Mécanique quantique

tome 2

Albert Messiah

Mécanique quantique

tome 2

Préfaces de

Roger Balian
Directeur de Recherches au CEA
Professeur à l'École Polytechnique

et

Claude Cohen-Tannoudji
Professeur au Collège de France

et de

Pierre-Gilles de Gennes
Professeur au Collège de France

Nouvelle Édition

DUNOD

ISBN 2 10002427-2

PLAN DE L'OUVRAGE

TOME I

TOME II

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME II

TROISIÈME PARTIE

SYMÉTRIES ET INVARIANCE

CHAPITRE XIII

Le moment cinétique en mécanique quantique.

CHAPITRE XIV

Systèmes de particules identiques. Principe d'exclusion de Pauli.

CHAPITRE XV

Invariance et théorèmes de conservation. Renversement du temps.

QUATRIÈME PARTIE

MÉTHODES D'APPROXIMATION

CHAPITRE XVI

Perturbations stationnaires.

CHAPITRE XVII

Solutions approchées de l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

CHAPITRE XVIII

Méthode variationnelle et problèmes connexes.

CHAPITRE XIX

Théorie des collisions.

CINQUIÈME PARTIE

ÉLÉMENTS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE RELATIVISTE

CHAPITRE XX

L'équation de Dirac.

CHAPITRE XXI

Quantification d'un champ. Théorie du rayonnement.

Mon Dieu ! ma chère, que ton père
a la forme enfoncée dans la matière !
(*Les Précieuses Ridicules*, VI).

TROISIÈME PARTIE

SYMÉTRIES ET INVARIANCE

CHAPITRE XIII

LE MOMENT CINÉTIQUE EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

I Introduction

Les propriétés de symétrie des équations d'évolution jouent un très grand rôle en Mécanique Quantique comme en Mécanique Classique. Un examen systématique et général des symétries et de leurs conséquences sera fait au chapitre XV. Le présent chapitre est consacré à l'un des types de symétrie les plus importants, celui des symétries par rapport aux rotations. Comme en Mécanique Classique, la rotation d'un système en Mécanique Quantique fait intervenir son moment cinétique et l'invariance par rotation des équations d'évolution s'exprime par le fait que le moment cinétique est une constante du mouvement. Les différences avec la Mécanique Classique viennent de ce que le moment cinétique est un opérateur vectoriel et non pas un vecteur ordinaire et que ses trois composantes ne commutent pas deux à deux.

Dans la section I, nous définissons le moment cinétique par les relations de commutation de ses composantes J_x, J_y, J_z (relations (3)) et nous résolvons le problème de valeurs propres de J^2 et J_z en nous basant uniquement sur ces relations et sur le fait que ces trois composantes sont des observables. La méthode utilisée, due à Dirac, présente de grandes analogies avec le traitement de l'oscillateur harmonique exposé au chapitre XII.

La section II est consacrée à un cas particulier, celui du moment cinétique orbital d'une particule et à la construction des fonctions propres correspondantes, les harmoniques sphériques.

Dans la section III nous établissons le lien entre moment cinétique et rotations ; la rotation d'un système physique est réalisée par un certain opérateur dépendant des composantes du moment cinétique total de ce système et dont l'expression est donnée par la formule (60). Nous démontrons ensuite que l'invariance par rotation des équations d'évolution du système équivaut à la condition que son Hamiltonien commute avec les trois composantes de son moment cinétique ; d'où la loi de conservation du moment cinétique.

L'expérience montre que la plupart des particules possèdent un moment cinétique intrinsèque, le spin. La notion de spin est examinée dans la section IV.

La section V est consacrée à l'important problème de l'addition des moments cinétiques.

Les différents opérateurs de la Mécanique Quantique peuvent être caractérisés par leur loi de transformation par rotation. On définit notamment les opérateurs scalaires (c'est-à-dire invariants par rotation), les opérateurs vectoriels et, plus généralement, les opérateurs tensoriels irréductibles, dont la loi de transformation est particulièrement simple. Ces opérateurs sont aussi bien caractérisés par des règles de commutation très simples avec les composantes du moment cinétique. De ces règles découlent certaines propriétés des représentations des opérateurs tensoriels irréductibles (Théorème de Wigner-Eckart). Celles-ci sont exposées, ainsi que leurs principales applications dans la sixième et dernière section de ce chapitre.

Ce chapitre est complété par l'Appendice C dans lequel ont été rassemblées les principales formules et les principales propriétés des différents coefficients associés aux manipulations sur les rotations et sur la composition des moments cinétiques.

I. — VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES DU MOMENT CINÉTIQUE

2. Définition du moment cinétique

Nous avons déjà rencontré l'opérateur moment cinétique dans le traitement de systèmes quantiques à une particule. Par définition, le moment cinétique $\boldsymbol{l}$ de la particule est

$$\boldsymbol{l} \equiv \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \tag{1}$$

$\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{p}$ étant respectivement le vecteur de position et l'impulsion de ladite particule. En Mécanique Ondulatoire, $\boldsymbol{l}$ est représenté par l'opérateur vectoriel [1] $(-\mathrm{i})\, \boldsymbol{r} \times \nabla$. Les trois composantes de ce vecteur sont des opérateurs différentiels vérifiant les relations de commutation

$$[l_x, l_y] = \mathrm{i}\, l_z, \qquad [l_y, l_z] = \mathrm{i}\, l_x, \qquad [l_z, l_x] = \mathrm{i}\, l_y. \tag{2}$$

Chacune d'elles commute avec le carré scalaire du moment cinétique,

$$\boldsymbol{l}^2 \equiv l_x^2 + l_y^2 + l_z^2,$$

soit

$$[\boldsymbol{l}, \boldsymbol{l}^2] = 0.$$

Ces propriétés ont déjà été démontrées (§ V.18). Rappelons que la dernière d'entre elles est une simple conséquence des relations (2).

[1] Dans le présent chapitre, nous choisissons les unités de telle sorte que $\hbar = 1$.

$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$ et $\boldsymbol{l}$ sont des *opérateurs vectoriels*. Avant de poursuivre, précisons bien ce que l'on entend par là. Un opérateur vectoriel $\boldsymbol{B}$ est défini par ses composantes B_x, B_y, B_z suivant trois axes rectangulaires ; B_x, B_y, B_z sont des opérateurs au sens ordinaire du terme. La donnée de ces trois composantes particulières permet de définir la composante B_u de $\boldsymbol{B}$ suivant une direction arbitraire $\boldsymbol{u}$ de l'espace défini par le vecteur unité $\boldsymbol{u}\,(u_x, u_y, u_z)$, à savoir

$$B_u \equiv (\boldsymbol{u}.\boldsymbol{B}) = u_x B_x + u_y B_y + u_z B_z.$$

On définit ainsi les composantes de $\boldsymbol{B}$ suivant n'importe quel autre système d'axes orthogonaux. Les différentes manipulations d'algèbre vectorielle (somme, produit scalaire, produit vectoriel, etc.) s'appliquent sans changement aux opérateurs vectoriels, moyennant quelques précautions concernant l'ordre des opérateurs (cf. § IX.2).

Ceci dit, considérons un système quantique de N particules. On peut définir comme plus haut le moment cinétique de la $n^{\text{ième}}$ particule $\boldsymbol{l}^{(n)} = \boldsymbol{r}^{(n)} \times \boldsymbol{p}^{(n)}$. Le moment cinétique total du système est la somme vectorielle des moments cinétiques des N particules qui le composent

$$\boldsymbol{L} = \sum_{n=1}^{N} \boldsymbol{l}^{(n)}.$$

Comme chaque moment cinétique partiel vérifie les relations de commutation (2) et comme les composantes du moment cinétique d'une particule commutent avec chacune de celles du moment cinétique de n'importe quelle autre, on a

$$[L_x, L_y] = \sum_n \sum_{n'} [l_x^{(n)}, l_y^{(n')}] = \sum_n [l_x^{(n)}, l_y^{(n)}] = \mathrm{i} \sum_n l_z^{(n)} = \mathrm{i}\, L_z.$$

On obtient de même façon les deux relations qui s'en déduisent par permutation circulaire. Par conséquent, les composantes du moment cinétique total obéissent aux mêmes relations de commutation que celles des moments cinétiques individuels.

Nous sommes donc conduits à adopter la définition suivante du moment cinétique : *l'opérateur vectoriel $\boldsymbol{J}$ est un moment cinétique si ses composantes J_x, J_y, J_z sont des observables vérifiant les relations de commutation :*

$$[J_x, J_y] = \mathrm{i}\, J_z, \qquad [J_y, J_z] = \mathrm{i}\, J_x, \qquad [J_z, J_x] = \mathrm{i}\, J_y. \tag{3}$$

Ces trois relations entraînent des relations analogues entre les composantes de $\boldsymbol{J}$ suivant tout autre système d'axes. Soient J_u, J_v, J_w les composantes de $\boldsymbol{J}$ suivant trois axes orthogonaux dont les vecteurs unité, $\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{w}$, sont orientés de telle sorte que $\boldsymbol{w} = \boldsymbol{u} \times \boldsymbol{v}$. On vérifie aisément la relation $[J_u, J_v] = \mathrm{i}\, J_w$ et les deux relations qui s'en déduisent par permutation circulaire [2]. Plus généralement, si $\boldsymbol{a}$ et $\boldsymbol{b}$ sont deux vecteurs quelconques (ou deux opérateurs vectoriels qui commutent entre eux et commutent avec $\boldsymbol{J}$), on a

$$[\boldsymbol{a}.\boldsymbol{J}, \boldsymbol{b}.\boldsymbol{J}] = \mathrm{i}\big((\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}).\boldsymbol{J}\big). \tag{4}$$

3. Relations algébriques caractéristiques

Le carré scalaire du moment cinétique,

$$\boldsymbol{J}^2 \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

commute avec les trois composantes. Cette propriété est une conséquence des relations de commutation (3) et se démontre de même façon que la propriété analogue concernant le moment cinétique $\boldsymbol{l}$ introduit au § 2. Nous écrirons symboliquement

$$[\boldsymbol{J}, \boldsymbol{J}^2] = 0 \tag{5}$$

cette propriété de $\boldsymbol{J}^2$. Il en résulte que $\boldsymbol{J}^2$ commute avec toute fonction des composantes de $\boldsymbol{J}$.

