  $N_3$  tendant vers l'infini, les valeurs de  $\mathbf{k}$  forment un continu et  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  varie continûment en fonction de  $\mathbf{k}$  dans tout l'espace des  $\mathbf{k}$  et en particulier dans la première zone de Brillouin. La périodicité de  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  par rapport aux translations  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque  $\mathcal{B}^*$  ressort immédiatement des expressions (3.276 ii et iii). En conséquence, lorsque  $\mathbf{k}$  varie continûment, la valeur de  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  varie continûment dans l'intervalle fermé compris entre

$$\epsilon_{\min} = \inf_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}} \epsilon_{\mathbf{k}} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\max} = \sup_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}} \epsilon_{\mathbf{k}}$$

Revenons maintenant à l'expérience de pensée du cristal infiniment dilaté que l'on recontracte progressivement. Lorsque les constantes du réseau sont infinies  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{n0}, \forall \mathbf{k}$  et cette valeur propre  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  présente une dégénérescence d'ordre  $N_1 N_2 N_3$  égale au nombre d'atomes (dégénérescence d'échange). Lorsqu'on diminue les constantes du réseau, cette dégénérescence est levée et les valeurs propres  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ , au nombre de  $N_1 N_2 N_3$ , sont distribuées dans l'intervalle  $[\epsilon_{\min}, \epsilon_{\max}]$  et à la limite  $N_1, N_2$  et  $N_3 \rightarrow \infty$  ces valeurs forment un continu. C'est ce continu qu'on appelle une **bande d'énergie**. Et puisque cette bande résulte de la levée de dégénérescence du niveau  $n$  s de l'atome, on conviendra de l'appeler la bande  $n$  s. Cela dit, l'expression

(3.276) montre clairement que la différence  $\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}$  appelée la **largeur de la bande** sera d'autant plus faible que les intégrales de recouvrement associées aux plus proches voisins sont petites. Nous pouvons donc conclure qu'une bande sera d'autant plus étroite qu'elle nait d'un niveau d'énergie plus bas de l'atome puisque les fonctions d'onde correspondantes sont d'autant plus confinées au voisinage du noyau.

On entrevoit bien maintenant que les niveaux  $n p$  ou  $n d$  etc... de l'atome peuvent eux aussi donner naissance à des bandes d'énergie  $n p$  ou  $n d$  etc. Dans le cas des niveaux  $n p$  qui sont 3 fois dégénérés, les fonctions d'onde de Bloch sont approchées à l'aide des trois fonctions d'onde  $\phi_{\alpha}(\mathbf{x}) \equiv \phi_{n1m}(\mathbf{x})$ ,  $m = -1, 0, +1$ . Dans ce cas, la matrice (3.275) est de rang 3. Ainsi, pour chacun des  $N_1 N_2 N_3$  vecteurs  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  on obtient 3 valeurs propres  $\epsilon_{\mathbf{k}\nu}$  comptées avec leur ordre de multiplicité. Similairement, dans le cas des niveaux  $n d$  qui sont 5 fois dégénérés, les fonctions d'onde de Bloch sont approchées à l'aide des cinq fonctions d'onde  $\phi_{\alpha}(\mathbf{x}) \equiv \phi_{n2m}(\mathbf{x})$ ,  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ . La matrice (3.275) est de rang 5. Pour chacun des  $N_1 N_2 N_3$  vecteurs  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  on a 5 valeurs propres  $\epsilon_{\mathbf{k}\nu}$  comptées avec leur ordre de multiplicité et ainsi de suite.

Mais il s'agit là des situations les plus simples. Quant au principe, si l'on voulait être plus général, il faudrait se donner un ensemble de fonctions  $\phi_{\alpha}(\mathbf{x})$  correspondant à tous les niveaux physiquement importants de l'atome et considérer le problème aux valeurs propres de la matrice (3.275) dans sa généralité. Mais, dans la pratique cette dernière matrice pourra, en première approximation, présenter pour tout  $\mathbf{k}$  une structure de blocs diagonaux permettant une décomposition du problème initial en sous-problèmes indépendants ne concernant qu'une partie des niveaux de l'atome initialement considérés. C'est précisément ce qui se passe pour les niveaux très bas en énergie, correspondant aux électrons de coeur. Chaque niveau de coeur  $1 s, 2 s, \dots, 2 p, 3 p \dots, 3 d, \dots$  etc correspond à un bloc diagonal de rang 1, 3, 5, etc respectivement et conduit aux approches déjà décrites précédemment. En revanche, pour les niveaux d'énergie plus élevés un couplage entre niveaux distincts peut apparaître. On dit alors qu'il y a **hybridation** entre ces niveaux. A titre d'exemple, on rencontre une telle situation lorsqu'il s'agit de déterminer la structure de bande de métaux de transition possédant une couche extérieure de type  $s$  et une couche extérieure de type  $d$  partiellement occupée, typiquement  $4 s$  et  $3 d$ . Dans cette situation, la matrice (3.275) présentera un bloc diagonal découplé  $6 \times 6$  basé sur la fonction de type  $s$  et les 5 fonc-

tions de type  $d$  associées aux niveaux concernés. Le problème aux valeurs propres restreint à cette matrice  $6 \times 6$  fournira alors les énergies des électrons de Bloch correspondants, électrons dont on dira qu'ils sont hybridés  $s-d$ .

Voici, pour fixer les idées, l'allure qu'auraient typiquement les matrices (3.275) pour, par exemple, un cristal de nickel (cubique faces centrées,  $a = 3.52 \text{ \AA}$ ).

1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	4 s	3 d		Dimensions
	0	0	0	0	0	0	1 s	1
0		0	0	0	0	0	2 s	1
0	0		0	0	0	0	2 p	3
0	0	0		0	0	0	3 s	1
0	0	0	0		0	0	3 p	3
0	0	0	0	0			4 s	} 1 + 5
0	0	0	0	0			3 d	

Les blocs ombrés sont ceux pour lesquels les éléments de matrice sont significativement non-nuls. Les blocs hors diagonale formés d'éléments quasiment nuls traduisent l'absence de couplage interbande, c'est-à-dire d'hybridation. En revanche, les blocs  $4 s - 3 d$  hors diagonale traduisent l'existence d'une hybridation.

La méthode des liaisons fortes est la plus utile lorsqu'il s'agit de traiter les cas que nous venons de mentionner ainsi que d'étudier les propriétés électroniques des isolants. En revanche, pour les niveaux d'énergie élevés où les fonctions d'onde sont très étendues, les électrons sont très peu liés à l'atome et se comportent, dans le cristal, comme des électrons presque libres. La structure électronique attachée à ces électrons et notamment la structure de bande ne peut plus être investie par la méthode des liaisons fortes. Mais puisque de tels électrons sont proches de l'état libre, on peut envisager de traiter l'influence du potentiel  $V(x)$  de manière perturbative. L'approche



des valeurs propres  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  nécessite alors un calcul perturbatif au 2ième ordre. Une application immédiate des formules générales du calcul des perturbations nous conduit au résultat suivant

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + V_0 + \sum_{\mathcal{B}^* \ni \mathbf{K} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{K}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0}, \quad \mathbf{k} \in \mathcal{L} \quad (3.277 \text{ i})$$

où  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0$  désigne l'énergie de l'électron de Bloch libre

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (3.277 \text{ ii})$$

et où

$$V_{\mathbf{K}} = V_{-\mathbf{K}}^* = \frac{1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \int_{\mathcal{V}} V(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^3x, \quad \forall \mathbf{K} \in \mathcal{B}^* \quad (3.277 \text{ iii})$$

Bien entendu, l'expression précédente de  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  n'est valable que lorsque le niveau non-perturbé  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0$  est non-dégénéré, c'est-à-dire lorsque

$$\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 \neq \varepsilon_{\mathbf{k}}^0, \quad \forall \mathbf{K} \in \mathcal{B}^* \text{ non nul}$$

Or, ce cas est le cas générique. Il est facile de voir que la condition précédente n'est plus satisfaite dès que le vecteur  $\mathbf{k}$  appartient à un plan de Bragg. En fait, les plans de Bragg constituent des zones de croisement des valeurs propres de l'énergie pour les électrons de Bloch libres. L'effet du potentiel perturbateur  $V(\mathbf{x})$  est alors de produire des anti-croisements. En fait, lorsque  $\mathbf{k}$  appartient à 1 seul plan de Bragg caractérisé par un vecteur  $\mathbf{K} \in \mathcal{B}^*$ , alors la levée de dégénérescence est fournie par

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + V_0 \pm |V_{\mathbf{K}}|, \quad |\mathbf{k}-\mathbf{K}| = |\mathbf{k}| \quad (3.278)$$

Ainsi, lorsque  $\mathbf{k}$  appartient à la première zone de Brillouin et n'est pas proche de sa frontière, le résultat (3.277 i) s'applique. Au voisinage de la frontière, qui, rappelons-le, est la zone d'anti-croisement des valeurs propres, c'est le résultat (3.278) dont il faudra tenir compte. Nait ainsi une première bande d'énergie. Les mêmes considérations s'appliquent à la 2ième zone de

Brillouin, à la 3ième etc... et chaque zone donne naissance à une nouvelle bande d'énergie. Grâce à la relation d'équivalence (3.251) on peut alors rapporter l'expression de  $\epsilon_k$  à la première zone de Brillouin. Il faut dès lors distinguer les différents  $\epsilon_k$ ,  $k \in \mathcal{L}_1$  par un indice supplémentaire  $n$  jouant le rôle d'indice de bande.

Par exemple  $\epsilon_{nk}$ ,  $k \in \mathcal{L}_1$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  désignera, via la relation d'équivalence (3.251), une énergie  $\epsilon_k$  où  $k$  appartient à la  $n$ -ième zone de Brillouin. Ces différentes manières de décrire la structure de bande sont respectivement appelées **schéma de zone étendue** avec  $\epsilon_k$ ,  $k \in \mathcal{L}$  et **schéma de zone réduite** avec  $\epsilon_{nk}$ ,  $k \in \mathcal{L}_1$ . Enfin, on peut étendre ces deux schémas en un schéma dit de **zones répétées** avec  $\epsilon_{nk}$ ,  $k \in \mathcal{L}$ .

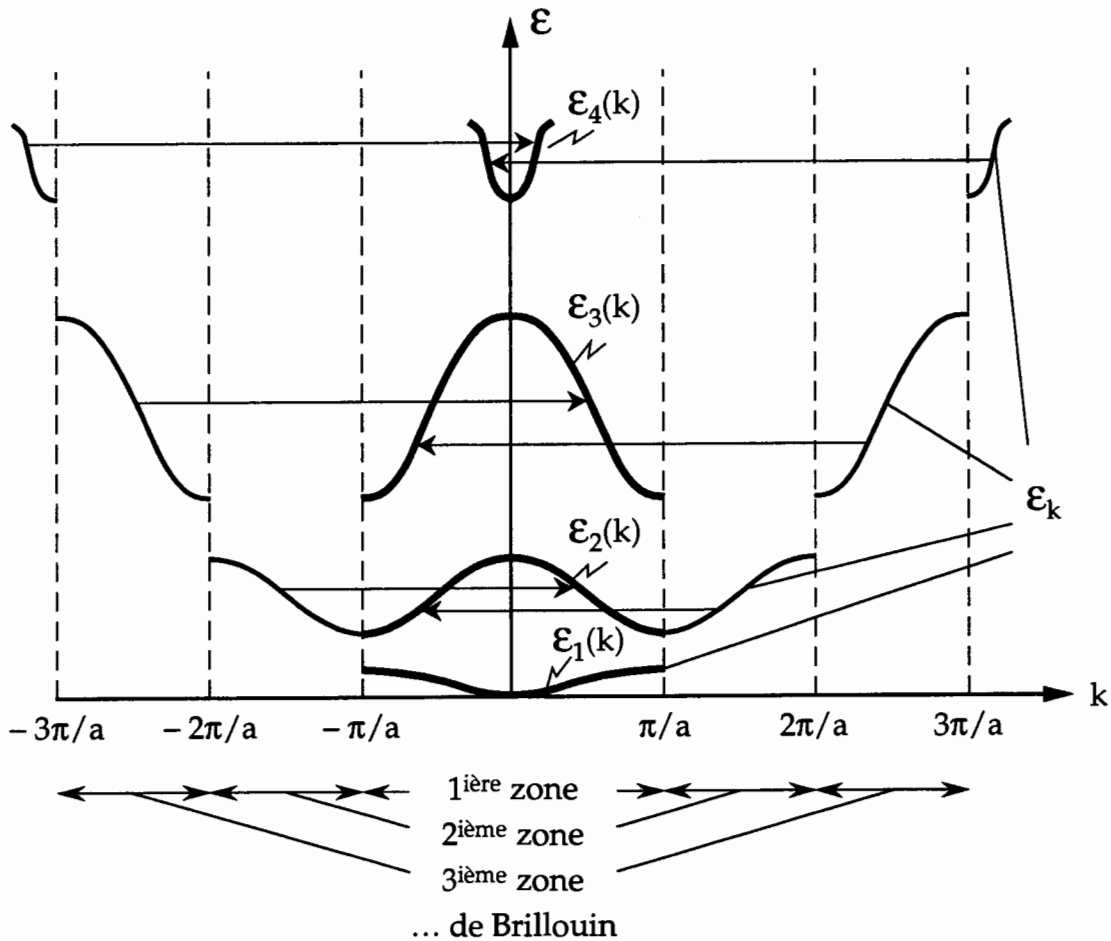


Figure illustrant dans le cas unidimensionnel d'un réseau de constante  $a$  les notions de schéma de zone étendue et de zone réduite. Les courbes épaisses dans la 1ère zone de Brillouin, représentant les branches  $\epsilon_n(k)$ , correspondent au schéma de zone réduite. La courbe fine (discontinue), représentant  $\epsilon_k$ , correspond au schéma de zone étendue.

L'approche qui vient d'être esquissée s'applique aux métaux dont les atomes présentent des électrons de valence  $s$  et  $p$  et une configuration électronique de gaz rare pour les électrons de coeur.

Les deux approches brièvement présentées ici se complètent et parmi les méthodes plus sophistiquées, dont nous n'avons fait que mentionner l'existence, certaines combinent en seul schéma les avantages de la méthode des liaisons fortes et la possibilité de décrire de manière satisfaisante des électrons proches de l'état libre.

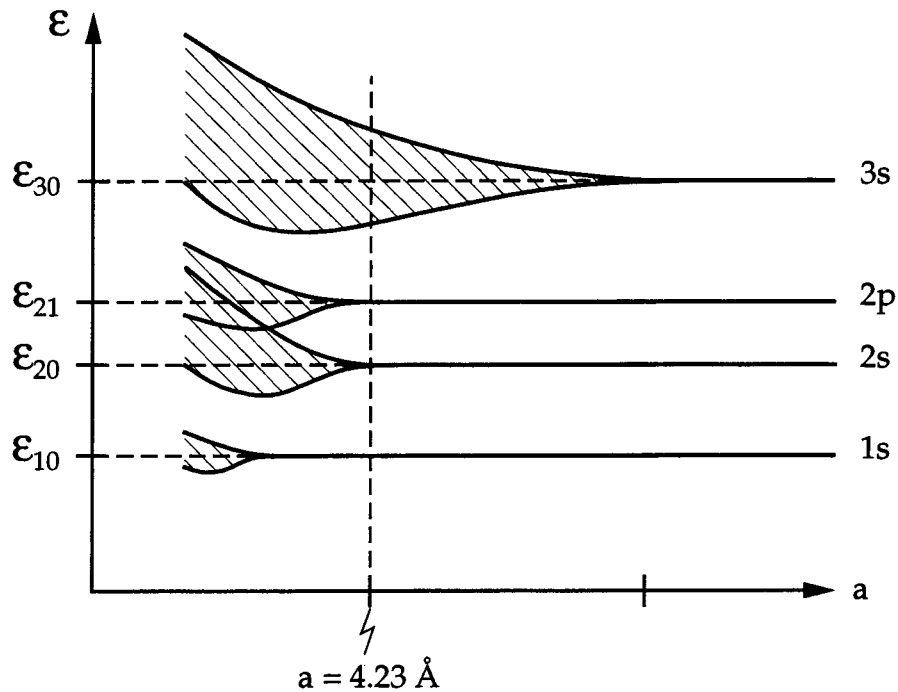


Figure de principe illustrant la formation des bandes dans cristal de Na (cubique centré) lorsqu'on fait varier la constante  $a$  du réseau. Lorsque  $a$  est suffisamment grand par rapport à la valeur physique  $a = 4.23 \text{ \AA}$ , toutes les bandes  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  et  $3s$ , présentent une largeur quasiment nulle. Cette largeur reste quasiment nulle pour les bandes  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$  lorsque  $a$  correspond à sa valeur physique. Par contre, la bande  $3s$  s'est considérablement élargie. C'est seulement pour des valeurs de la constante du réseau inférieures à la valeur physique que l'on assiste à la formation des bandes  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$  proprement dites.

### Cristal à $N$ électrons dans l'approximation du champ self-consistant

Ayant discuté les états stationnaires à 1 électron dans l'approximation du champ self-consistant, nous sommes en position de poser les bases formelles de la description du cristal à  $N$  électrons soumis aux conditions de Born-von-Karman. Dans la mesure où le cristal est électriquement neutre,

hypothèse qui est à la base de la construction du champ self-consistant, le nombre moyen d'électrons par cellule primitive est

$$N_0 = \sum_{j=1}^B Z_j \quad (3.279)$$

et le nombre d'électrons du cristal vaut

$$N = N_0 N_1 N_2 N_3 \quad (3.280)$$

Ainsi, les propriétés électroniques du cristal sont décrites à l'aide de la composante antisymétrique de l'espace de Hilbert  $(\mathcal{H}_{\text{électron}})^{\otimes N}$ . Dans l'approximation des électrons indépendants les états électroniques stationnaires du cristal sont décrits par les produits tensoriels antisymétrisés

$$|\tau_1, \dots, \tau_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{s \in S_N} \sigma(s) |\tau_{s(1)}\rangle \otimes \dots \otimes |\tau_{s(N)}\rangle \quad (3.281)$$

où les triples  $\tau \equiv (n, \mathbf{k}, m_s)$  caractérisant des états de Bloch de la bande  $n$ , de vecteur  $\mathbf{k}$  et de spin  $m_s$  sont tous distincts. L'énergie correspondante s'écrit

$$E(\tau_1, \dots, \tau_N) = \sum_{v=1}^N \varepsilon(\tau_v) \quad (3.282)$$

où nous avons posé  $\varepsilon(\tau) \equiv \varepsilon_{n\mathbf{k}}$ .

Comme dans le cas de l'atome et de la molécule, la description précédente en terme d'électrons indépendants fournit un point de départ pour une approche perturbative de l'influence de l'interaction coulombienne résiduelle et du couplage spin-orbite.