Introduisons les deux opérateurs hermitiques conjugués

$$J_+ = J_x + \mathrm{i}\, J_y, \qquad J_- = J_x - \mathrm{i}\, J_y. \tag{6}$$

La donnée des trois opérateurs J_+, J_- et J_z définit complètement l'opérateur vectoriel $\boldsymbol{J}$ et il se révèle plus commode d'effectuer toutes les manipulations algébriques au moyen de ces trois opérateurs plutôt que d'utiliser les composantes J_x, J_y et J_z. Leurs relations de commutation se déduisent des relations (3) :

$$[J_z, J_+] = J_+ \tag{7 a}$$

$$[J_z, J_-] = -J_- \tag{7 b}$$

$$[J_+, J_-] = 2J_z. \tag{7 c}$$

D'autre part, suivant l'équation (5),

$$[\boldsymbol{J}^2, J_+] = [\boldsymbol{J}^2, J_-] = [\boldsymbol{J}^2, J_z] = 0 \tag{8}$$

$\boldsymbol{J}^2$ est d'ailleurs donné par l'expression

$$\boldsymbol{J}^2 = \tfrac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$$

[2] Ces relations s'écrivent aussi bien sous forme condensée (i, j, $k = u$, v ou w)

$$[J_i, J_j] = \mathrm{i} \sum_k \varepsilon_{ijk} J_k \qquad \text{ou encore} \qquad \sum_{ij} \varepsilon_{ijk} J_i J_j = \mathrm{i}\, J_k$$

où ε_{ijk} désigne le tenseur complètement antisymétrique à trois indices :

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad \text{2 des indices sont égaux.} \\ +1 & \text{si} \quad i, j, k \text{ se déduit de } u, v, w \text{ par permutation paire,} \\ -1 & \text{si} \quad i, j, k \text{ se déduit de } u, v, w \text{ par permutation impaire.} \end{cases}$$

La seconde forme équivaut à l'équation entre opérateurs vectoriels

$$\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{J} = \mathrm{i}\, \boldsymbol{J}.$$

dont on déduit, en se servant de l'équation (7 c), les deux identités

$$J_- J_+ = J^2 - J_z (J_z + 1) \tag{9 a}$$

$$J_+ J_- = J^2 - J_z (J_z - 1). \tag{9 b}$$

4. Spectre de J^2 et J_z

Puisque J^2 commute avec chaque composante de J, il est possible de former un système complet de vecteurs propres communs à J^2 et à l'une de ses composantes, J_z par exemple. Le fait que J_x, J_y et J_z soient *hermitiques* et obéissent aux *relations de commutation* (3) impose au spectre de valeurs propres de sévères limitations.

J^2 est un opérateur hermitique défini puisque c'est une somme d'opérateurs hermitiques définis ([3]). Ses valeurs propres sont nécessairement positives (ou nulles). Nous conviendrons désormais de les écrire sous la forme $j(j+1)$ et de les étiqueter avec le nombre quantique réel $j (\geqslant 0)$.

Soit $|jm\rangle$ un vecteur propre de J^2 et J_z correspondant aux valeurs propres $j(j+1)$ et m respectivement. Nous dirons couramment que $|jm\rangle$ représente un état de moment cinétique $(j\,m)$. Si J^2 et J_z ne forment pas un ensemble complet d'observables qui commutent, il peut exister plusieurs états $(j\,m)$ linéairement indépenaants. Dans ce cas $|jm\rangle$ est un vecteur ket particulier choisi une fois pour toutes dans le sous-espace de moment cinétique $(j\,m)$; l'argument qui va suivre est valable quel que soit le vecteur ainsi choisi. Les seules conditions imposées à $|jm\rangle$ sont :

$$J^2\,|jm\rangle = j(j+1)\,|jm\rangle,$$
$$J_z\,|jm\rangle = m\,|jm\rangle.$$

Examinons les vecteurs $J_+\,|jm\rangle$ et $J_-\,|jm\rangle$.

Suivant les identités (9 a) et (9 b), on a

$$J_- J_+\,|jm\rangle = [j(j+1) - m(m+1)]\,|jm\rangle \equiv (j-m)(j+m+1)\,|jm\rangle \tag{10 a}$$

$$J_+ J_-\,|jm\rangle = [j(j+1) - m(m-1)]\,|jm\rangle \equiv (j+m)(j-m+1)\,|jm\rangle. \tag{10 b}$$

Par suite, les vecteurs $J_+\,|jm\rangle$ et $J_-\,|jm\rangle$ ont respectivement pour normes

$$\langle jm|\,J_- J_+\,|jm\rangle = (j-m)(j+m+1)\,\langle jm|jm\rangle$$
$$\langle jm|\,J_+ J_-\,|jm\rangle = (j+m)(j-m+1)\,\langle jm|jm\rangle.$$

Conformément à l'un des axiomes fondamentaux de l'espace de Hilbert, ces normes ne peuvent être négatives, donc

$$(j-m)(j+m+1) \geqslant 0, \qquad (j+m)(j-m+1) \geqslant 0,$$

([3]) C'est une conséquence de l'hermiticité de J_x, J_y et J_z. Quel que soit $|u\rangle$, $\langle u|J_x^2|u\rangle$ est la norme du vecteur $J_x|u\rangle$, c'est donc une quantité $\geqslant 0$. Les valeurs moyennes de J_y^2 et J_z^2 possédant la même propriété, on a bien $\langle u|J^2|u\rangle \geqslant 0$ quel que soit $|u\rangle$.

soit encore

$$-j \leqslant m \leqslant j.$$

De plus, comme la nullité de sa norme est une condition nécessaire et suffisante de la nullité d'un vecteur, $J_+ |jm\rangle = 0$ si, et seulement si, $(j-m)(j+m+1) = 0$; de même $J_- |jm\rangle = 0$ si, et seulement si $(j+m)(j-m+1) = 0$. Puisque m se trouve nécessairement dans l'intervalle $(-j, +j)$, ces conditions de nullité se réduisent à $m = j$ et $m = -j$ respectivement.

Si $m \neq j$, le vecteur (non nul) $J_+ |jm\rangle$ est un vecteur de moment cinétique $(j, m+1)$. En effet, suivant la règle (8)

$$J^2 J_+ |jm\rangle = J_+ J^2 |jm\rangle = j(j+1) J_+ |jm\rangle$$

et, comme d'après la relation de commutation (7 *a*),

$$J_z J_+ = J_+(J_z + 1) \tag{11 a}$$

on a

$$J_z J_+ |jm\rangle = J_+(J_z + 1) |jm\rangle = (m+1) J_+ |jm\rangle.$$

En utilisant le fait que J_- commute avec J^2 et que, d'après la relation (7 *b*),

$$J_z J_- = J_-(J_z - 1) \tag{11 b}$$

nous obtenons un résultat analogue pour $J_- |jm\rangle$.

En conclusion, nous avons l'important théorème :

Si $|jm\rangle$ est un vecteur de moment cinétique $(j\,m)$ et de norme N :

(*i*) *nécessairement* $$-j \leqslant m \leqslant j\,; \tag{12}$$

(*ii*) *si $m = j$, $J_+ |jm\rangle = 0$;*
si $m \neq j$, $J_+ |jm\rangle$ est nécessairement un vecteur de moment cinétique $(j, m+1)$ et de norme $[j(j+1) - m(m+1)]\, N$;

(*iii*) *si $m = -j$, $J_- |jm\rangle = 0$;*
si $m \neq -j$, $J_- |jm\rangle$ est nécessairement un vecteur de moment cinétique $(j, m-1)$ et de norme $[j(j+1) - m(m-1)]\, N$.

Considérons donc la suite de vecteurs obtenus par application répétée de l'opérateur J_+ sur $|jm\rangle$

$$J_+ |jm\rangle,\ J_+^2 |jm\rangle,\ \ldots,\ J_+^p |jm\rangle,\ \ldots \tag{13}$$

Nous savons que $-j \leqslant m \leqslant j$. Si $m = j$, $J_+ |jm\rangle = 0$. Si $m < j$, $J_+ |jm\rangle$ est un vecteur non nul de moment cinétique $(j, m+1)$. Il possède donc les propriétés (*i*), (*ii*) et (*iii*) caractéristiques de tout vecteur propre commun à J^2 et J_z : nécessairement $m + 1 \leqslant j$; si $m + 1 = j$, $J_+^2 |jm\rangle = 0$; si $m + 1 < j$, $J_+^2 |jm\rangle$ est un vecteur non nul de moment cinétique $(j, m+2)$ et possède donc lui aussi les propriétés (*i*), (*ii*) et (*iii*) caractéristiques de tout vecteur propre commun à J^2 et J_z. On peut ainsi poursuivre de proche en proche l'analyse des propriétés des vecteurs de la suite (13). Il est clair que les vecteurs de cette suite doivent tous s'annuler à partir d'un certain rang ;

dans le cas contraire, nous aurions réussi à former des vecteurs propres de J_z dont la valeur propre est plus grande que tout nombre donné à l'avance, contrairement à la condition (12) selon laquelle les valeurs propres de J_z ne peuvent être supérieures à j. Il existe donc un entier $p(\geqslant 0)$ tel que $J_+^p\,|j\,m\rangle$ soit un vecteur non nul de moment cinétique $(j,\, m+p)$ et que l'action de J_+ sur ce vecteur donne 0 ; on a donc $m + p = j$. En conclusion, $j - m$ est entier $(\geqslant 0)$ et les p vecteurs

$$J_+\,|j\,m\rangle,\ J_+^2\,|j\,m\rangle,\ \ldots,\ J_+^p\,|j\,m\rangle \tag{14}$$

représentent des états de moment cinétique déterminé correspondant tous à la même valeur propre $j(j+1)$ de $\mathbf{J}^2$ et aux valeurs propres

$$m+1,\ m+2,\ \ldots,\ m+p=j,$$

de J_z respectivement.

L'examen des vecteurs obtenus par l'application répétée de J_- sur $|j\,m\rangle$ nous permet de conclure de même façon que $j + m \equiv q$ est aussi un entier $\geqslant 0$ et que les q vecteurs

$$J_-\,|j\,m\rangle,\ J_-^2\,|j\,m\rangle,\ \ldots,\ J_-^q\,|j\,m\rangle$$

représentent des états de moment cinétique déterminé correspondant tous à la même valeur propre $j(j+1)$ de $\mathbf{J}^2$ et aux valeurs propres

$$m-1,\ m-2,\ \ldots,\ m-q=-j,$$

de J_z respectivement. D'ailleurs, puisque p et q sont deux entiers non négatifs, leur somme $p + q = 2j$ possède la même propriété.

Rassemblant tous ces résultats, nous obtenons le théorème fondamental suivant :

A) *Les seules valeurs propres possibles de $\mathbf{J}^2$ sont de la forme $j(j+1)$, où j est un nombre entier ou demi-entier non négatif* : $j = 0,\ \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ 2,\ \ldots,\ \infty$.

B) *Les seules valeurs propres possibles de J_z sont les entiers et les demi-entiers* :

$$m = 0,\quad \pm\tfrac{1}{2},\quad \pm 1,\quad \pm\tfrac{3}{2},\quad \pm 2,\ \ldots,\ \pm\infty.$$

C) *Si $j(j+1)$ et m sont les valeurs propres respectives de $\mathbf{J}^2$ et J_z correspondant à un état propre commun à ces deux opérateurs* — c'est-à-dire un état de moment cinétique $(j\,m)$ — *les seules valeurs possibles de m sont l'une des $(2j+1)$ quantités*

$$-j,\ -j+1,\ \ldots,\ +j.$$

5. Vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z. Construction des sous-espaces invariants $\mathcal{E}^{(j)}$

Partant d'un vecteur $|j\,m\rangle$ de moment cinétique déterminé, nous sommes à même de construire en tout $(2j+1)$ vecteurs de moment cinétique déterminé par application répétée des vecteurs J_+ et J_-. Ces vecteurs ne sont en général pas normalisés à l'unité. Mais il est très facile de construire par cette méthode des vecteurs propres de norme 1. Nous pouvons procéder de la façon suivante.