### Energie et surface de Fermi. Densité d'états.

Centrons maintenant notre attention sur l'énergie de l'état fondamental. En vertu de l'expression (3.282), cette énergie est associée aux  $N$  triples  $\tau_1, \dots, \tau_N$  distincts correspondant aux  $N$  niveaux d'énergie à 1 électron  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  les plus bas, compte tenu de leur dégénérescence par rapport au spin  $m_s$ . On appelle alors **l'énergie de Fermi**  $\varepsilon_F$  le plus élevé de ces niveaux d'énergie à 1 électron. Dans cette situation, l'état électronique est tel que tous les états de

Bloch d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi sont occupés, les états de Bloch d'énergie égale à l'énergie de Fermi pouvant être partiellement occupés. Mais cette notion est surtout utile à la limite du cristal infini  $N_1, N_2$  et  $N_3$  tendant vers l'infini. Dans cette limite, l'état électronique fondamental est l'état d'électrons indépendants où tous les états à 1 électron  $|\tau\rangle$ ,  $\tau = (n, \mathbf{k}, m_s)$  pour lesquels  $\epsilon_{n\mathbf{k}} \leq \epsilon_F$  sont occupés. On dira qu'une bande  $n$  est **complètement occupée** si  $\epsilon_{n\mathbf{k}} \leq \epsilon_F$  pour tout  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$ . Elle est **inoccupée ou vide** si par contre  $\epsilon_{n\mathbf{k}} > \epsilon_F$  pour tout  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$ . Enfin, elle est **partiellement occupée** si il existe des vecteurs  $\mathbf{k}$  pour lesquels  $\epsilon_{n\mathbf{k}} \leq \epsilon_F$  et d'autres vecteurs  $\mathbf{k}$  pour lesquels  $\epsilon_{n\mathbf{k}} > \epsilon_F$ . Autrement dit pour une telle bande

$$\epsilon_{\min} \leq \epsilon_F < \epsilon_{\max}$$

Lorsqu'une bande est partiellement occupée, l'ensemble des vecteurs  $\mathbf{k}$  pour lesquels  $\epsilon_{n\mathbf{k}} = \epsilon_F$  définit une surface appelée la **n-ième branche de la surface de Fermi**. Cette surface sépare le domaine des vecteurs  $\mathbf{k}$  correspondant à des états  $(n, \mathbf{k}, m_s)$  occupés du domaine des vecteurs  $\mathbf{k}$  correspondant à des états  $(n, \mathbf{k}, m_s)$  qui ne le sont pas. Bien entendu, plusieurs bandes peuvent être partiellement occupées. L'ensemble des branches correspondantes de la surface de Fermi constituent la **surface de Fermi** proprement dite. Finalement, il se peut que certaines bandes soient complètement occupées et toutes les autres inoccupées. Dans ce cas, la surface de Fermi se réduit trivialement à 1 ou plusieurs points isolés. La zone d'énergie comprise entre le niveau d'énergie occupé le plus haut et le niveau d'énergie inoccupé le plus bas constitue une **zone d'énergies interdites** appelée "band gap" dans la terminologie anglo-saxonne, littéralement une lacune.

Dans les applications du formalisme que nous venons de développer, il est fréquent que l'on considère des grandeurs extensives  $F$  fournies par des sommes de la forme

$$F = \sum_{(n, \mathbf{k}, m_s)} f(n, \mathbf{k}, m_s)$$

où  $f$  désigne une grandeur attachée à chaque état à 1 électron  $(n, \mathbf{k}, m_s)$ . Bien entendu, à la limite  $N_1, N_2$  et  $N_3$  tendant vers l'infini, c'est la densité associée à cette grandeur extensive que l'on considère. On considère donc la densité

$$u_F = \frac{1}{N_1 N_2 N_3 | \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3) |} \sum_{(n, \mathbf{k}, m_s)} f(n, \mathbf{k}, m_s)$$

qui, compte tenu de (3.258), s'écrit

$$u_F = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{n, m_s} \int_{\mathcal{L}_1} f(n, \mathbf{k}, m_s) d^3 \mathbf{k} \quad (3.283)$$

à la limite du cristal infini.

Or, bien souvent la grandeur  $f(n, \mathbf{k}, m_s)$  ne dépend que de l'énergie  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  de l'état à 1 électron considéré. Dans ces conditions, la densité (3.283) peut s'exprimer sous la forme suivante

$$u_F = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\mathcal{L}_1} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) d^3 \mathbf{k}$$

et la fonction

$$g_n(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{L}_1} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) d^3 \mathbf{k} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\{\mathbf{k} | \varepsilon_{n\mathbf{k}} = \varepsilon\}} \frac{d\sigma(\mathbf{k})}{|\mathbf{grad}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}}|} \quad (3.284)$$

fournie par une intégrale de surface sur la surface de l'espace des  $\mathbf{k}$  déterminée par l'équation  $\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \varepsilon$  et où  $d\sigma(\mathbf{k})$  désigne l'élément de surface, est appelée la **densité d'états de la bande n**. Quant à la somme

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon) \quad (3.285)$$

elle fournit la densité d'états proprement dite et finalement, compte tenu de ces dernières définitions,

$$u_F = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) \quad (3.286)$$

Voici un exemple important concernant le cristal à la température absolue  $T$ . La densité moyenne d'énergie électronique  $u_e(T)$  est fournie par

l'intégrale

$$u_e(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \varepsilon f(\mu, T, \varepsilon) g(\varepsilon) \quad (3.287)$$

où  $f(\mu, T, \varepsilon)$  désigne la distribution statistique de Fermi-Dirac pour le potentiel chimique  $\mu$  et pour la température  $T$

$$f(\mu, T, \varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1} \quad (3.288)$$

La valeur du potentiel chimique en fonction de la température  $T$  est imposée par la densité électronique moyenne  $n_0$  puisque nécessairement

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon f(\mu, T, \varepsilon) g(\varepsilon) = n_0 \quad (3.289)$$

Notamment, à température nulle, le potentiel chimique coïncide avec l'énergie de Fermi.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = \varepsilon_F$$

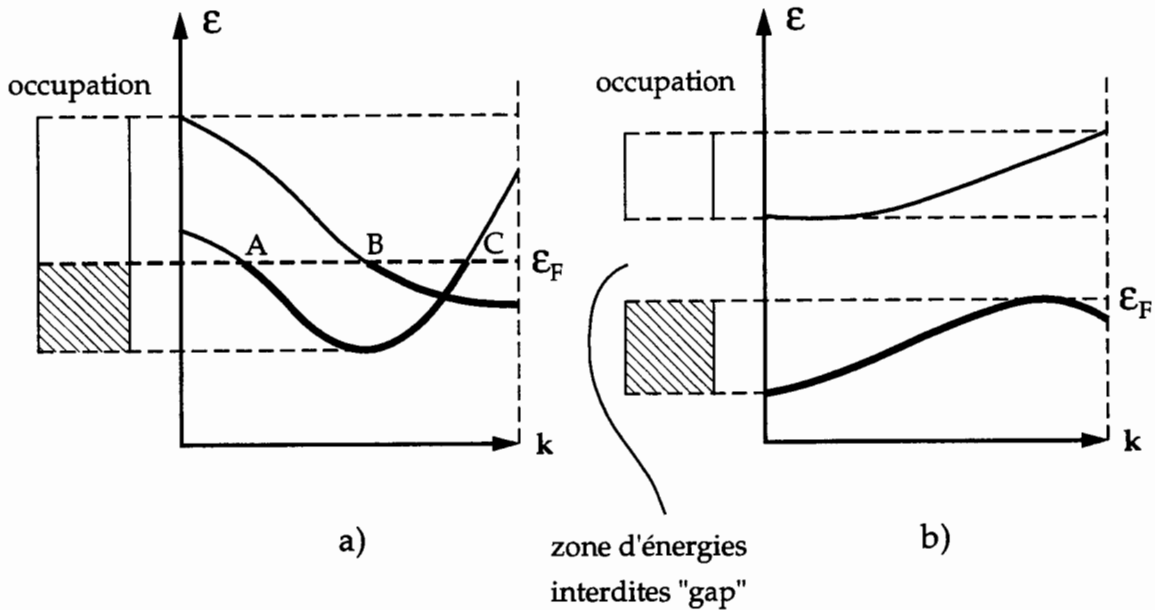
On remarquera que l'intégrand figurant dans l'expression (3.284) peut devenir singulier lorsque  $\text{grad}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}} = 0$  autrement dit, chaque fois que  $\mathbf{k}$  correspond à un extremum local de l'énergie  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  dans la bande  $n$ . On se convaincra aisément que ces singularités sont intégrables. Il est également aisé de constater que de telles singularités produisent des discontinuités de la dérivée  $dg_n/d\varepsilon$ . Celles-ci sont connues sous le nom de **singularités de van Hove**.

### Métaux, isolants et semi-conducteurs

Nous avons déjà évoqué le fait que dans un cristal les bandes d'énergie pouvaient être occupées à différents degrés. Bien entendu, ces divers degrés d'occupation dépendent du nombre d'électrons des atomes à partir desquels le cristal est formé et du recouvrement éventuel des bandes nées des divers niveaux d'énergie de ces atomes. Lorsqu'il n'y a pas de recouvrement des

bandes, un niveau atomique entièrement occupé donnera naissance à une bande complètement occupée alors qu'un niveau atomique partiellement occupé donnera naissance à une bande partiellement remplie. Pourtant un niveau atomique complètement occupé peut également donner naissance à une bande partiellement remplie lorsque la bande issue de ce niveau se recouvre avec une bande issue d'un niveau atomique inoccupé. Dans ces conditions, une partie des électrons de la bande associée au niveau atomique complètement occupé vont occuper partiellement la bande issue du niveau atomique inoccupé, situation qui, d'une manière imagée, fait penser aux vases communicants.

Les cristaux pour lesquels une bande est partiellement occupée correspondent aux **métaux**, Dans le cas contraire, ce qui présuppose l'existence d'une zone d'énergies interdites ou "gap" entre la plus haute bande complètement occupée et la plus basse bande vide, il s'agit d'**isolants** ou encore de **diélectriques** car un transport dirigé de charges est impossible par des électrons occupant complètement une bande.



Figures de principe illustrant les deux situations a) d'une bande partiellement occupée (métal) b) d'une bande complètement occupée (isolant). L'axe  $k$  symbolise la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin et les courbes représentent des relations de dispersion  $\epsilon_n(k)$ . La partie renforcée de ces courbes correspond aux états occupés. Ainsi, dans la figure a) les points A et C représentent une branche de la surface de Fermi et le point B une autre branche. Dans le cas de la figure b) la surface de Fermi elle-même se réduit à 1 ou plusieurs points isolés dans l'espace des  $k$ .



Bien entendu, les considérations qui précèdent présupposent une température  $T$  nulle. Qu'en est-il lorsque la température est positive ? Dans le cas des métaux, la température n'a que peu d'influence sur les propriétés électroniques pour autant que l'on reste dans la zone des températures pour lesquelles une structure cristalline existe. Quant aux isolants, il en est de même tant que la largeur de la zone d'énergies interdites ou "gap" n'est pas trop petite. En revanche, lorsque cette largeur est de l'ordre ou inférieure à 1 eV, une partie des électrons occupent (en moyenne statistique) la bande qui était vide à température nulle. Les propriétés électroniques du cristal s'en trouvent modifiées; le diélectrique devient un **semi-conducteur**. Le nombre des électrons dans la bande initialement vide, appelée présentement la **bande de conduction**, varie sensiblement avec la température. Le transport des charges est alors assuré non seulement par les électrons de la bande de conduction, mais également par les électrons de la bande initialement complètement occupée, appelée présentement la **bande de valence**.