Supposons la norme de $|j\, m\rangle$ égale à 1. $J_+\, |j\, m\rangle$ est nul si $m = j$; si $m < j$, c'est un vecteur de moment cinétique $(j,\ m+1)$. Désignons par $|j\ m+1\rangle$ le vecteur de norme 1 défini par

$$J_+\, |j\, m\rangle = c_m\, |j\ m+1\rangle.$$

Suivant l'expression de la norme de $J_+\, |j\ m\rangle$ donnée plus haut,

$$|\, c_m\, |^2 = [j(j+1) - m(m+1)].$$

Convenons de fixer la phase de $|j\ m+1\rangle$ de façon que c_m soit réel et positif ; cette convention achève de définir ce vecteur :

$$J_+\, |j\, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\, |j\ m+1\rangle.$$

En multipliant les deux membres de cette relation par J_-, il vient également, compte tenu de la relation (10 *a*),

$$J_-\, |j\ m+1\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\, |j\, m\rangle.$$

Les manipulations précédentes peuvent être répétées sur le vecteur $|j\ m+1\rangle$. Il suffit de remplacer partout m par $m+1$. Si $m+1 = j$, $J_+\, |j\ m+1\rangle = 0$. Sinon, on forme le vecteur $|j\ m+2\rangle$ de moment cinétique $(j,\ m+2)$ et de norme 1 ; une convention analogue à celle qui a été donnée plus haut fixe sa phase. Et ainsi de suite jusqu'à $|j\, j\rangle$.

De même façon, par application répétée de J_-, on forme de proche en proche les vecteurs $|j\ m-1\rangle, \ldots, |j\ -j\rangle$ de moment cinétique respectif $(j,\ m-1), \ldots, (j,\ -j)$ et de norme 1 ; leur phase est fixée par une convention identique.

Ainsi, partant du vecteur $|j\, m\rangle$, nous formons une suite de $(2j+1)$ vecteurs orthonormes

$$|j\, j\rangle\ |j\ j-1\rangle \ldots |j\, m\rangle \ldots |j\ -j\rangle \tag{16}$$

satisfaisant aux équations aux valeurs propres

$$J^2\, |j\, \mu\rangle = j(j+1)\, |j\, \mu\rangle \tag{17}$$

$$J_z\, |j\, \mu\rangle = \mu\, |j\, \mu\rangle. \tag{18}$$

et dont les phases relatives ont été choisies de telle sorte qu'ils se déduisent les uns des autres par les relations

$$J_+\, |j\, \mu\rangle = \sqrt{j(j+1) - \mu(\mu+1)}\, |j\ \mu+1\rangle \tag{19}$$

$$J_-\, |j\, \mu\rangle = \sqrt{j(j+1) - \mu(\mu-1)}\, |j\ \mu-1\rangle. \tag{20}$$

En particulier

$$J_+\, |j\, j\rangle = J_-\, |j\ -j\rangle = 0. \tag{21}$$

Ces $(2j+1)$ vecteurs sous-tendent un certain sous-espace $\mathcal{E}^{(j)}$. Comme les opérateurs J_+, J_-, J_z transforment ces vecteurs les uns dans les autres, ils transforment n'importe quel vecteur de $\mathcal{E}^{(j)}$ en un vecteur de $\mathcal{E}^{(j)}$; autrement dit, ils laissent $\mathcal{E}^{(j)}$ invariant. Toute fonction $F(J)$ des composantes de J, étant fonction des seuls opérateurs J_+, J_- et J_z, laisse également $\mathcal{E}^{(j)}$ invariant. Nous verrons dans la section III que toute rotation d'ensemble du système quantique se traduit par l'application d'un opérateur du type $F(J)$ sur son vecteur état ; par conséquent, toute rotation d'ensemble laisse $\mathcal{E}^{(j)}$ invariant.

6. Représentation standard $\{ J^2 J_z \}$

Lorsque J^2 et J_z ne forment pas un ensemble complet de variables compatibles, il existe un grand nombre de systèmes de base communs à ces deux opérateurs. D'ailleurs même dans le cas contraire, la phase de chaque vecteur de base peut être arbitrairement choisie.

Cependant, parmi toutes celles où J^2 et J_z sont diagonaux, certaines représentations sont préférables parce que toutes les manipulations concernant le moment cinétique y sont particulièrement simples. Nous conviendrons de les appeler *représentations standard* $\{ J^2 J_z \}$. Ce sont celles dont les vecteurs de base correspondant à une même valeur du nombre quantique j peuvent être groupées en une ou plusieurs séries de $(2j + 1)$ vecteurs se déduisant les uns des autres conformément à la loi (19-20). A chaque série correspond un sous-espace $\mathcal{E}^{(j)}$ et l'espace de Hilbert tout entier est formé par la réunion de sous-espaces de ce type.

Pour former une représentation standard, on peut procéder de la façon suivante. Parmi les vecteurs propres de J^2 correspondant à la valeur propre $j(j + 1)$, considérons ceux pour lesquels $J_z = j$. Ils forment un certain sous-espace $\mathcal{F}^{(j)}$ de l'espace de Hilbert qui peut selon les cas avoir une, plusieurs ou une infinité de dimensions. Il est toujours possible de faire choix dans $\mathcal{F}^{(j)}$ d'un système complet de vecteurs orthonormés $|\tau j j\rangle$. L'indice τ permet de distinguer les uns des autres ces vecteurs de moment cinétique $(j\, j)$; il peut prendre selon les cas une, plusieurs ou une infinité de valeurs (discrètes ou continues, nous les supposerons discrètes). On a par hypothèse

$$\langle\tau j j|\tau' j j\rangle = \delta_{\tau\tau'}.$$

A chacun de ces vecteurs $|\tau j j\rangle$, on peut associer les $2j$ vecteurs obtenus par application répétée de J_- conformément à la méthode du paragraphe précédent et former ainsi un sous-espace $\mathcal{E}^{(j)}$ à $(2j + 1)$ dimensions ; afin de distinguer les uns des autres chacun des sous-espaces ainsi construits, nous les désignerons par $\mathcal{E}(\tau j)$. Ainsi, les $(2j + 1)$ vecteurs de base du sous-espace $\mathcal{E}(\tau j)$ sont

$$|\tau j j\rangle, \quad |\tau j\, j-1\rangle, \ldots, |\tau j\, -j\rangle.$$

Ces vecteurs sont orthonormés et satisfont aux relations fondamentales

$$J^2\, |\tau j \mu\rangle = j(j + 1)\, |\tau j \mu\rangle \tag{22}$$

$$J_z\, |\tau j \mu\rangle = \mu\, |\tau j \mu\rangle \tag{23}$$

$$J_+ \, |\tau j \mu\rangle = \sqrt{j(j+1) - \mu(\mu+1)} \, |\tau j \; \mu{+}1\rangle \tag{24}$$

$$J_- \, |\tau j \mu\rangle = \sqrt{j(j+1) - \mu(\mu-1)} \, |\tau j \; \mu{-}1\rangle \tag{25}$$

Notons en passant les importantes relations

$$|\tau j \;\; \pm\mu\rangle = \sqrt{\frac{(j+\mu)\,!}{(2j)\,!\,(j-\mu)\,!}} \, J_{\mp}^{j-\mu} \, |\tau j \;\; \pm j\rangle \tag{26}$$

$$|\tau j \;\; \pm j\rangle = \sqrt{\frac{(j+\mu)\,!}{(2j)\,!\,(j-\mu)\,!}} \, J_{\pm}^{j-\mu} \, |\tau j \;\; \pm\mu\rangle \tag{27}$$

que l'on déduit aisément des équations (24) et (25) (Problème 1).

Il est facile de s'assurer que les sous-espaces $\mathcal{E}(\tau j)$ (j donné, τ variable) sont deux à deux orthogonaux et que leur réunion forme le sous-espace $\mathcal{E}_j$ de la valeur propre $j(j+1)$ de J^2.

En effet, les vecteurs de base $|\tau j \mu\rangle$ et $|\tau' j \mu'\rangle$ des sous-espaces $\mathcal{E}(\tau j)$ et $\mathcal{E}(\tau' j)$ $(\tau \neq \tau')$ sont certainement orthogonaux si $\mu \neq \mu'$ puisqu'ils correspondent à des valeurs propres différentes de J_z ; ils le sont également si $\mu = \mu'$, puisque l'on a, par application répétée de l'équation (24) :

$$\langle\tau' j \mu|\tau j \mu\rangle = \langle\tau' j \;\; \mu{+}1|\tau j \;\; \mu{+}1\rangle = \ldots = \langle\tau' j j|\tau j j\rangle = \delta_{\tau\tau'}.$$

D'autre part, tout vecteur propre de J^2 correspondant à la valeur propre $j(j+1)$ est une combinaison linéaire des vecteurs $|\tau j \mu\rangle$ (τ et μ variables, j fixe) ; pour s'en convaincre, il suffit de montrer que tout vecteur $|\varpi j \mu\rangle$ de moment cinétique $(j \mu)$ est une combinaison linéaire des vecteurs de base $|\tau j \mu\rangle$ de même moment cinétique. Si $\mu = j$, ceci résulte de l'hypothèse de départ. Si $\mu \neq j$, on se ramène au cas précédent en appliquant au vecteur $|\varpi j \mu\rangle$ l'opérateur $J_-^{j-\mu}$ et en faisant usage des relations (26) et (27).

En conclusion, partant d'un système orthonormal complet de vecteurs de moment cinétique $(j j)$, nous sommes parvenus à construire les vecteurs de base d'une représentation standard $\{ J^2 J_z \}$ dans le sous-espace $\mathcal{E}_j$ de la valeur propre $j(j+1)$ de J^2. En répétant la même opération pour toutes les valeurs propres possibles de J^2, nous obtenons une base standard pour l'espace de Hilbert tout entier.

Notons la forme particulièrement simple des matrices représentant les composantes de J dans une telle représentation (cf. Problème 2). Suivant les équations (23), (24) et (25), on a

$$\begin{aligned} \langle\tau j \mu|\, J_z \,|\tau' j' \mu'\rangle &= \mu \, \delta_{\tau\tau'} \, \delta_{jj'} \, \delta_{\mu\mu'} \\ \langle\tau j \mu|\, J_\pm \,|\tau' j' \mu'\rangle &= \sqrt{j(j+1) - \mu\mu'} \;\; \delta_{\tau\tau'} \, \delta_{jj'} \, \delta_{\mu\, \mu'\pm 1}. \end{aligned} \tag{28}$$

7. Conclusion

L'étude précédente des propriétés du moment cinétique est exclusivement basée sur les relations de commutation de cet opérateur vectoriel et sur le fait que ses composantes sont des opérateurs hermitiques d'un espace de

Hilbert. Ces seules hypothèses nous ont permis de conclure que le nombre quantique j ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières et qu'à chaque valeur propre $j(j+1)$ de J^2 correspondent une ou plusieurs séries de $(2j+1)$ vecteurs linéairement indépendants, les vecteurs d'une série se déduisant les uns des autres par application des opérateurs J_- et J_+ et correspondant à chacune des $(2j+1)$ valeurs possibles du nombre quantique m :

$$-j, -j+1, \ldots, +j.$$

Ces hypothèses ne suffisent cependant pas à résoudre complètement le problème de valeur propre. Il reste à préciser

(*i*) quels sont parmi les nombres entiers ou demi-entiers ceux qui font effectivement partie du spectre de j ;

(*ii*) combien de séries linéairement indépendantes de $(2j+1)$ vecteurs correspondent à chacune de ces valeurs de j.

La réponse à ces questions dépend du problème particulier que l'on examine. Si l'on se fonde sur les relations de commutation seules, rien ne s'oppose à ce que j ne puisse prendre qu'une seule valeur, entière ou demi-entière, et à ce qu'il n'y ait qu'une série de $(2j+1)$ vecteurs linéairement indépendants correspondant à cette unique valeur propre, l'espace des états n'ayant dans ce cas que $(2j+1)$ dimensions ; nous rencontrerons un exemple de cette circonstance dans la section IV, à propos du spin.

Un autre cas particulier important est celui du moment cinétique $\boldsymbol{l}$ d'une particule, tel qu'il est défini dans l'équation (1). Nous verrons dans la section II, où ce cas est examiné en détail, que le spectre de j est alors formé de l'ensemble des entiers depuis 0 jusqu'à $+\infty$, toute valeur demi-entière étant exclue [4].

II. — MOMENT CINÉTIQUE ORBITAL ET HARMONIQUES SPHÉRIQUES

8. Le spectre de l^2 et l_z

Reprenons le système quantique à une particule évoqué au § 2. Prenant l'axe des z pour axe polaire, on peut exprimer les composantes de $\boldsymbol{l}$ et l'opérateur $\boldsymbol{l}^2$ en fonction des angles polaires (θ, φ) et de leurs dérivées (équ. (B.82-84)). Dans tout ce qui suit, la variable radiale peut être ignorée.

[4] Le problème 15 traite un autre cas dans lequel J^2 et J_z forment un ensemble complet d'observables qui commutent (une seule série de $(2j+1)$ vecteurs par valeur de j) et dans lequel j peut prendre toutes valeurs entières ou demi-entières. Du fait même de la présence simultanée de valeurs entières et demi-entières dans ce spectre, le fait d'assimiler J au moment cinétique oblige à faire certaines réserves sur la signification physique des différentes observables du système (cf. § 15).

Nous nous proposons de former les fonctions $F_l^m(\theta, \varphi)$ satisfaisant aux deux équations aux valeurs propres

$$l^2 F_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) F_l^m(\theta, \varphi) \tag{29}$$

$$l_z F_l^m(\theta, \varphi) = m F_l^m(\theta, \varphi). \tag{30}$$

Comme toute fonction d'onde est une fonction uniforme de $\boldsymbol{r}$, $F_l^m(\theta, \varphi)$ doit rester inchangé lorsqu'on y remplace φ par $\varphi + 2\pi$ ([5]). L'équation (30) a déjà été examinée (§ V.12). Puisque $l_z = -i\partial/\partial\varphi$, $F_l^m(\theta, \varphi)$ est nécessairement de la forme $f_l^m(\theta)\, e^{im\varphi}$ avec m entier. Puisque m est entier, le nombre quantique l ne peut prendre lui aussi que des valeurs entières : *il n'y a pas de moment cinétique orbital demi-entier.*

Afin de déterminer parmi les entiers ($\geqslant 0$) les valeurs propres de l et leur dégénérescence, cherchons à former les fonctions propres $F_l^l(\theta, \varphi)$ correspondant au moment cinétique $(l\, l)$. Une telle fonction est définie par les équations

$$l_z F_l^l(\theta, \varphi) = l F_l^l(\theta, \varphi) \tag{31}$$

$$l_+ F_l^l(\theta, \varphi) = 0. \tag{32}$$

Ce système équivaut bien au système d'équations (29-30) dans le cas $m = l$. Suivant l'identité (9 *a*) en effet,

$$l^2 = l_z(l_z + 1) + l_- l_+.$$

Par suite l'équation (32), jointe à l'équation (31), entraîne l'équation (29) et réciproquement. Le système (31-32) est un système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre que l'on résout aisément une fois explicités les opérateurs différentiels l_z et l_+ (équ. (B.82-83)). L'équation (31) donne

$$F_l^l(\theta, \varphi) = f_l(\theta)\, e^{il\varphi}.$$

Substituant cette expression dans l'équation (32), on obtient l'équation différentielle

$$\left(\frac{d}{d\theta} - l \operatorname{cotg} \theta\right) f_l(\theta) = 0$$

dont la solution est $\sin^l \theta$ à une constante près. En définitive, il existe pour toute valeur entière ($\geqslant 0$) de l une et une seule fonction propre (définie à une constante près) de moment cinétique $(l\, l)$, la fonction

$$\sin^l \theta\, e^{il\varphi}.$$

Par conséquent, le spectre de l^2 est formé par la suite des nombres $l(l+1)$, où *l prend toutes valeurs entières depuis 0 jusqu'à $+\infty$.* A chaque valeur propre $l(l+1)$ correspondent $(2l+1)$ valeurs propres m de l_z : ce sont les $(2l+1)$ entiers compris dans l'intervalle $(-l, +l)$. A chaque couple $(l\, m)$

([5]) D'autre part, $F_l^m(0, \varphi)$ et $F_l^m(\pi, \varphi)$ ne dépendent pas de φ. Ces conditions se trouvent automatiquement réalisées dans les solutions propres obtenues ci-dessous.

ainsi formé correspond *un et un seul état propre* (si on se limite aux fonctions des angles θ et φ) : le spectre de l^2 et l_z est entièrement non dégénéré.

9. Définition et construction des harmoniques sphériques

La fonction propre commune à l^2 et l_z correspondant au couple de nombres quantiques $(l\,m)$ est définie à une constante près. En exigeant qu'elle soit normalisée à l'unité et en adoptant une convention de phase convenable, on la définit de façon unique. On obtient ainsi l'harmonique sphérique d'ordre $(l\,m)$, que l'on désigne par la notation $Y_l^m(\theta, \varphi)$.

Les fonctions $Y_l^m(\theta, \varphi)$ forment un *système orthonormal* de fonctions de θ et φ, étant bien entendu que l'élément de volume dans l'intégrale du produit scalaire est $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi$. Nous admettons sans démonstration que ce système est *complet*.

La convention de phase que nous adoptons est la suivante ([*]). En premier lieu, nous exigeons que les Y_l^m forment une base standard. Il suffit pour cela qu'elles obéissent aux équations (24-25) écrites dans la représentation $\{\theta\,\varphi\}$ (équ. (B.89)). Les phases relatives des $(2l + 1)$ harmoniques sphériques correspondant à la même valeur de l se trouvant ainsi fixées, il reste à fixer la phase de l'une d'entre elles, celle de $Y_l^0(\theta, \varphi)$ par exemple. A cet effet, nous imposons à $Y_l^0(0, 0)$ la condition d'être réel et positif.

Si l'on désigne par $|l\,m\rangle$ les vecteurs ket que représente l'harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \varphi)$ dans la représentation $\{\theta\,\varphi\}$, les différents vecteurs ainsi définis satisfont aux équations (24-25) ; on a donc (équ. (26))

$$|l\,m\rangle = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!\,(l-m)!}}\, l_-^{l-m}\, |l\,l\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!\,(l+m)!}}\, l_+^{l+m}\, |l\; -l\rangle.$$

Autrement dit

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!\,(l-m)!}}\, l_-^{l-m}\, Y_l^l(\theta, \varphi) \tag{33}$$

$$= \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!\,(l+m)!}}\, l_+^{l+m}\, Y_l^{-l}(\theta, \varphi). \tag{34}$$

Les opérateurs différentiels l_- et l_+ sont explicitement donnés en Appendice (équ. (B.83)). De leurs expressions, on déduit que

$$l_\pm\, e^{i\mu\varphi} f(\theta) = \mp\, e^{i(\mu\pm1)\varphi} \left(\sin^{1\pm\mu}\theta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\cos\theta)} \sin^{\mp\mu}\theta\right) f(\theta).$$

([*]) **Cette convention est celle qu'adoptent la plupart des auteurs. Elle se révèle particulièrement commode. Cependant, dans les discussions où intervient l'invariance dans le renversement du temps, il est préférable d'utiliser les fonctions $\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi) \equiv i^l\, Y_l^m(\theta, \varphi)$ lorsqu'on manipule les fonctions d'onde de l'espace de configuration (cf. § XV.22).**

Quel que soit $f(\theta)$, l'expression entre parenthèses du second membre doit être considérée comme un opérateur agissant sur la fonction $f(\theta)$ qui se trouve à sa droite. Par suite, l'action répétée de l_+ ou de l_- sur la fonction $e^{i\mu\varphi} f(\theta)$ donne (μ et s entiers)

$$l_\pm{}^s e^{i\mu\varphi} f(\theta) = (\mp)^s e^{i(\mu\pm s)\varphi}\left(\sin^{s\pm\mu}\theta \frac{d^s}{d(\cos\theta)^s}\sin^{\mp\mu}\theta\right)f(\theta). \qquad (35)$$

Suivant les déductions du § 8, nous savons que

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = c_l \sin^l\theta\, e^{il\varphi}$$

expression dans laquelle c_l est une constante dont le module est fixé par la condition de normalisation de Y_l^l, ce qui donne

$$|c_l| = (4\pi)^{-\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{(2l+1)!}}{2^l\, l!} \qquad (36)$$

et dont la phase reste à déterminer en accord avec la convention adoptée plus haut.

En substituant cette expression de Y_l^l dans l'équation (33), on obtient, compte tenu de l'identité (35),

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = c_l \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!\,(l-m)!}}\, e^{im\varphi} \sin^{-m}\theta \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} \sin^{2l}\theta. \qquad (37)$$

Lorsque $m = -l$, cette formule donne, tous calculs faits,

$$Y_l^{-l}(\theta, \varphi) = (-)^l c_l\, e^{-il\varphi} \sin^l\theta. \qquad (38)$$

Substituant cette expression de Y_l^{-l} dans l'équation (34) et utilisant à nouveau l'identité (35), on obtient une nouvelle expression de Y_l^m équivalente à la précédente

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-)^m c_l \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!\,(l+m)!}}\, e^{im\varphi} \sin^m\theta \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} \sin^{2l}\theta. \qquad (39)$$

Lorsque $m = 0$, ces deux expressions sont identiques

$$Y_l^0(\theta, \varphi) = c_l \sqrt{\frac{1}{(2l)!}} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l}(1 - \cos^2\theta)^l.$$

On retrouve, à une constante près, le polynôme de Legendre $P_l(\cos\theta)$ (équ. (B.71)) :

$$\begin{aligned} Y_l^0(\theta, \varphi) &= (-)^l \frac{c_l\, 2^l\, l!}{\sqrt{(2l)!}} P_l(\cos\theta) \\ &= (-)^l \frac{c_l}{|c_l|} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\, P_l(\cos\theta). \end{aligned}$$

La condition que $Y_l^0(0, 0)$ soit réel et positif nous impose le choix de phase

$$\frac{c_l}{|c_l|} = (-)^l.$$

Les expressions (37) et (39) de $Y_l^m(\theta, \varphi)$ se trouvent ainsi complètement spécifiées.

La plupart des propriétés des harmoniques sphériques citées dans l'Appendice B se lisent directement sur les formes condensées (37) et (39). Observons notamment que

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-)^m \, Y_l^{m*}(\theta, \varphi),$$

que Y_l^m est le produit de $e^{im\varphi} \sin^{|m|} \theta$ par un polynôme de degré $l - |m|$ et de parité $(-)^{l-|m|}$ en $\cos\theta$ et que la *parité* de cette fonction (Problème 4) est $(-)^l$, soit

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-)^l \, Y_l^m(\theta, \varphi).$$

III. — MOMENT CINÉTIQUE ET ROTATIONS

10. Définition des rotations. Angles d'Euler

Rappelons dans ce paragraphe certaines propriétés des rotations de l'espace (le mot « espace » étant pris dans son sens ordinaire).