### **3.10 Vibrations du cristal dans l'approximation adiabatique harmonique.**

#### **Phonons.**

La description du cristal présentée au paragraphe précédent faisait intervenir, comme seuls degrés de liberté dynamiques, ceux des électrons. Ceux des noyaux étaient réduits au rang de paramètres géométriques extérieurs fixes. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de présenter la description complémentaire dans laquelle seuls les degrés de liberté des noyaux sont pris en compte. Alors que le premier schéma descriptif fournit une première approche des propriétés électroniques du cristal, le second va nous fournir une première approche des propriétés vibratoires du cristal. Un tel découplage entre les degrés de liberté électroniques et vibrationnels est bien entendu subordonné à l'approximation adiabatique déjà formulée au paragraphe 3.7.

Pour ce qui concerne le domaine d'applicabilité de cette approximation, on peut répéter mot pour mot les commentaires du paragraphe 3.9. L'approximation adiabatique s'applique lorsque le mouvement (ou l'agitation) des noyaux crée peu d'excitations électroniques. On peut donc typiquement envisager son application dans l'étude des isolants et des semi-conducteurs. Dans le cas des métaux, "à priori" plus délicat, la pratique empirique montre qu'elle s'applique également de manière satisfaisante. Au-delà de ces considérations, il faut dire que l'utilisation conjointe des deux schémas, qui sont, une première description des propriétés électroniques du cristal en termes d'électrons de Bloch indépendants et celui que nous allons développer décrivant les modes vibratoires du cristal en termes de phonons, fournit un cadre théorique à partir duquel une approche plus élaborée des propriétés du cristal peut être développée par la prise en compte de manière perturbative ou autre.

- i) de l'interaction coulombienne résiduelle entre les électrons de Bloch (interaction électron-électron)
- ii) de l'interaction résiduelle entre les électrons et les noyaux (interaction électron-phonon)
- iii) et éventuellement des contributions anharmoniques de l'interaction entre noyaux (interaction phonon-phonon)

C'est en fait dans ce cadre élargi, permettant de déborder du strict cadre de l'approximation adiabatique, que nous aborderons au Chapitre 9 l'étude de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et le cristal.

### Théorie classique des vibrations harmoniques du cristal

La démarche que nous allons adopter s'inspire naturellement de celle que nous avons élaborée au paragraphe 3.7 pour l'étude des vibrations moléculaires. Présentement, nous supposons que le cristal est macroscopiquement immobile, autrement dit qu'il n'est ni animé d'un mouvement de translation global ni d'un mouvement de rotation global. S'agissant d'une structure cristalline caractérisée par un réseau de Bravais  $\mathcal{B}$  et d'une base  $\beta_j$ ,  $j = 1, \dots, B$  les positions d'équilibre des noyaux s'écrivent

$$\mathbf{R}_\mu^{(0)} \equiv \mathbf{R} + \beta_j, \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad \text{et} \quad j = 1, \dots, B \quad (3.290)$$

où l'indice  $\mu$  caractérisant le noyau concerné n'est autre que le couple  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$ . En d'autres termes, les noyaux sont indicés par leurs positions d'équilibre respectives. Ainsi, une configuration hors équilibre du cristal est décrite par l'ensemble des vecteurs

$$\mathbf{R}_\mu = \mathbf{R}_\mu^{(0)} + \mathbf{Q}_\mu, \quad \forall \mu \quad (3.291)$$

où chaque vecteur  $\mathbf{Q}_\mu$  fixe la position relative du noyau d'indice  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$  par rapport à sa position d'équilibre de référence. Similairement, nous notons  $\mathbf{P}_\mu$  la quantité de mouvement du noyau d'indice  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$ .

Dans le cadre de l'approximation harmonique, l'énergie potentielle du cristal est une forme quadratique positive des vecteurs de déplacement  $\mathbf{Q}_\mu$ . Plus précisément

$$V_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}(\mathbf{Q}.) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \mu'} D_{i' i}^{\mu \mu'} Q_\mu^i Q_{\mu'}^{i'} \quad (3.292)$$

où

$$D_{i' i}^{\mu \mu'} = D_{i' i}^{\mu' \mu} \equiv \frac{\partial^2 V_{\text{cristal}}(\mathbf{R}^{(0)})}{\partial R_\mu^i \partial R_{\mu'}^{i'}} \quad (3.293)$$

étant entendu que  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$  et  $\mu' \equiv (\mathbf{R}', j')$  avec  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}' \in \mathcal{B}$  et  $j, j' = 1, \dots, B$ .

Pour la suite, il est extrêmement commode d'adopter l'écriture matricielle suivante.

$$P(\mathbf{R}) \equiv \begin{bmatrix} P_{(\mathbf{R}, 1)} \\ \dots \\ P_{(\mathbf{R}, B)} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} P_{(\mathbf{R}, 1)}^1 \\ P_{(\mathbf{R}, 1)}^2 \\ \dots \\ P_{(\mathbf{R}, B)}^3 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad Q(\mathbf{R}) \equiv \begin{bmatrix} Q_{(\mathbf{R}, 1)} \\ \dots \\ Q_{(\mathbf{R}, B)} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} Q_{(\mathbf{R}, 1)}^1 \\ Q_{(\mathbf{R}, 1)}^2 \\ \dots \\ Q_{(\mathbf{R}, B)}^3 \end{bmatrix} \quad (3.294)$$

Ainsi, les matrices colonne  $P(\mathbf{R})$  et  $Q(\mathbf{R})$  pour  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$  fixé décrivent l'état dynamique des noyaux appartenant à la cellule primitive positionnée en  $\mathbf{R}$ . Le cristal est ainsi décrit comme une assemblée de molécules identiques distribuées périodiquement selon le réseau de Bravais  $\mathcal{B}$ .

Similairement, notons  $\mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  la matrice  $3B \times 3B$  formée à l'aide des coefficients (3.293) pour  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}'$  fixés, de telle manière que l'énergie potentielle puisse être écrite sous la forme

$$V_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \mathcal{B}} Q(\mathbf{R})^T \mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') Q(\mathbf{R}') \quad (3.295)$$

où  $Q(\mathbf{R})^T$  désigne la matrice ligne obtenue par transposition de la matrice colonne  $Q(\mathbf{R})$ . On notera, qu'en vertu des propriétés symétrie des coefficients (3.292) les matrices  $\mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  possèdent les propriétés de symétrie

$$\mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')^T = \mathcal{D}(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \quad (3.296)$$

A l'aide des conventions d'écriture que nous venons d'introduire nous pouvons écrire l'hamiltonien gouvernant l'évolution du cristal harmonique sous la forme

$$H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}(P, Q) = \frac{1}{2} \left( \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} P(\mathbf{R})^T \mathcal{M}^{-1} P(\mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \mathcal{B}} Q(\mathbf{R})^T \mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') Q(\mathbf{R}') \right) \quad (3.297)$$

où  $\mathcal{M}$ , la matrice de masse, est la matrice diagonale  $3 B \times 3 B$  d'éléments

$$\mathcal{M}_{i i'}^{j j'} = M_j \delta^{j j'} \delta_{i i'} \quad (3.298)$$

puisque la masse des noyaux d'indice  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$  ne dépend que de  $j$ .

Les équations canoniques dérivant de l'hamiltonien harmonique précédent constituent un système d'équations différentielles pouvant matriciellement s'écrire

$$\dot{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}) = \mathcal{M}^{-1} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}} \mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \mathbf{Q}(\mathbf{R}') \quad (3.299)$$

Jusqu'ici, l'invariance des propriétés dynamiques du cristal sous l'action des translations du réseau de Bravais n'a pas encore été prise en compte. Il est manifeste que cette invariance implique que les équations précédentes soient invariantes sous l'action des translations du réseau de Bravais. Pour la première des équations (3.299) cette propriété est déjà acquise. Quant à la seconde, il faut et il suffit que les matrices  $\mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  ne dépendent que de la différence  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ . C'est là une condition nécessaire et suffisante pour que les forces exercées sur les noyaux d'une cellule primitive en  $\mathbf{R}$  ne dépendent de la configuration des noyaux des autres cellules primitives en  $\mathbf{R}'$  qu'au travers de constantes ne dépendant que de la position relative des cellules primitives en  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}'$ . Dorénavant, nous écrivons donc  $\mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  en lieu et place de  $\mathcal{D}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ . Ainsi

$$\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}} \mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{Q}(\mathbf{R}') \quad (3.300)$$

En plus des propriétés d'invariance par translation qui viennent d'être énoncées, les matrices réelles  $\mathcal{D}(\mathbf{R})$  possèdent la propriété de symétrie

$$\mathcal{D}(\mathbf{R})^T = \mathcal{D}(-\mathbf{R}) \quad (3.301)$$

conséquence directe des relations de symétrie (3.296) combinées avec l'invariance par translation.

### Modes vibratoires propres du cristal

Commençons par introduire les matrices  $3B \times 3B$  complexes définies pour tout  $\mathbf{k}$  comme suit

$$\mathcal{K}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathcal{D}(\mathbf{R}) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \quad (3.302)$$

Il est évident, vu (3.249), que ces matrices possèdent la périodicité du réseau réciproque  $\mathcal{B}^*$  relativement au vecteur  $\mathbf{k}$ . En outre, elles sont hermitiques

$$\mathcal{K}(\mathbf{k})^+ = \mathcal{K}(\mathbf{k}), \quad \forall \mathbf{k} \quad (3.303)$$

En effet, compte tenu la propriété de symétrie (3.301) et sachant que la matrice  $(\sqrt{\mathcal{M}})^{-1}$  est hermitique, on a

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(\mathbf{k})^+ &= \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathcal{D}(\mathbf{R})^T (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} = \\ &= \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (-\mathbf{R})} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathcal{D}(-\mathbf{R}) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} = \mathcal{K}(\mathbf{k}), \quad \forall \mathbf{k} \end{aligned}$$

Enfin, puisque les matrices  $\mathcal{D}(\mathbf{R})$  sont réelles, on a encore la relation

$$\mathcal{K}(\mathbf{k})^* = \mathcal{K}(-\mathbf{k}), \quad \forall \mathbf{k} \quad (3.304)$$

Chaque matrice  $\mathcal{K}(\mathbf{k})$  est donc diagonalisable et toutes ses valeurs propres sont positives ou nulles. Ses vecteurs propres  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ ,  $n = 1, \dots, 3B$

$$\mathcal{K}(\mathbf{k}) \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \omega_n(\mathbf{k})^2 \varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad (3.305)$$

sont orthonormalisables

$$\varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \varepsilon_m(\mathbf{k}) = \delta_m^n \quad (3.306)$$

et compte tenu de la relation de symétrie (3.305), peuvent être choisis et indicés de telle manière que

$$\varepsilon_n(\mathbf{k})^* = \varepsilon_n(-\mathbf{k}) \quad \text{et} \quad \omega_n(\mathbf{k}) = \omega_n(-\mathbf{k}), \quad \forall \mathbf{k} \quad (3.307)$$

Pour les développements ultérieurs de la théorie et ses applications, il est commode d'adopter dès maintenant un équivalent des conditions de Born-von Karman du paragraphe précédent.