Par définition, une rotation autour d'un point donné O est un déplacement d'ensemble des points de l'espace, dans lequel O reste fixe. Dans un tel déplacement, chaque point P de l'espace vient occuper une nouvelle position P' et la correspondance entre le point P et son transformé P' est biunivoque. On peut également définir une rotation autour de O comme une correspondance biunivoque entre les points de l'espace dans laquelle le centre O se correspond à lui-même et qui conserve à la fois les longueurs (donc les angles) et le sens des trièdres (7).

Un vecteur $\boldsymbol{u}$ de longueur 1 et un angle φ définissent une rotation particulière $\mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\varphi)$, la rotation d'angle φ autour de l'axe orienté défini par $\boldsymbol{u}$ (le sens positif de rotation autour de cet axe est défini suivant la convention habituelle). Cette façon de spécifier une rotation particulière n'est pas unique. Pour que l'on ait $\mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\varphi) = \mathcal{R}_{\boldsymbol{u}_1}(\varphi)$ en effet, il faut et il suffit que

$$\begin{cases} \boldsymbol{u}_1 = \boldsymbol{u} \\ \varphi_1 = \varphi + 2n\pi \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \boldsymbol{u}_1 = -\boldsymbol{u} \\ \varphi_1 = -\varphi + 2n\pi. \end{cases} \qquad (n \text{ entier quelconque})$$

La rotation est dite *infinitésimale* si $\varphi = \varepsilon$ est un infiniment petit. Il est facile d'écrire le transformé V' d'un vecteur V dans une rotation infinitésimale $\mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\varepsilon)$:

$$V' \simeq V + \varepsilon(\boldsymbol{u} \times V) \qquad (\varepsilon \ll 1). \tag{40}$$

Une autre façon de spécifier une rotation consiste à se donner ses angles d'Euler α, β, γ. Soient $Oxyz$ un trièdre (trirectangle droit), $OXYZ$ le trièdre

(7) par opposition aux réflexions qui conservent les longueurs mais renversent le sens des trièdres.

obtenu lorsqu'on lui applique la rotation en question, Ou l'un des deux axes *orientés* perpendiculaires à OzZ (fig. 1). Les angles d'Euler sont [8]

$$\alpha = (Oy, Ou), \qquad \beta = (Oz, OZ), \qquad \gamma = (Ou, OY).$$

La rotation résulte de la succession des trois rotations suivantes :

(i) rotation $\mathcal{R}_z(\alpha)$ d'angle α autour de Oz (Oy vient en Ou) ;
(ii) rotation $\mathcal{R}_u(\beta)$ d'angle β autour de Ou (Oz vient en OZ) ;
(iii) rotation $\mathcal{R}_Z(\gamma)$ d'angle γ autour de OZ (Ou vient en OY).

Nous désignons la rotation résultante par $\mathcal{R}(\alpha\beta\gamma)$ et écrivons

$$\mathcal{R}(\alpha\beta\gamma) = \mathcal{R}_Z(\gamma)\, \mathcal{R}_u(\beta)\, \mathcal{R}_z(\alpha). \tag{41}$$

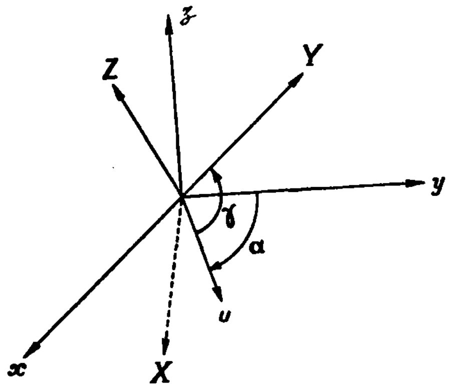

FIG. 1. — Définition des angles d'Euler.

Les angles α, β, γ sont des quantités algébriques comptées positivement ou négativement suivant que les rotations correspondantes autour des axes orientés Oz, Ou, OZ sont positives ou négatives. Le trièdre $Oxyz$ étant choisi une fois pour toutes, la même rotation peut être définie par plusieurs jeux d'angles d'Euler différents. Pour que l'on ait $\mathcal{R}(\alpha\beta\gamma) = \mathcal{R}(\alpha_1\beta_1\gamma_1)$, il faut et il suffit que :

$$\left\{\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha + 2\pi n_\alpha \\ \beta_1 &= \beta + 2\pi n_\beta \\ \gamma_1 &= \gamma + 2\pi n_\gamma \end{aligned}\right. \quad \text{ou} \quad \left\{\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha + \pi + 2\pi n_\alpha \\ \beta_1 &= -\beta + 2\pi n_\beta \\ \gamma_1 &= \gamma - \pi + 2\pi n_\gamma \end{aligned}\right. \tag{42}$$

(n_α, n_β, n_γ entiers quelconques).

On peut associer à chaque rotation $\mathcal{R}$ une certaine matrice 3×3, définie de la façon suivante. Soient $Oxyz$ un trièdre (trirectangle droit) d'axes de référence choisis une fois pour toutes, $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ les vecteurs unitaires respectifs

[8] La définition adoptée ici diffère légèrement de celle que l'on adopte couramment dans la théorie du gyroscope.

de Ox, Oy, Oz. Dans la rotation envisagée, ceux-ci se transforment respectivement en trois nouveaux vecteurs $\boldsymbol{A}_1$, $\boldsymbol{A}_2$, $\boldsymbol{A}_3$ formant le trièdre trirectangle droit $OXYZ$. Chacun des vecteurs $\boldsymbol{A}_j$ est une combinaison linéaire des vecteurs $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ (9) :

$$\boldsymbol{A}_j \equiv \mathcal{R}[\boldsymbol{a}_j] = \boldsymbol{a}_i\, \mathcal{R}_{ij}, \qquad \mathcal{R}_{ij} = (\boldsymbol{a}_i . \boldsymbol{A}_j).$$

Les coefficients $\mathcal{R}_{ij}$ des 3 combinaisons linéaires ainsi formées sont les éléments d'une matrice 3×3, que nous désignerons désormais par la même lettre $\mathcal{R}$ que la rotation elle-même. Cette matrice définit la rotation complètement. En effet, soit $\boldsymbol{V} \equiv \boldsymbol{a}_j\, V_j$ un vecteur quelconque de l'espace défini par ses coordonnées (V_1, V_2, V_3) suivant les axes $Oxyz$. Son transformé par rotation est le vecteur

$$\boldsymbol{V}' \equiv \mathcal{R}[\boldsymbol{V}] = \boldsymbol{A}_j\, V_j = \boldsymbol{a}_i\, \mathcal{R}_{ij}\, V_j.$$

C'est le vecteur dont les coordonnées suivant $Oxyz$ sont

$$V'_i = \mathcal{R}_{ij}\, V_j. \tag{43}$$

Elles se déduisent de celles de $\boldsymbol{V}$ par application de la matrice $\mathcal{R}$.

Puisque les $\boldsymbol{A}_i$ forment un trièdre trirectangle droit, la matrice réelle $\mathcal{R}$ est orthogonale et unimodulaire :

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}^*, \qquad \tilde{\mathcal{R}} = \mathcal{R}^{-1}, \qquad \text{dét}\, \mathcal{R} = 1.$$

Le trièdre d'axes $Oxyz$ étant choisi une fois pour toutes, la matrice associée à une rotation est définie de façon unique. Réciproquement, à toute matrice réelle, orthogonale, unimodulaire correspond une et une seule rotation.

Les éléments de la matrice associée à la rotation $\mathcal{R}(\alpha\beta\gamma)$ sont donnés explicitement en fonction de ses angles d'Euler dans l'Appendice C (formule (C.45)). A titre d'exemple, donnons la loi de transformation des coordonnées du vecteur $\boldsymbol{V}$ envisagé plus haut dans une rotation $\mathcal{R}_z(\alpha)$ d'angle α autour de Oz :

$$\left.\begin{aligned} V'_1 &= V_1 \cos\alpha - V_2 \sin\alpha \\ V'_2 &= V_1 \sin\alpha + V_2 \cos\alpha \\ V'_3 &= V_3 \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Le produit de deux rotations $\mathcal{R}_1$, $\mathcal{R}_2$, c'est-à-dire la transformation $\mathcal{R} \equiv \mathcal{R}_2\, \mathcal{R}_1$ obtenue en effectuant successivement la rotation $\mathcal{R}_1$ puis la rotation $\mathcal{R}_2$, est également une rotation. La relation (41) nous fournit un exemple d'un tel produit. Il n'est pas facile d'écrire les angles d'Euler de $\mathcal{R}$ en fonction de ceux de $\mathcal{R}_1$ et de $\mathcal{R}_2$. Par contre sa matrice associée est très facile à obtenir ; c'est le produit des matrices associées à $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$:

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_2\, \mathcal{R}_1.$$

(9) Dans toute cette section, nous adoptons systématiquement la convention de sommation sur les indices muets ; ainsi :

$$\boldsymbol{a}_i\, \mathcal{R}_{ij} = \boldsymbol{a}_1\, \mathcal{R}_{1j} + \boldsymbol{a}_2\, \mathcal{R}_{2j} + \boldsymbol{a}_3\, \mathcal{R}_{3j}.$$

11. Rotation d'un système physique. Opérateur de rotation

Lorsqu'on discute d'une rotation donnée en relation avec un problème physique — ce qui va suivre est aussi vrai de n'importe quelle transformation de l'espace — on peut adopter deux points de vue qu'il convient de bien distinguer. Le premier consiste à effectuer ladite rotation sur le système d'axes de référence, chaque point P de l'espace ainsi que les grandeurs physiques attachées à chaque point restant fixes. Le deuxième consiste à garder les axes fixes et faire tourner le système physique lui-même. Les deux points de vue sont équivalents : que l'on fasse tourner les axes de référence ou que l'on fasse tourner en sens inverse le système physique lui-même revient strictement au même. Dans la suite, nous adopterons, sauf avis contraire, le second point de vue (rotation du système physique).