Présentement, cela consiste à limiter le cristal aux noyaux d'indices  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$  pour lesquels  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0$ . Ensuite, nous conviendrons que l'évolution est gouvernée par les équations

$$\dot{Q}(\mathbf{R}) = \mathcal{M}^{-1} P(\mathbf{R})$$

$$\text{et} \quad \dot{P}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0} \mathcal{D}_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}') Q(\mathbf{R}'), \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B}_0 \quad (3.308)$$

où nous avons posé

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{R}) = \sum_{m_1, m_2, m_3 = -\infty}^{+\infty} \mathcal{D} \left( \mathbf{R} + \sum_{i=1}^3 m_i N_i \mathbf{a}_i \right) \quad (3.309)$$

En d'autres termes, les noyaux du cristal rendu fini subissent les forces qu'ils subiraient dans le cristal infini où les positions des noyaux seraient rigidement liées par des conditions de périodicité de la forme

$$Q(\mathbf{R}) = Q(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) \quad , \quad \forall i=1, 2, 3 \quad \text{et} \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B}$$

à chaque instant. Dans ces conditions l'hamiltonien gouvernant l'évolution du cristal astreint aux conditions de Born-von-Karman s'écrit

$$H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}} = \quad (3.310)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} P(\mathbf{R})^T \mathcal{M}^{-1} P(\mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0} Q(\mathbf{R})^T \mathcal{D}_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}') Q(\mathbf{R}') \right)$$

Enfin, pour la suite, il est utile de remarquer que les matrices  $\mathcal{D}_0(\mathbf{R})$  satisfont par construction les conditions de périodicité

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{R}) = \mathcal{D}_0(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i), \quad \forall i=1,2,3 \quad \text{et} \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad (3.311 \text{ i})$$

et que l'égalité suivante est vérifiée dans la mesure où  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}$ .

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathcal{D}_0(\mathbf{R}) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} = \\ & = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathcal{D}(\mathbf{R}) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \equiv \mathbf{K}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.311 \text{ ii})$$

Rappelons que l'ensemble  $\mathcal{L}$  est défini sous (3.247).

Introduisons maintenant les variables réelles  $p_{\mathbf{k}n}$  et  $q_{\mathbf{k}n}$ ,  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$ , définies par la relation suivante dans laquelle on reconnaît le correspondant naturel des relations (3.114) pour la molécule.

$$p_{\mathbf{k}n} - i\omega_n(\mathbf{k}) p_{\mathbf{k}n} = \quad (3.312)$$

$$\frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \left( (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} P(\mathbf{R}) - i\omega_n(\mathbf{k}) \sqrt{\mathcal{M}} Q(\mathbf{R}) \right)$$

Cette dernière relation est aisément inversible. Prenons-en le conjugué complexe et remplaçons-y  $\mathbf{k}$  par  $-\mathbf{k}$ . Compte tenu des relations de symétrie (3.307) il vient

$$p_{-\mathbf{k}n} + i\omega_n(\mathbf{k}) p_{-\mathbf{k}n} =$$

$$\frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \left( (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} P(\mathbf{R}) + i\omega_n(\mathbf{k}) \sqrt{\mathcal{M}} Q(\mathbf{R}) \right)$$

Connaissant la relation d'orthonormalité

$$\frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \varepsilon_n(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} = \delta_n^n \delta_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}}, \quad \forall \mathbf{k} \text{ et } \mathbf{k}' \in \mathcal{L}_1$$

$$(3.313)$$



on résout aisément les deux équations précédentes par rapport à  $P(\mathbf{R})$  et  $Q(\mathbf{R})$ . On obtient ainsi les expressions suivantes

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \times \quad (3.314 \text{ i})$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1} \sum_n (p_{\mathbf{k}n} - i \omega_n(\mathbf{k}) q_{\mathbf{k}n}) \sqrt{\mathcal{M}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \text{c.c} \right\}$$

et

$$Q(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \times \quad (3.314 \text{ ii})$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1} \sum_n \frac{i}{\omega_n(\mathbf{k})} (p_{\mathbf{k}n} - i \omega_n(\mathbf{k}) q_{\mathbf{k}n}) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \varepsilon_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \text{c.c} \right\}$$

dans lesquelles on reconnaît les correspondants naturels des expressions (3.113) pour la molécule. On constatera sans difficulté que présentement les sommes directes des  $N_1 N_2 N_3$  vecteurs

$$\frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varepsilon_n(\mathbf{k}), \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B}_0$$

pour  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  et  $n$  fixés, jouent le même rôle que les vecteurs notés  $X_\alpha$  dans le cadre de la théorie classique des vibrations moléculaires. L'absence d'une similitude totale entre les relations (3.113) et les relations (3.314) provient du fait que ces derniers vecteurs somme directe sont complexes.

Au travers des relations (3.312) les équations d'évolution (3.308) nous fournissent alors les équations gouvernant l'évolution des grandeurs  $p_{\mathbf{k}n}$  et  $q_{\mathbf{k}n}$ . En effet,  $\forall \mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  et  $\forall n$

$$\begin{aligned} & \dot{p}_{\mathbf{k}n} - i \omega_n(\mathbf{k}) \dot{q}_{\mathbf{k}n} = \\ & = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \left( (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \dot{P}(\mathbf{R}) - i \omega_n(\mathbf{k}) \sqrt{\mathcal{M}} \dot{Q}(\mathbf{R}) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \times \\
\varepsilon_n(\mathbf{k})^+ &\left( - \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathcal{D}_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \sqrt{\mathcal{M}} Q(\mathbf{R}') - i\omega_n(\mathbf{k}) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \times \\
\varepsilon_n(\mathbf{k})^+ &\left( - \mathcal{K}(\mathbf{k}) \sqrt{\mathcal{M}} Q(\mathbf{R}') - i\omega_n(\mathbf{k}) (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathbf{P}(\mathbf{R}') \right) \\
&= \frac{-i\omega_n(\mathbf{k})}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \left( -i\omega_n(\mathbf{k}) \sqrt{\mathcal{M}} Q(\mathbf{R}') + (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \mathbf{P}(\mathbf{R}') \right)
\end{aligned}$$

Dans ce développement, la première égalité suit de la définition (3.312) et la deuxième découle des équations d'évolution (3.308). La troisième résulte des égalités (3.311 i et ii) et la dernière du fait que

$$\varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \mathcal{K}(\mathbf{k}) = (\mathcal{K}(\mathbf{k})^+ \varepsilon_n(\mathbf{k}))^+ = (\mathcal{K}(\mathbf{k}) \varepsilon_n(\mathbf{k}))^+ = \varepsilon_n(\mathbf{k})^+ \omega_n(\mathbf{k})^2$$

compte tenu du caractère hermitique de la matrice  $\mathcal{K}(\mathbf{k})$ .

Ainsi, nous constatons que

$$\dot{p}_{\mathbf{k}n} - i\omega_n(\mathbf{k}) \dot{q}_{\mathbf{k}n} = -i\omega_n(\mathbf{k}) (p_{\mathbf{k}n} - i\omega_n(\mathbf{k}) q_{\mathbf{k}n})$$

Après identification des parties réelles et imaginaires, nous obtenons finalement les équations d'évolution suivantes pour les variables  $p_{\mathbf{k}n}$  et  $q_{\mathbf{k}n}$ ,  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$

$$\dot{q}_{\mathbf{k}n} = p_{\mathbf{k}n} \quad \text{et} \quad \dot{p}_{\mathbf{k}n} = -\omega_n(\mathbf{k})^2 q_{\mathbf{k}n} \quad (3.315)$$

Ces dernières équations dérivent donc de l'hamiltonien

$$H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}(p, q) = \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1} \sum_{n=1}^{3B} \frac{p_{\mathbf{k}n}^2 + \omega_n(\mathbf{k})^2 q_{\mathbf{k}n}^2}{2} \quad (3.316)$$

L'interprétation physique des ces derniers résultats est immédiate. Les couples de variables canoniquement conjuguées  $(p_{\mathbf{k}n}, q_{\mathbf{k}n})$ ,  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$ ,  $n = 1, \dots, 3B$  évoluent indépendamment les uns des autres et, dans la mesure où la valeur propre  $\omega_n(\mathbf{k})^2$  est non-nulle, leur comportement dynamique est celui d'un oscillateur harmonique de pulsation propre  $\omega_n(\mathbf{k})$ . Ainsi, à chaque couple  $(\mathbf{k}, n)$  telle que  $\omega_n(\mathbf{k}) \neq 0$  correspond un **mode vibratoire propre** du cristal. Convenons de noter  $\Lambda$  l'ensemble de ces derniers couples  $(\mathbf{k}, n)$ .

$$\Lambda \equiv \{(\mathbf{k}, n) \mid \mathbf{k} \in \mathcal{L}_1 \quad \text{et} \quad \omega_n(\mathbf{k}) \neq 0\} \quad (3.317)$$