Précisons bien ce que l'on entend par rotation d'un système physique. Cette notion est plus délicate à définir en Théorie Quantique qu'en Théorie Classique, car la relation entre états dynamiques et variables dynamiques y est beaucoup moins directe. Pour simplifier les choses, raisonnons d'abord sur une particule. Désignons par a un état dynamique possible de cette particule et par $\psi(\boldsymbol{r})$ la fonction d'onde qui représente cet état en Mécanique Ondulatoire. Soit a' l'état dynamique obtenu lorsqu'on lui a fait subir une certaine rotation $\mathcal{R}$, $\psi'(\boldsymbol{r})$ la fonction d'onde correspondante :

$$a' \equiv \mathcal{R}[a], \qquad \psi'(\boldsymbol{r}) \equiv \mathcal{R}[\psi(\boldsymbol{r})].$$

Dire que a' se déduit de l'état a par la rotation $\mathcal{R}$ signifie que, quelles que soient les observations que l'on entreprenne sur le système dans l'état a', les résultats de ces observations se déduisent par la rotation $\mathcal{R}$ de ceux que donneraient les mêmes observations effectuées sur le système dans l'état a. Considérons, par exemple, une mesure de position. Les distributions statistiques relatives aux états a et a' sont respectivement $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ et $|\psi'(\boldsymbol{r})|^2$. D'après ce qui vient d'être dit, la deuxième se déduit de la première par la rotation $\mathcal{R}$, c'est-à-dire que *la valeur prise par la seconde fonction en un point donné $\boldsymbol{r}$ est égale à la valeur prise par la première au point $\boldsymbol{r}_1$ qui se transforme en $\boldsymbol{r}$ par la rotation $\mathcal{R}$* :

$$|\psi'(\boldsymbol{r})|^2 = |\psi(\boldsymbol{r}_1)|^2, \qquad \boldsymbol{r}_1 = \mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{r}. \tag{45}$$

De même façon, $\varphi(\boldsymbol{p})$ et $\varphi'(\boldsymbol{p})$ étant les fonctions d'ondes de l'espace des impulsions correspondant respectivement à ψ et ψ', on doit avoir

$$|\varphi'(\boldsymbol{p})|^2 = |\varphi(\boldsymbol{p}_1)|^2, \qquad \boldsymbol{p}_1 = \mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{p}. \tag{46}$$

Pour remplir toutes ces conditions il suffit évidemment que la valeur prise par la fonction ψ' en $\boldsymbol{r}$, soit égale à celle que prend la fonction ψ en $\boldsymbol{r}_1$, soit

$$\psi'(\boldsymbol{r}) \equiv \mathcal{R}[\psi(\boldsymbol{r})] = \psi(\mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{r}). \tag{47}$$

On peut montrer — et nous l'admettrons — que cette relation est également nécessaire ([10]) ; la fonction d'onde est donc définie sans ambiguïté.

La relation (47) établit une correspondance biunivoque entre ψ et ψ'. Il est clair que cette correspondance est linéaire. Autrement dit, il existe un opérateur R tel que

$$\psi' = R\,\psi.$$

Cet opérateur est unitaire car les normes de ψ et ψ' sont égales :

$$\int |\psi'(\boldsymbol{r})|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int |\psi(\mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{r})|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int |\psi(\boldsymbol{r}_1)|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1$$

(pour obtenir la dernière intégrale on a effectué le changement de variable $\boldsymbol{r}_1 = \mathcal{R}^{-1}\,\boldsymbol{r}$ et utilisé le fait que l'élément de volume $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ se conserve dans la rotation $\mathcal{R}^{-1}$).

Tout ceci se généralise sans difficulté à un système de N particules, la fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r}^{(1)}, \boldsymbol{r}^{(2)}, \ldots, \boldsymbol{r}^{(N)})$ se transformant dans la rotation $\mathcal{R}$ en

$$\mathcal{R}[\psi(\boldsymbol{r}^{(1)}, \ldots, \boldsymbol{r}^{(N)})] = \psi(\mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{r}^{(1)}, \ldots, \mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{r}^{(N)}) = R\,\psi(\boldsymbol{r}^{(1)}, \ldots, \boldsymbol{r}^{(N)}). \quad (48)$$

L'opérateur de rotation R étant, comme plus haut, linéaire et unitaire.

De façon générale, à toute rotation $\mathcal{R}$ d'un système physique donné est associé un opérateur unitaire R ; l'action de $\mathcal{R}$ sur le vecteur $|a\rangle$ représentant l'état dynamique du système avant rotation donne le vecteur $|a'\rangle$ représentant son état dynamique après rotation :

$$RR^\dagger = R^\dagger R = 1 \quad (49)$$

$$|a'\rangle = R\,|a\rangle. \quad (50)$$

De cette loi de transformation, on déduit aisément celle de l'opérateur densité. Il suffit de se reporter à la définition même de cet opérateur. Soit ρ l'opérateur densité représentant un certain état dynamique (cas pur ou mélange) du système, ρ' l'opérateur représentant celui qui se déduit de ce dernier par la rotation $\mathcal{R}$. On a

$$\rho' \equiv \mathcal{R}[\rho] = R\,\rho\,R^\dagger. \quad (51)$$

12. Rotation des observables

A côté de celle du système physique proprement dit, on peut aussi envisager la rotation des instruments qui permettent de l'observer. Après avoir défini la loi de transformation des vecteurs états, nous devons donc définir celle des observables qui représentent les différentes opérations de mesure que l'on peut faire sur le système.

Soit Q une observable, $Q' \equiv \mathcal{R}[Q]$ sa transformée dans la rotation $\mathcal{R}$.

([10]) La démonstration générale sera donnée au § XV.6. En toute rigueur, la fonction ψ' n'est définie par ces conditions qu'à un facteur de phase près. L'arbitraire de phase est levé si l'on exige que les opérateurs R définis plus bas forment un groupe isomorphe aux rotations ; c'est ce qui est fait ici.

Physiquement, l'observable Q représente une opération de mesure et la transformation de Q en Q' correspond à la rotation en bloc de l'instrument de mesure. Par conséquent la valeur moyenne des mesures de Q effectuées sur le système dans l'état $|a\rangle$ est égale à celle des mesures de Q' effectuées sur le système dans l'état $|a'\rangle \equiv \mathcal{R}[|a\rangle]$, soit

$$\langle a|Q|a\rangle = \langle a'|Q'|a'\rangle.$$

Comme $|a'\rangle = R\,|a\rangle$, cette relation s'écrit

$$\langle a|Q|a\rangle = \langle a|R^\dagger\, Q'\, R|a\rangle.$$

Comme elle doit être vérifiée quel que soit $|a\rangle$, on a (cf. § VII.5)

$$Q = R^\dagger\, Q'\, R$$

c'est-à-dire

$$Q' = R\,Q\,R^\dagger. \tag{52}$$

Autrement dit, les observables se transforment dans la rotation $\mathcal{R}$ suivant la même transformation unitaire que les vecteurs états.

En particulier si une observable S représente une grandeur *scalaire* — c'est-à-dire une grandeur invariante par rotation ([11]) — elle possède la propriété

$$S' \equiv R\,S\,R^\dagger = S$$

quel que soit R. Puisque R est unitaire, ceci s'écrit aussi bien

$$[R, S] = 0. \tag{53}$$

Donc une observable invariante par rotation commute avec tous les opérateurs de rotation.

Un autre cas particulièrement intéressant est celui des *opérateurs vectoriels*. Reprenons les notations du § 10 et désignons par $\boldsymbol{K}$ un opérateur vectoriel de composantes $K_i = (\boldsymbol{K}.\boldsymbol{a}_i)$. Si l'on applique la rotation $\mathcal{R}$ à l'opérateur K_1, composante de $\boldsymbol{K}$ suivant Ox, l'opérateur K_1' que l'on obtient est la composante de $\boldsymbol{K}$ suivant OX. Plus généralement, on a $\mathcal{R}[\boldsymbol{K}.\boldsymbol{a}] = \boldsymbol{K}.\boldsymbol{a}'$, avec $\boldsymbol{a}' = \mathcal{R}[\boldsymbol{a}]$; et notamment

$$K_i' \equiv \mathcal{R}[K_i] = \boldsymbol{K}.\boldsymbol{A}_i = K_j \mathcal{R}_{ji}.$$

La loi de transformation des composantes cartésiennes de $\boldsymbol{K}$ est donc

$$K_i' \equiv R\,K_i\,R^\dagger = \tilde{\mathcal{R}}_{ij}\,K_j. \tag{54}$$

On notera, qu'à la différence de la loi (43), c'est la matrice $\tilde{\mathcal{R}}$, inverse de $\mathcal{R}$, et non la matrice $\mathcal{R}$ elle-même qui intervient ici : les composantes de $\boldsymbol{K}$ se transforment dans la rotation $\mathcal{R}$ comme celles d'un vecteur dans la rotation $\mathcal{R}^{-1}$.

([11]) Cette définition des scalaires sera adoptée dans tout ce chapitre. Ultérieurement nous classerons les grandeurs invariantes par rotation en scalaires et pseudo-scalaires. Les premières sont conservées dans une réflexion, les secondes sont multipliées par — 1.

13. Moment cinétique et rotations infinitésimales

Nous sommes maintenant en mesure d'établir la relation fondamentale entre le moment cinétique d'un système et ses opérateurs de rotation infinitésimale.

Reprenons d'abord le cas d'une simple particule envisagé au § 11. Suivant la loi (47), la rotation $\mathcal{R}_z(\alpha)$ d'un angle α autour de Oz transforme la fonction $\psi(x, y, z)$ (cf. équ. (44)) en

$$\mathcal{R}_z(\alpha)[\psi(x, y, z)] = \psi(x \cos \alpha + y \sin \alpha, \ -x \sin \alpha + y \cos \alpha, z).$$

En particulier, la rotation infinitésimale $\mathcal{R}_z(\varepsilon)$ donne, si l'on s'en tient aux termes du premier ordre en ε dans le développement de Taylor du second membre autour du point (x, y, z) :

$$\begin{aligned} R_z(\varepsilon)[\psi(x, y, z)] &\simeq \psi(x + y\varepsilon, \ -x\varepsilon + y, z) \\ &\simeq \psi(x, y, z) + \varepsilon\left(y \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial y}\right) \\ &\simeq (1 - \mathrm{i}\varepsilon l_z)\, \psi(x, y, z). \end{aligned}$$

La dernière ligne s'obtient en utilisant la définition même de l'opérateur différentiel l_z ($\hbar = 1$). L'opérateur de rotation infinitésimale se met donc sous la forme :

$$R_z(\varepsilon) \simeq 1 - \mathrm{i}\varepsilon l_z.$$

Le même argument appliqué à la rotation infinitésimale autour de $\boldsymbol{u}$ donne

$$R_{\boldsymbol{u}}(\varepsilon) = 1 - \mathrm{i}\varepsilon(\boldsymbol{l}.\boldsymbol{u}).$$

On trouve le même résultat pour un système de N particules. Il suffit de faire sur la loi (48), la même manipulation que celle qui vient d'être faite sur la loi (47). On trouve

$$\mathcal{R}_z(\varepsilon) \simeq 1 - \mathrm{i}\varepsilon L_z$$

et plus généralement

$$R_{\boldsymbol{u}}(\varepsilon) \simeq 1 - \mathrm{i}\varepsilon(\boldsymbol{L}.\boldsymbol{u}),$$

expressions dans lesquelles $\boldsymbol{L}$ est le moment cinétique total du système.

En conclusion,

Si $\boldsymbol{J}$ est le moment cinétique total d'un système, sa composante suivant un axe quelconque $\boldsymbol{u}$ est liée à l'opérateur de rotation infinitésimale autour de cet axe par la relation :

$$\boxed{R_{\boldsymbol{u}}(\varepsilon) \simeq 1 - \mathrm{i}\varepsilon(\boldsymbol{J}.\boldsymbol{u})} \tag{55}$$

Cette relation fondamentale sert de définition au moment cinétique total, lorsque le système ne possède pas d'analogue classique.