Cela dit, dynamiquement parlant, le cristal possède  $3B N_1 N_2 N_3$  degrés de liberté et "à priori" seuls 3 d'entre-eux ne peuvent pas présenter de comportement oscillatoire; il s'agit bien entendu des 3 degrés de liberté translationnels de l'ensemble du cristal. Ainsi, les  $3B$  valeurs propres de la matrice  $\mathcal{K}(\mathbf{k})$  sont non-nulles lorsque  $\mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  est non nul. En revanche, lorsque  $\mathbf{k} = 0$  la matrice  $\mathcal{K}(0)$  doit présenter une valeur propre nulle 3 fois dégénérées. En effet, partant de la configuration d'équilibre, une translation identique  $\mathbf{Q}_0$  de tous les noyaux ne peut pas faire apparaître de forces. En d'autres termes, vu l'équation (3.300),

$$0 = \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}} \mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{Q}_0 = \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}} \mathcal{D}(\mathbf{R}') \mathbf{Q}_0$$

quel que soit

$$\mathbf{Q}_0 = \begin{bmatrix} \mathbf{Q}_0 \\ \dots \\ \mathbf{Q}_0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{Q}_0 \in \mathbb{R}^3 \quad (3.318)$$

En conséquence, vu la définition (3.302) pour  $\mathbf{k} = 0$

$$\mathcal{K}(0) \sqrt{\mathcal{M}} \mathbf{Q}_0 = 0, \quad \forall \mathbf{Q}_0 \quad (3.319)$$

Finalement, le mouvement vibratoire le plus général s'écrit

$$Q(\mathbf{R}, t) = \quad (3.320)$$

$$\frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{(\mathbf{k}, n) \in \Lambda} \left\{ \frac{i a_{\mathbf{k}n}}{2 \omega_n(\mathbf{k})} (\sqrt{\mathcal{M}})^{-1} \varepsilon_n(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega_n(\mathbf{k}) t)} + \text{c.c.} \right\}$$

où les nombres complexes

$$a_{\mathbf{k}n} = p_{\mathbf{k}n}(0) - i \omega_n(\mathbf{k}) q_{\mathbf{k}n}(0)$$

sont déterminés par les conditions initiales.

### Cas du cristal monoatomique sans base. Modes acoustiques.

Dans ce cas  $B = 1$ , la matrice de masse  $\mathcal{M}$   $3 \times 3$  est multiple de l'identité

$$\mathcal{M} = M \mathbb{1}$$

où  $M$  désigne la masse des noyaux. En outre, les matrices  $\mathcal{K}(\mathbf{k})$  sont réelles et donc symétriques pour tout  $\mathbf{k}$

$$\mathcal{K}(\mathbf{k})^T = \mathcal{K}(\mathbf{k}), \quad \forall \mathbf{k} \quad (3.321)$$

En effet, pour un cristal monoatomique sans base, la réflexion d'espace  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = -\mathbf{x}$  du cristal se traduit par une nouvelle configuration

$$\mathbf{Q}'(\mathbf{R}) = -\mathbf{Q}(-\mathbf{R}), \quad \forall \mathbf{R}$$

et pour cette nouvelle configuration la force agissant sur le noyau d'indice  $\mathbf{R}$  est l'opposé de la force agissant initialement sur le noyau d'indice  $-\mathbf{R}$ . Autrement dit,  $\forall \mathbf{R}$  et  $\forall \mathbf{Q}(\mathbf{R}')$ ,  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}' \in \mathcal{B}$

$$\sum_{\mathbf{R}'} \mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') (-\mathbf{Q}(-\mathbf{R}')) = - \sum_{\mathbf{R}'} \mathcal{D}(-\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{Q}(\mathbf{R}')$$

En conséquence

$$\mathcal{D}(\mathbf{R}) = \mathcal{D}(-\mathbf{R}) , \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad (3.322)$$

et, compte tenu de la définition (3.302),

$$\mathcal{K}(\mathbf{k})^* = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathcal{D}(\mathbf{R}) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (-\mathbf{R})} \mathcal{D}(-\mathbf{R}) = \mathcal{K}(\mathbf{k})$$

Ainsi, les 3 vecteurs propres  $\boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{k})$  peuvent être choisis **réels et ortho-normés**. On en conclut immédiatement que les 3 modes vibratoires qui leur correspondent sont **polarisés linéairement et orthogonaux** entre-eux. En outre, puisque, vu (3.319), la matrice  $\mathcal{K}(\mathbf{0})$  est nulle on en déduit que les relations de dispersion  $\omega_n(\mathbf{k})$  tendent vers zéro lorsque  $\mathbf{k}$  tend vers 0. On dit alors de tels modes qu'ils sont **acoustiques**.

#### Cas du cristal avec base. Modes optiques.

Revenons au cas général où  $B > 1$ . Outre la valeur propre zéro 3 fois dégénérée, la matrice  $\mathcal{K}(\mathbf{0})$  possède encore  $3B - 3$  valeurs propres  $\omega_n(\mathbf{0})^2$  "à priori" non-nulles. Puisque la matrice  $\mathcal{K}(\mathbf{0})$  est réelle, donc symétrique, les vecteurs propres correspondants  $\boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{0})$  peuvent être choisis réels et ortho-normés. Le résultat (3.319) implique finalement que pour de tels modes les vecteurs de polarisation  $\boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{0})_j$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{0}) = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{0})_1 \\ \dots \\ \boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{0})_B \end{bmatrix} \quad (3.323)$$

satisfont la relation

$$\sum_{j=1}^B \sqrt{M_j} \boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{0})_j = 0 \quad \forall n \text{ tel que } \omega_n(\mathbf{0}) \neq 0 \quad (3.324)$$

En se référant à l'expression générale (3.320) on constate aisément que pour un tel mode de vecteur  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  chaque noyau d'une cellule primitive oscille en phase avec ses correspondants dans chaque cellule primitive. Tout se passe comme si le cristal était formé d'un ensemble de "molécules" identiques formées de  $B$  atomes et distribuées dans l'espace selon un réseau de

Bravais et oscillant toutes en phase. On peut également voir dans ce genre de mode, la vibration de  $B$  réseaux de Bravais rigides matérialisés par tous les noyaux occupant la même position relative dans chaque cellule primitive.

Lorsque le vecteur  $\mathbf{k}$  est non-nul toutes les valeurs propres  $\omega_n(\mathbf{k})^2$  sont "à priori" non-nulles et les vecteurs propres correspondant  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  et "à fortiori" les vecteurs de polarisation  $\epsilon_n(\mathbf{k})_j$  peuvent être complexes. Dans ces conditions, il peut en résulter des modes vibratoires polarisés elliptiquement pour les différentes sortes de noyaux associés à la base.

Ainsi, dans la mesure où la matrice  $\mathcal{K}(\mathbf{k})$  varie continûment en fonction de  $\mathbf{k}$ , il existe  $3B$  modes vibratoires du cristal pour chaque vecteur  $\mathbf{k}$  et lorsque  $\mathbf{k}$  tend vers  $0$ , trois de ces modes voient leur pulsation  $\omega_n(\mathbf{k})$  tendre vers  $0$ , ce sont les modes acoustiques, et les  $3B - 3$  modes restants voient leur pulsation tendre vers une valeur limite non-nulle, ce sont les modes dits **optiques**.

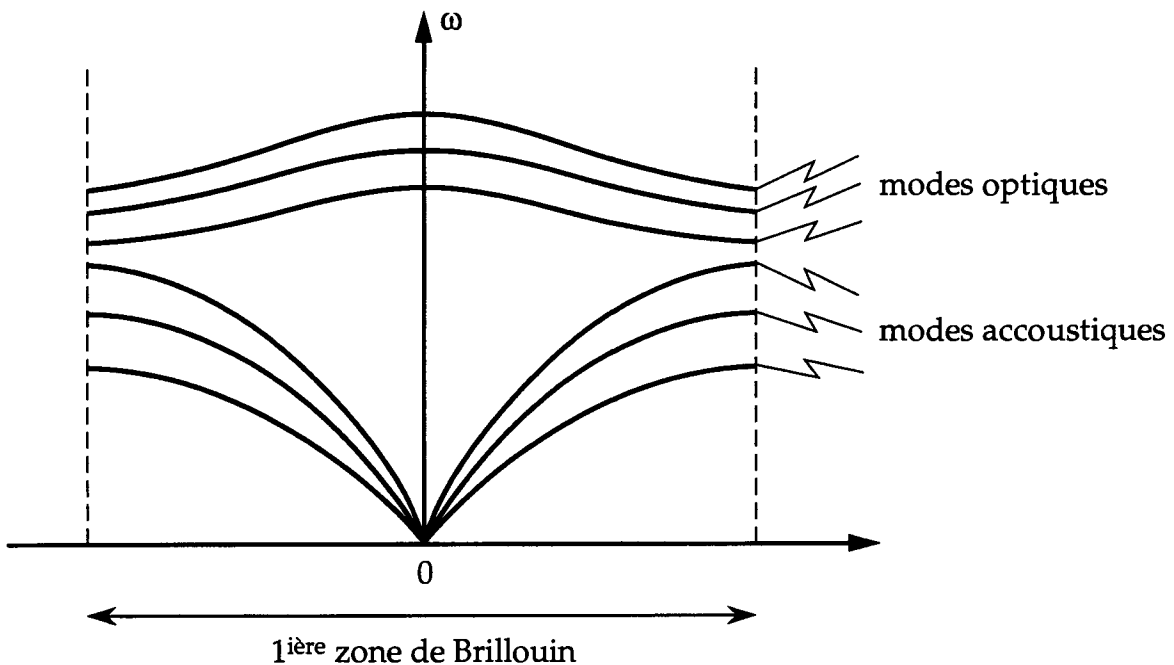


Figure montrant l'allure typique des relations de dispersion  $\omega_n(\mathbf{k})$  lorsque  $B = 2$  et pour une direction fixée de  $\mathbf{k}$ . Pour les petites valeurs de  $\mathbf{k}$  la pulsation des 3 modes acoustiques croît linéairement avec  $\mathbf{k}$ . En revanche, la pulsation des modes optiques dépend peu de  $\mathbf{k}$ . Cette tendance sera d'autant plus prononcée que les liaisons entre les atomes d'une cellule primitive seront fortes. Dans ce cas, et pour des raisons évidentes, le cristal est dit moléculaire. Dans les cas concrets, les situations les plus diverses peuvent néanmoins se présenter. Notamment les modes optiques et acoustiques peuvent présenter des domaines de fréquences se recouvrant sur une étendue considérable, surtout près de la limite de la 1ère zone de Brillouin.

### Théorie quantique des vibrations harmoniques du cristal

La formulation quantique de la dynamique du cristal fondée sur l'approximation adiabatique découle immédiatement de la mise en application du principe de correspondance. Notons  $\mathcal{H}_{\text{cristal}}$  l'espace de Hilbert décrivant les  $B N_1 N_2 N_3$  noyaux, supposés sans spin, constituant le cristal soumis aux conditions de Born-von-Karman. Les observables de position et de quantité de mouvement du noyau d'indice  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$ ,  $\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0$ ,  $j = 1, \dots, B$  sont caractérisées par les opérateurs autoadjoints  $\mathbf{R}_\mu$  et  $\mathbf{P}_\mu$  satisfaisant les relations de commutation bien connues

$$[\mathbf{P}_\mu^i, \mathbf{R}_\nu^k] = -i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta^{ik} \mathbb{1} \quad (3.325)$$

les autres relations de commutation étant triviales. Quant à la dynamique elle est gouvernée, dans le cadre de l'approximation harmonique, par l'hamiltonien

$$\mathbf{H}_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mu} \frac{\mathbf{P}_\mu^2}{2M_j} + \sum_{\mu\mu'} D_{0i i'}^{\mu\mu'} Q_\mu^i Q_{\mu'}^{i'} \right\} \quad (3.326)$$

où nous avons posé

$$\mathbf{R}_\mu = \mathbf{R}_\mu^{(0)} \mathbb{1} + \mathbf{Q}_\mu, \quad \mu \equiv (\mathbf{R}, j) \quad (3.327)$$

On reconnaît dans l'hamiltonien précédent le correspondant quantique de l'hamiltonien classique (3.310). Les sommations relatives à  $\mu \equiv (\mathbf{R}, j)$  et  $\mu' \equiv (\mathbf{R}', j')$  ne portent que sur les valeurs d'indice pour lesquelles  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0$ . Enfin  $D_{0i i'}^{\mu\mu'}$  désigne les éléments des matrices  $\mathcal{D}_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  selon la même convention que celle qui fut adoptée pour les matrices  $\mathcal{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ .

Par analogie avec les relations classiques (3.312), nous pouvons définir des opérateurs autoadjoints  $p_{kn}$  et  $q_{kn}$  caractérisant des observables qui sont les correspondantes quantiques des variables classiques, canoniquement conjuguées, désignées par les mêmes symboles. En fait, il est plus commode de définir ces derniers opérateurs autoadjoints par le biais des opérateurs

$$a_{\mathbf{k}n} = \frac{p_{\mathbf{k}n} - i \omega_n(\mathbf{k}) q_{\mathbf{k}n}}{\sqrt{2 \hbar \omega_n(\mathbf{k})}}, \quad \forall (\mathbf{k}, n) \in \Lambda \quad (3.328)$$

eux-mêmes définis par l'expression

$$a_{\mathbf{k}n} = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} \sum_{j=1}^B e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{k}_j)^* \cdot \frac{P_{\mu} - i \omega_n(\mathbf{k}) M_j Q_{\mu}}{\sqrt{2 \hbar \omega_n(\mathbf{k}) M_j}} \quad (3.329)$$

qui n'est autre qu'une transcription de la relation (3.312). Enfin, comme dans le cas de la molécule, sont associés aux modes de translation les opérateurs

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} \sum_{j=1}^B \mathbf{P}_{\mu} \quad (3.330 \text{ i})$$

et

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} \sum_{j=1}^B M_j Q_{\mu} \quad (3.330 \text{ ii})$$

où nous avons posé

$$M = \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} \sum_{j=1}^B M_j = N_1 N_2 N_3 \sum_{j=1}^B M_j \quad (3.330 \text{ iii})$$

Examinons maintenant les relations de commutation de ces opérateurs et de leurs adjoints. Entre les opérateurs  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$ ,  $a_{\mathbf{k}n}$  et  $a_{\mathbf{k}n}^+$  les seules relations de commutation non-triviales sont

$$[a_{\mathbf{k}n}, a_{\mathbf{k}'n'}^+] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{nn'} \mathbb{1} \quad \forall (\mathbf{k}, n) \in \Lambda \text{ et } (\mathbf{k}', n') \in \Lambda \quad (3.331)$$

et

$$[P_i, Q^k] = -i \hbar \delta_i^k \mathbb{1} \quad \forall i, k = 1, 2, 3 \quad (3.332)$$



La commutation des opérateurs  $a_{\mathbf{k}n}$ , de même que celle des opérateurs  $P_i$  et  $Q^k$  respectivement entre-eux est une conséquence immédiate des relations de commutation des opérateurs  $P_\mu^i$  et  $Q_\mu^k$ . Il en est de même des relations de commutation (3.332). Quant aux autres, partant des définitions

$$[a_{\mathbf{k}n}, P] = \sqrt{\frac{\hbar \omega_n(\mathbf{k})}{2 N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{j=1}^B \sqrt{M_j} \boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{k})_j^* \mathbb{1} = 0$$

puisque

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 0$$

si  $0 \neq \mathbf{k} \in \mathcal{L}_1$  et vu l'égalité (3.324) si  $\mathbf{k} = 0$ . Similairement

$$[a_{\mathbf{k}n}, Q] = \frac{-i}{M} \sqrt{\frac{\hbar}{2 N_1 N_2 N_3 \omega_n(\mathbf{k})}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{j=1}^B \sqrt{M_j} \boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{k})_j^* \mathbb{1} = 0$$

Enfin,

$$[a_{\mathbf{k}n}, a_{\mathbf{k}'n'}^+] = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \frac{\omega_n(\mathbf{k}) + \omega_{n'}(\mathbf{k}')}{2 \sqrt{\omega_n(\mathbf{k}) \omega_{n'}(\mathbf{k}')}} \times$$

$$\sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} \sum_{j=1}^B \boldsymbol{\varepsilon}_n(\mathbf{k})_j^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{n'}(\mathbf{k}')_j \quad \mathbb{1}$$

car

$$\left[ \frac{P_\mu^i - i \omega_n(\mathbf{k}) M_j Q_\mu^i}{\sqrt{2 \hbar \omega_n(\mathbf{k}) M_j}}, \frac{P_{\mu'}^{i'} + i \omega_{n'}(\mathbf{k}') M_{j'} Q_{\mu'}^{i'}}{\sqrt{2 \hbar \omega_{n'}(\mathbf{k}') M_{j'}}} \right] = \delta_{\mu\mu'} \delta^{ii'} \frac{\omega_n(\mathbf{k}) + \omega_{n'}(\mathbf{k}')}{2 \sqrt{\omega_n(\mathbf{k}) \omega_{n'}(\mathbf{k}')}} \mathbb{1}$$

Or,  $\forall \mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}' \in \mathcal{L}_1$  on a

$$\frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

d'où les relations de commutation (3.331), compte tenu des relations d'orthonormalité (3.306).

De ces dernières relations de commutation on déduit aisément les relations de commutation des opérateurs autoadjoints  $p_{\mathbf{k}n}$  et  $q_{\mathbf{k}n}$  définis par les relations (3.328). Seules les relations de commutation

$$[p_{\mathbf{k}n}, q_{\mathbf{k}'n'}] = -i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{nn'} \mathbb{1} \quad \forall (\mathbf{k}, n) \text{ et } (\mathbf{k}', n') \in \Lambda \quad (3.333)$$

sont non-triviales. De plus, ces derniers opérateurs commutent avec les opérateurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{Q}$ .

Examinons finalement les relations de commutation des opérateurs  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  et  $a_{\mathbf{k}n}$  avec l'hamiltonien (3.324). Ces relations de commutation s'écrivent

$$\frac{i}{\hbar} [H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}, \mathbf{P}] = 0 \quad (3.334 \text{ i})$$

$$\frac{i}{\hbar} [H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}, \mathbf{Q}] = \frac{1}{M} \mathbf{P} \quad (3.334 \text{ ii})$$

$$\frac{i}{\hbar} [H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}, a_{\mathbf{k}n}] = -i\omega_n(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}n} \quad \forall (\mathbf{k}, n) \in \Lambda \quad (3.334 \text{ iii})$$

Les deux premières de ces relations sont immédiates. Quant à la troisième elle découle des relations de commutation

$$\frac{i}{\hbar} [H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}, P_{\mu}^i] = - \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0} \sum_{j'=1}^B \sum_{i'=1}^3 D_{0i}^{\mu\mu'} Q_{\mu'}^{i'} \quad (3.335 \text{ i})$$

et

$$\frac{i}{\hbar} [H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}, Q_{\mu}^i] = \frac{1}{M_j} P_{\mu}^i \quad (3.335 \text{ ii})$$

via l'expression (3.329). En effet, compte tenu de ces dernières relations de commutation

$$\begin{aligned}
\frac{i}{\hbar} [H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}}, a_{\mathbf{k}\mathbf{n}}] &= \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} \sum_{j=1}^B e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{i=1}^3 \varepsilon_n(\mathbf{k})_j^{i*} \times \\
&\frac{1}{\sqrt{2\hbar \omega_n(\mathbf{k}) M_j}} \left( - \sum_{\mathbf{R}' \in \mathcal{B}_0} \sum_{j'=1}^B \sum_{i'=1}^3 D_{0\ i\ i'}^{\mu\ \mu'} Q_{\mu}^{i'} - i \omega_n(\mathbf{k}) P_{\mu}^i \right) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{B}_0} \sum_{j=1}^B e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{i=1}^3 \varepsilon_n(\mathbf{k})_j^{i*} \times \\
&\frac{1}{\sqrt{2\hbar \omega_n(\mathbf{k}) M_j}} \left( -\omega_n(\mathbf{k})^2 M_j Q_{\mu}^i - i \omega_n(\mathbf{k}) P_{\mu}^i \right) \\
&= -i \omega_n(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\mathbf{n}}
\end{aligned}$$

Pour écrire l'avant dernière égalité on a tenu conjointement compte des égalités (3.311) et de l'équation aux valeurs propres (3.305).