Pour que cette définition soit cohérente, il faut s'assurer que l'opérateur $(J.u)$ est bien la composante suivant u d'un certain opérateur vectoriel J. Pour cela, il suffit d'admettre [11] qu'à chaque rotation *infinitésimale* $\mathcal{R}_u(\varepsilon)$ correspond *un et un seul* opérateur de rotation infinitésimale $R_u(\varepsilon)$. En effet, suivant la loi (40) de transformation des vecteurs, l'opération $\mathcal{R}_u(\varepsilon)$ équivaut, au premier ordre en ε, au produit d'opérations $\mathcal{R}_x(\varepsilon u_x)\,\mathcal{R}_y(\varepsilon u_y)\,\mathcal{R}_z(\varepsilon u_z)$; par suite :

$$\begin{aligned} R_u(\varepsilon) &\simeq R_x(\varepsilon u_x)\,R_y(\varepsilon u_y)\,R_z(\varepsilon u_z) \\ &\simeq 1 - \mathrm{i}\varepsilon(u_x J_x + u_y J_y + u_z J_z) \end{aligned}$$

Suivant cette définition, tout opérateur scalaire S commute avec les composantes de J (équ. (53)) :

$$[(u.J), S] = 0. \tag{56}$$

Nous tirons également de cette définition les relations de commutation des composantes de J avec celles d'un opérateur vectoriel quelconque K. Soit $K_a \equiv K.a$, la composante de K suivant un vecteur unitaire donné a. Par définition, sa transformée dans la rotation $R_u(\varepsilon)$ est

$$K'_a \equiv R_u(\varepsilon)\,K_a\,R_u^\dagger(\varepsilon) \simeq K_a - \mathrm{i}\varepsilon[J_u, K_a].$$

Cependant suivant la loi de transformation du vecteur a (équ. (40)),

$$K'_a = K.a' \simeq K.[a + \varepsilon(u \times a)].$$

En écrivant que les termes du premier ordre en ε dans ces deux expressions sont égaux, on trouve

$$[J_u, K_a] = \mathrm{i}K.(u \times a)$$

soit encore,

$$\boxed{[(u.J), (a.K)] = \mathrm{i}((u \times a).K)} \tag{57}$$

Substituant à K, l'opérateur J lui-même, nous retrouvons les relations de commutation caractéristiques du moment cinétique (équ. (4)).

La définition du moment cinétique *total* qui a été donnée plus haut est équivalente à la définition suivante :

Si un système a pour observables fondamentales une suite d'opérateurs scalaires S_1, S_2, ... et les composantes d'une suite d'opérateurs vectoriels K_1, K_2, ..., le moment cinétique *total* de ce système est par définition un *opérateur vectoriel* J dont les composantes commutent avec tous les S et vérifient avec les composantes des K les relations de commutation (57).

Si les relations (57) ne sont vérifiées que par une partie de la suite de vecteurs K_1, K_2, ..., J n'est pas le moment cinétique total du système, même s'il vérifie les relations de commutation (4) caractéristiques d'un opé-

[11] Ceci revient à supposer que les opérateurs de rotation forment un groupe.

rateur moment cinétique. Ainsi, dans le cas de N particules envisagé au § 11, tout opérateur vectoriel obtenu en effectuant la somme d'un certain nombre de moments cinétiques individuels $l^{(i)}$ vérifie les relations (4) ; cependant seule la somme L de *tous* les $l^{(i)}$ répond à la définition du moment cinétique total.

14. Construction de l'opérateur $R(\alpha\,\beta\,\gamma)$

Toute rotation finie peut être considérée comme une succession de rotations infinitésimales. L'opérateur de rotation correspondant à une rotation finie est égal au produit des opérateurs de rotation infinitésimale correspondants. Puisque ceux-ci sont des fonctions bien déterminées du moment cinétique total (équ. (55)), tout opérateur de rotation fini peut aussi s'exprimer en fonction du moment cinétique total.

Considérons la rotation $\mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\varphi)$. C'est une succession de rotations infinitésimales autour de l'axe $\boldsymbol{u}$. On a notamment :

$$\mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\varphi + \mathrm{d}\varphi) = \mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\mathrm{d}\varphi)\,\mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\varphi).$$

Si l'on pose $J_u \equiv (\boldsymbol{J}.\boldsymbol{u})$ et si l'on applique la formule (55), ceci donne

$$\begin{aligned} R_{\boldsymbol{u}}(\varphi + \mathrm{d}\varphi) &= R_{\boldsymbol{u}}(\mathrm{d}\varphi) R_{\boldsymbol{u}}(\varphi) \\ &= (1 - \mathrm{i}J_u \mathrm{d}\varphi)\, R_{\boldsymbol{u}}(\varphi), \end{aligned}$$

soit encore

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi} R_{\boldsymbol{u}}(\varphi) = -\,\mathrm{i}J_u R_{\boldsymbol{u}}(\varphi) \qquad (R_{\boldsymbol{u}}(0) = 1).$$

Cette équation différentielle s'intègre aisément et donne

$$R_u(\varphi) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi J_u}. \tag{58}$$

Considérons maintenant la rotation $\mathcal{R}(\alpha\,\beta\,\gamma)$ définie par ses angles d'Euler (α, β, γ). Nous avons vu au § 10 qu'elle peut être considérée comme la succession de rotations d'angle α, β, γ autour des axes Oz, Ou, OZ respectivement (fig. 1). Nous avons donc

$$R(\alpha\,\beta\,\gamma) = R_Z(\gamma)\, R_u(\beta)\, R_z(\alpha).$$

L'équation (58) permet d'exprimer les trois rotations du second membre en fonction des composantes J_Z, J_u et J_z du moment cinétique, d'où

$$R(\alpha\,\beta\,\gamma) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma J_Z}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\beta J_u}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha J_z}. \tag{59}$$

Il faut bien noter l'ordre des trois exponentielles au second membre.

Nous allons remanier cette expression de façon à n'y faire figurer que les composantes du moment cinétique suivant les axes de coordonnées. L'opérateur J_u se déduit de l'opérateur J_y par la rotation $\mathcal{R}_z(\alpha)$. Suivant la loi (52) de transformation des opérateurs,

$$J_u = R_z(\alpha)\, J_y\, R_z^{\dagger}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha J_z}\, J_y\, \mathrm{e}^{+\mathrm{i}\alpha J_z}.$$

Par suite,

$$e^{-i\beta J_u} = e^{-i\alpha J_z}\, e^{-i\beta J_y}\, e^{+i\alpha J_z}.$$

Substituant cette expression au second membre de (59), il vient

$$R(\alpha\,\beta\,\gamma) = e^{-i\gamma J_Z}\, e^{-i\alpha J_z}\, e^{-i\beta J_y},$$

de même façon, J_Z se déduit de J_z par application successive des rotations $\mathcal{R}_z(\alpha)$ et $\mathcal{R}_u(\beta)$. Effectuant sur J_Z une manipulation analogue à celle qui vient d'être effectuée sur J_u, on obtient finalement :

$$\boxed{R(\alpha\,\beta\,\gamma) = e^{-i\alpha J_z}\, e^{-i\beta J_y}\, e^{-i\gamma J_z}} \tag{60}$$

15. Rotations de 2π et moments cinétiques demi-entiers

Suivant l'équation (58)

$$R_u(2\pi) = e^{-2\pi i J_u}.$$

Bien qu'*une rotation de* 2π *autour d'un axe* $\boldsymbol{u}$ nous ramène au point de départ, l'opérateur de rotation qui lui correspond n'est pas nécessairement égal à 1. En effet, cet opérateur est diagonal dans une représentation où J_u est diagonal et ses éléments diagonaux sont $+1$ ou -1 selon que la valeur propre correspondante de J_u est entière ou demi-entière.

Introduisons l'observable D, fonction de J^2, dont les valeurs propres sont égales à $+1$ ou -1 selon que j est entier ou demi-entier.

Notons que :

(*i*) $\frac{1}{2}(1 + D)$ est le projecteur sur le sous-espace de j entiers ;

(*ii*) $\frac{1}{2}(1 - D)$ est le projecteur sur le sous-espace de j demi-entiers ;

(*iii*) $D^2 = 1$;

(*iv*) D commute avec tous les opérateurs de rotation :

$$[D, R] = 0.$$

Ceci posé, nous voyons que

$$R_u(2\pi) = D. \tag{61}$$

Pour que l'on ait $R_u(2\pi) = 1$ il faut que le moment cinétique ne puisse prendre que des valeurs entières. Par contre, on a toujours :

$$R_u(4\pi) = D^2 = 1.$$

En réalité, le fait qu'il y ait une correspondance biunivoque entre les rotations infinitésimales et les opérateurs R infiniment voisins de 1 (définition (55)), n'implique nullement qu'il en soit de même des rotations finies. En effet, il existe une infinité de manières de mettre une rotation finie sous la forme d'un produit de rotations infinitésimales ; les opérateurs $R_u(\varphi)$ et $R(\alpha\,\beta\,\gamma)$ que nous venons de construire correspondent chacun à l'une de ces formes ; il n'y a aucune raison *a priori* qu'une autre forme redonne le même opérateur.

On peut montrer — nous l'admettrons ici — qu'à chaque rotation finie $\mathcal{R}$ correspondent en tout deux opérateurs, R' et R'', différant l'un de l'autre par une « rotation de 2π » :

$$R'' = DR'. \tag{62}$$

Dans les systèmes physiques rencontrés jusqu'ici, le moment cinétique total ne peut prendre que des valeurs entières ; dans ce cas $D = 1$, $R' = R''$, donc à chaque rotation $\mathcal{R}$ correspond un et un seul opérateur de rotation des vecteurs kets. Par contre, si le système possède des états de moment cinétique demi-entier, les opérateurs R' et R'' sont distincts l'un de l'autre.

Le fait de disposer de deux opérateurs distincts pour représenter la même rotation appelle certains commentaires. Qu'une rotation de 2π d'un vecteur ket ne rédonne pas le même vecteur ne présente en soit aucune difficulté de principe, du moment qu'il ne résulte de cette rotation aucun effet observable. En effet, on ne saurait modifier les résultats d'une expérience en faisant subir au préalable une rotation de 2π à certains des instruments d'observation : deux appareils de mesure identiques occupant la même position donneront nécessairement les mêmes réponses. Par conséquent, si une observable Q représente effectivement une grandeur mesurable, elle est nécessairement invariante dans une rotation de 2π ; plus généralement, si l'on fait subir à cette observable une certaine rotation $\mathcal{R}$, l'observable obtenue ne doit pas dépendre du chemin particulier que l'on a suivi pour effectuer cette rotation :

$$R' Q R'^{\dagger} = R'' Q R''^{\dagger}.$$

L'invariance dans une rotation de 2π suffit d'ailleurs à assurer cette propriété plus générale. Elle s'écrit formellement

$$[D, Q] = 0. \tag{63}$$

Par définition, une observable est un opérateur hermitique possédant un système complet de vecteurs propres. Tout opérateur représentant une grandeur physique est une observable : c'est une condition nécessaire de cohérence de la Théorie Quantique. Mais celle-ci n'exige nullement que la réciproque soit vraie. Nous appellerons *observable physique* une observable représentant une grandeur physiquement mesurable. Suivant l'argument qui vient d'être développé, toute observable physique obéit nécessairement à la relation (63) ([13]). Dans la pratique, on fait toujours implicitement l'hypothèse de travail que les observables du système que l'on étudie sont toutes des observables physiques ; cette hypothèse facilite souvent les discussions,

([13]) Les observables de tous les systèmes physiques étudiés dans ce livre vérifient toutes la relation (63). La distinction entre observable et observable physique reste dans ces conditions purement académique. Cependant, on peut imaginer des systèmes dont les observables ne vérifient pas toutes la relation (53) ; le Problème 15 en fournit un exemple.

mais elle n'est pas essentielle et peut être remplacée par une hypothèse plus restrictive sans que l'interprétation de la théorie ait à en souffrir. La relation (63) est précisément l'une de ces restrictions ; nous en rencontrerons d'autres à propos des systèmes de particules indiscernables ([14]).