Considérons maintenant l'opérateur autoadjoint

$$H_{\text{cristal}}^{\text{harmonique}} = \frac{P^2}{2M} + \sum_{(\mathbf{k}, \mathbf{n}) \in \Lambda} \hbar \omega_n(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{k}\mathbf{n}} \quad (3.336)$$

Il est facile, à l'aide des relations de commutation (3.331 et 332), de vérifier que ce dernier opérateur possède respectivement les mêmes relations de commutation avec  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  et  $a_{\mathbf{k}\mathbf{n}}$  que l'hamiltonien (3.326). En conséquence, la différence des opérateurs (3.336) et (3.326) commute avec tous les opérateurs  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  et  $a_{\mathbf{k}\lambda}$  et par conséquent également avec tous les opérateurs  $P_{\mu}$  et  $Q_{\mu}$ .

Or, le système ne possède pas d'autres observables indépendantes des positions et des quantités de mouvement des noyaux. Cette différence ne peut donc être qu'un multiple réel de l'identité. En fait, l'hamiltonien (3.326) coïncide avec l'opérateur (3.336) auquel on aurait ajouté le terme

$$\frac{1}{2} \sum_{(\mathbf{k}, \mathbf{n}) \in \Lambda} \mathbb{1}$$

Il s'agit là d'un terme n'ayant aucune incidence sur le comportement dynamique du cristal. En outre, il correspond à une énergie résiduelle qui

tend vers l'infini lorsque le cristal devient infini. Omettre ce terme revient à redéfinir l'origine de l'échelle des énergies de telle manière que l'état fondamental vibrationnel du cristal corresponde à une énergie nulle. Désormais, nous adopterons l'expression (3.336) comme hamiltonien du cristal harmonique.

Afin d'être complet, donnons encore les expressions des opérateurs  $\mathbf{P}_\mu$  et  $\mathbf{Q}_\mu$  en fonction des opérateurs  $a_{\mathbf{k}n}$  et de leurs adjoints. Il suffit en fait de transcrire les relations classiques (3.314). Il vient ainsi les expressions

$$\mathbf{P}_\mu = \frac{M_j}{M} \mathbf{P} + \sum_{(\mathbf{k}, n) \in \Lambda} \left\{ a_{\mathbf{k}n} \sqrt{\frac{\hbar \omega_n(\mathbf{k}) M_j}{2 N_1 N_2 N_3}} \boldsymbol{\epsilon}_n(\mathbf{k})_j e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \text{adj.} \right\} \quad (3.337 \text{ i})$$

et

$$\mathbf{Q}_\mu = \mathbf{Q} + \sum_{(\mathbf{k}, n) \in \Lambda} \left\{ a_{\mathbf{k}n} i \sqrt{\frac{\hbar}{2 N_1 N_2 N_3 \omega_n(\mathbf{k}) M_j}} \boldsymbol{\epsilon}_n(\mathbf{k})_j e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \text{adj.} \right\} \quad (3.337 \text{ ii})$$

### Spectre d'énergie et états stationnaires des modes vibratoires. Phonons.

Comme dans le cas de la molécule, l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_{\text{cristal}}$  peut s'écrire sous la forme d'un produit tensoriel

$$\mathcal{H}_{\text{cristal}} = \mathcal{H}_{\text{translation}} \otimes \left( \bigotimes_{(\mathbf{k}n) \in \Lambda} \mathcal{H}_{\mathbf{k}n} \right) \quad (3.338)$$

où le premier facteur décrit les états de translation du cristal et le second les états de vibration. En outre, vu la forme de l'hamiltonien (3.336) l'énergie est décomposable en énergie de translation et de vibration. L'énergie de translation présente un spectre continu alors que l'énergie de vibration présente un spectre discret.

Par la suite et dans toutes les applications, les propriétés translationnelles du cristal sont écartées de la discussion. Le cristal est supposé macroscopiquement immobile et ses propriétés dynamiques se limitent à celles de

ses modes vibratoires. Le cristal est donc décrit à l'aide de l'espace de Hilbert

$$\mathcal{H}_{\text{phonons}} = \bigotimes_{(\mathbf{k},n) \in \Lambda} \mathcal{H}_{\mathbf{k}n} \quad (3.339)$$

Comme les opérateurs  $p_{\mathbf{k}n}$ ,  $q_{\mathbf{k}n}$ ,  $a_{\mathbf{k}n}$  et  $a_{\mathbf{k}n}^+$  agissent non-trivialement seulement dans l'espace de Hilbert facteur  $\mathcal{H}_{\text{phonons}}$ , ces symboles désigneront désormais leurs restrictions respectives à ce dernier espace facteur, et bien entendu, les relations de commutation (3.331) sont toujours satisfaites et l'évolution est gouvernée par l'hamiltonien

$$H_{\text{cristal}}^{\text{phonons}} = \sum_{(\mathbf{k},n) \in \Lambda} \hbar \omega_n(\mathbf{k}) N_{\mathbf{k}n} \quad (3.340)$$

où nous avons posé

$$N_{\mathbf{k}n} = a_{\mathbf{k}n}^+ a_{\mathbf{k}n} \quad (3.341)$$

Or, ces derniers opérateurs autoadjoints et positifs commutent entre eux et possèdent chacun un spectre discret formé de valeurs propres entières positives ou nulles  $n_{\mathbf{k}n}$ . Ainsi les vecteurs propres

$$N_{\mathbf{k}n} | \{ n_{\cdot} \} \rangle = n_{\mathbf{k}n} | \{ n_{\cdot} \} \rangle \quad (3.342)$$

peuvent être indicé par les suites d'entiers positifs ou nuls

$$\{ n_{\cdot} \} \equiv \{ n_{\mathbf{k}n} \mid (\mathbf{k}, n) \in \Lambda \}$$

Ces vecteurs propres forment alors une base orthonormée de  $\mathcal{H}_{\text{phonons}}$  et ils décrivent les états stationnaires du cristal harmonique

$$H_{\text{cristal}}^{\text{phonons}} | \{ n_{\cdot} \} \rangle = E \{ n_{\cdot} \} | \{ n_{\cdot} \} \rangle \quad (3.343)$$

La valeur propre correspondante de l'énergie a pour expression

$$E \{ n_{\cdot} \} = \sum_{(\mathbf{k},n) \in \Lambda} \hbar \omega_n(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}n} \quad (3.344)$$

Par analogie avec la terminologie de la théorie quantique du rayonnement électromagnétique on dira pour chaque mode vibratoire  $\mathbf{k}, n$  qu'il est occupé par  $n_{\mathbf{k}n}$  **phonons** lorsque le cristal est dans un état stationnaire décrit

occupé par  $n_{\mathbf{k}n}$  **phonons** lorsque le cristal est dans un état stationnaire décrit par un vecteur  $|\{n_{\mathbf{k}}\}\rangle \in \mathcal{H}_{\text{phonons}}$ .

Finalement, les facteurs de phase des vecteurs  $|\{n_{\mathbf{k}}\}\rangle$  peuvent être choisis de telle manière que

$$a_{\mathbf{k}n}^+ |\{n_{\mathbf{k}}\}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}n} + 1} |\{n_{\mathbf{k}} + \delta_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}n}\}\rangle \quad (3.345 \text{ i})$$

et

$$a_{\mathbf{k}n} |\{n_{\mathbf{k}}\}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}n}} |\{n_{\mathbf{k}} - \delta_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}n}\}\rangle \quad \text{si } n_{\mathbf{k}n} > 0 \quad (3.345 \text{ ii})$$

En accord avec la terminologie introduite précédemment on dénomme alors **opérateur de création** (resp. d'**annihilation**) d'un phonon dans le mode  $\mathbf{k}, n$  l'opérateur  $a_{\mathbf{k}n}^+$  (resp.  $a_{\mathbf{k}n}$ ).

#### Densité de modes des modes vibratoires du cristal harmonique

Dans le cadre des applications du formalisme que nous venons de développer, il est fréquent que l'on considère des grandeurs extensives  $F$  fournies par des sommes de la forme

$$F = \sum_{\mathbf{k}, n} f(n, \mathbf{k}) \quad (3.346)$$

où  $f$  désigne une grandeur attachée à chaque mode vibratoire  $\mathbf{k}, n$ . Bien entendu à la limite  $N_1, N_2$  et  $N_3$  tendant vers l'infini, c'est la densité associée à cette grandeur extensive que l'on considère. On considère donc la densité

$$u_F = \frac{1}{N_1 N_2 N_3 |a_1 \cdot (a_2 \wedge a_3)|} \sum_{(\mathbf{k}, n) \in \Lambda} f(n, \mathbf{k})$$

qui, compte tenu de (3.258), s'écrit

$$u_F = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\mathcal{L}_1} f(n, \mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \quad (3.347)$$

à la limite du cristal infini. Or, bien souvent la grandeur  $f(n, \mathbf{k})$  ne dépend que de la pulsation  $\omega_n(\mathbf{k})$  du mode considéré. Dans ces conditions, il

est utile de déterminer une fois pour toutes les fonctions

$$\begin{aligned}
 g_n(\omega) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{L}_1} \delta(\omega - \omega_n(\mathbf{k})) d^3 \mathbf{k} \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\{\mathbf{k} \mid \omega_n(\mathbf{k}) = \omega\}} \frac{d\sigma(\mathbf{k})}{|\mathbf{grad}_{\mathbf{k}} \omega_n(\mathbf{k})|} \quad (3.348)
 \end{aligned}$$

Dans cette dernière intégrale de surface, portant sur la surface de l'espace des  $\mathbf{k}$  déterminée par l'équation  $\omega_n(\mathbf{k}) = \omega$ , le symbole  $d\sigma(\mathbf{k})$  désigne l'élément infinitésimal de surface.

Ainsi, dans la situation particulière que nous venons d'évoquer

$$u_F = \int_0^{+\infty} d\omega f(\omega) g(\omega) \quad (3.349)$$

où

$$g(\omega) = \sum_{n=1}^{3B} g_n(\omega) \quad (3.350)$$

La grandeur  $g(\omega)$  s'appelle alors la densité de modes de cristal, et, comme la densité d'états électroniques, elle est susceptible de présenter des **singularités de van Hove**.

Considérons pour terminer un exemple important concernant le cristal à la température absolue  $T > 0$ . La densité moyenne d'énergie **phononique**  $u_{ph}(T)$  est fournie par l'intégrale

$$u_{ph}(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \hbar\omega f(T, \omega) g(\omega) \quad (3.351)$$

où  $f(T, \omega)$  désigne la distribution statistique de Bose-Einstein pour la température  $T$

$$f(T, \omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (3.352)$$