Ceci précisé, aucun principe de la Mécanique Quantique ne s'oppose à l'existence de moments cinétiques demi-entiers. Ceux-ci sont effectivement observés dans la nature.

16. Sous-espaces invariants irréductibles. Matrices de rotation $R^{(J)}$

On vérifie sur l'expression (60) que tout opérateur de rotation est une fonction des composantes du moment cinétique total, comme cela avait été annoncé à la fin du § 5 ; les vecteurs d'un espace $\mathcal{E}^{(J)}$ ([15]) du type de ceux qui ont été construits dans ce paragraphe, se transforment donc les uns dans les autres par rotation : *l'espace $\mathcal{E}^{(J)}$ est invariant par rotation.*

Qui plus est, si $|u\rangle$ est un vecteur choisi arbitrairement dans cet espace, l'ensemble des vecteurs $R|u\rangle$ qui se déduisent de $|u\rangle$ par rotation sous-tend l'espace $\mathcal{E}^{(J)}$ tout entier : on dit d'un espace qui possède cette propriété qu'il est *irréductible par rapport aux rotations.* Si, par contre, il existait dans cet espace *au moins* un vecteur $|v\rangle$ tel que l'ensemble des vecteurs $R|v\rangle$ ne sous-tende qu'une partie de l'espace, l'espace serait réductible par rapport aux rotations.

L'irréductibilité de $\mathcal{E}^{(J)}$ se démontre de la façon suivante. Soit $\mathcal{E}_1^{(J)}$ l'espace sous-tendu par l'ensemble des vecteurs $R|u\rangle$. $J_+|u\rangle$ fait partie de $\mathcal{E}_1^{(J)}$; en effet

$$J_+|u\rangle \equiv (J_x + \mathrm{i}J_y)|u\rangle = \frac{1}{\varepsilon}(1 - \mathrm{i} + \mathrm{i}R_x(\varepsilon) - R_y(\varepsilon))|u\rangle.$$

Il en est de même de $J_-|u\rangle$. Plus généralement, tout vecteur obtenu par application de J_+ ou J_- sur un vecteur de $\mathcal{E}_1^{(J)}$ appartient à $\mathcal{E}_1^{(J)}$. Ceci dit, considérons le développement $|u\rangle = \sum_M |JM\rangle\langle JM|u\rangle$ et désignons par m la plus petite valeur de M pour laquelle $\langle JM|u\rangle \neq 0$. Suivant la méthode de construction du § 5, le vecteur $J_+^{J-m}|u\rangle$ est un vecteur non nul et proportionnel à $|J\,J\rangle$; donc $|J\,J\rangle$ fait partie de $\mathcal{E}_1^{(J)}$. Mais comme tous les vecteurs $|J\,M\rangle$ se déduisent de $|J\,J\rangle$ par application répétée de J_-, ils font également partie de $\mathcal{E}_1^{(J)}$. $\mathcal{E}_1^{(J)}$ contient donc une suite complète de vecteurs de base de $\mathcal{E}^{(J)}$: ces deux espaces sont identiques. *C. Q. F. D.*

Suivant les indications du § 6, l'espace des vecteurs kets d'un système physique est formé de la réunion d'un certain nombre de sous-espaces $\mathcal{E}(\tau\,J)$ à $(2J + 1)$ dimensions. Rappelons que τ désigne l'ensemble des nombres quantiques permettant de distinguer les uns des autres ceux d'entre eux qui

([14]) Pour une discussion générale des relations du type (63) et de leurs conséquences (règles de supersélection), cf. WICK, WIGHTMAN et WIGNER, *Phys. Rev.*, **88**, 101 (1952).

([15]) Nous utiliserons désormais les majuscules J, M pour désigner les nombres quantiques du moment cinétique total.

correspondent à la même valeur propre de J^2. Chacun des $\mathcal{E}(\tau J)$ est un *sous-espace invariant irréductible par rapport aux rotations.* Dans une représentation standard $\{ J^2 J_z \}$, les composantes de J sont représentées dans chacun de ces sous-espaces par des matrices très simples indépendantes de τ. De même façon, chaque opérateur de rotation $R(\alpha\,\beta\,\gamma)$ est représenté dans chaque sous-espace $\mathcal{E}(\tau J)$ par une certaine matrice à $(2J + 1)$ dimensions, $R^{(J)}(\alpha\,\beta\,\gamma)$, *dépendant de J mais indépendante des nombres quantiques τ.* Par définition :

$$\begin{aligned} R^{(J)}_{MM'}(\alpha\,\beta\,\gamma) &\equiv \langle \tau JM |\, R(\alpha\,\beta\,\gamma) | \tau JM' \rangle \\ &\equiv \langle JM |\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha J_z}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\beta J_y}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma J_z}\, | JM' \rangle. \end{aligned} \tag{64}$$

Ces matrices constituent une représentation particulièrement commode des opérateurs $R(\alpha\,\beta\,\gamma)$ et sont couramment utilisées chaque fois qu'il est nécessaire d'effectuer un changement d'orientation des vecteurs état ou des observables. Elles portent le nom de *matrices de rotation.* Leurs principales propriétés et la forme explicite de certaines d'entre elles sont données dans l'Appendice C (section IV).

Suivant la définition même de ces matrices, les $(2J + 1)$ vecteurs de base d'un sous-espace $\mathcal{E}(\tau J)$ se transforment dans une rotation donnée $\mathcal{R}(\alpha\,\beta\,\gamma)$ suivant la loi

$$R(\alpha\,\beta\,\gamma) | \tau\, J\, M \rangle = \sum_{M'} | \tau\, J\, M' \rangle\, R^{(J)}_{M'M}(\alpha\,\beta\,\gamma). \tag{65}$$

Il est facile de démontrer la propriété réciproque :

Si $(2J + 1)$ vecteurs $|u_M\rangle$ $(M = -J, -J + 1, \ldots, +J)$ se transforment les uns dans les autres par rotation suivant la loi

$$R(\alpha\,\beta\,\gamma) | u_M \rangle = \sum_{M'} | u_{M'} \rangle\, R^{(J)}_{M'M}(\alpha\,\beta\,\gamma) \tag{66}$$

ils vérifient les équations aux valeurs propres

$$J^2 | u_M \rangle = J(J + 1) | u_M \rangle, \qquad J_z | u_M \rangle = M | u_M \rangle$$

et se déduisent les uns des autres par action de J_+ et J_- conformément aux relations (24)-(25).

17. Invariance par rotation et conservation du moment cinétique. Dégénérescence de rotation

L'invariance d'une quantité par rapport aux rotations peut toujours s'exprimer par une propriété particulière du moment cinétique. En effet, comme toute rotation peut être considérée comme un produit de rotations infinitésimales, il suffit qu'une grandeur soit invariante par rapport aux rotations infinitésimales pour qu'elle le soit par rapport à toutes les rotations. Par le biais de la relation (55), le moment cinétique intervient directement dans la condition d'invariance par rapport aux rotations infinitésimales

Ainsi, pour qu'une fonction d'onde ou qu'un vecteur ket $|\rangle$ soit invariant par rotation, il faut et il suffit que l'application de l'une quelconque des composantes du moment cinétique total donne zéro :

$$J|\rangle = 0.$$

En fait, il suffit que l'on ait

$$J^2|\rangle = 0. \tag{67}$$

C'est le cas des fonctions d'ondes d'une particule dans l'état s ; les fonctions de ce type ne dépendent que de la variable r. C'est également le cas des fonctions d'onde de plusieurs particules qui ne dépendent que des distances mutuelles des particules ou des angles que font leurs vecteurs de position les uns par rapport aux autres [16].

De même, pour qu'une observable S soit invariante par rotation (condition (53)), il faut et il suffit qu'elle commute avec l'une quelconque des composantes du moment cinétique

$$[J, S] = 0. \tag{68}$$

L'invariance de l'Hamiltonien par rotation mérite un examen particulier. Si, en effet,

$$[R, H] = 0 \qquad \text{quel que soit } R, \tag{69}$$

les équations du mouvement sont invariantes par rotation : deux vecteurs états se déduisant l'un de l'autre par une certaine rotation à l'instant initial conservent cette propriété au cours du temps. Ceci est bien évident car, si $|\psi(t)\rangle$ est solution de l'équation de Schrödinger, on a, quel que soit R,

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right) R|\psi(t)\rangle = R\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right)|\psi(t)\rangle = 0$$

donc $R|\psi(t)\rangle$ est aussi solution de l'équation de Schrödinger.

De même si $|\rangle$ est vecteur propre de H, tout vecteur $R|\rangle$ qui s'en déduit par rotation est également vecteur propre de H et correspond à la même valeur propre. Autrement dit, le sous-espace de chaque valeur propre de H est invariant par rapport aux rotations.

Toutes les conséquences de l'invariance par rotation des équations du mouvement sont contenues dans les relations

$$[J, H] = 0 \tag{70}$$

exprimant l'invariance de H par rapport aux rotations infinitésimales.

Lorsque ces relations sont vérifiées, les opérateurs J^2, J_z et H commutent deux à deux et la résolution du problème de valeurs propres de H se simplifie considérablement : il suffit de rechercher les fonctions propres de H parmi les fonctions propres communes à J^2 et J_z. De plus, les spectres d'énergie correspondant à la même valeur de J sont les mêmes, les fonctions propres

[16] Ceci est à rapprocher de la propriété $(l + l')\, P_l(\cos\alpha)$ qui sert dans la démonstration du théorème d'addition (Problème 5).

correspondant aux $(2J + 1)$ valeurs possibles de M se déduisant les unes des autres par application répétée de J_+ ou J_-. Autrement dit, les valeurs propres de l'énergie sont indépendantes de M ; à chaque valeur propre E_J correspondant à une valeur donnée de J, correspondent une ou plusieurs séries de $(2J + 1)$ vecteurs propres, les vecteurs d'une même série se déduisant les uns des autres par application répétée de J_+ ou J_- et sous-tendant un sous-espace invariant irréductible par rapport aux rotations. Ce type de dégénérescence porte le nom de *dégénérescence de rotation.*

Le cas d'une particule dans un champ de force central (chap. IX) illustre bien tout ce qui vient d'être dit. Il est évident que l'Hamiltonien d'une particule dans un champ de force central doit être invariant par rotation ; on vérifie directement qu'il commute avec les trois composantes du moment cinétique l. La méthode de résolution du chapitre IX consiste précisément à chercher les fonctions propres de H parmi les fonctions propres communes à l^2 et l_z correspondant aux valeurs propres $l(l + 1)$ et m respectivement, c'est-à-dire parmi les fonctions de la forme

$$\chi_l(r)\, Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Un tel problème se réduit à la résolution d'une équation différentielle du second ordre en r. Comme, de plus, m ne figure pas dans cette équation, on peut construire en tout $(2l + 1)$ fonctions propres de H correspondant à la même valeur propre avec chacune des fonctions radiales ainsi déterminées.

Comme cela a déjà été dit, on constate sur ce point une analogie frappante entre Mécanique Classique et Mécanique Quantique. Lorsque les équations du mouvement d'un système classique sont invariantes dans une rotation quelconque du système d'axes, le moment cinétique total de ce système est conservé. Cette propriété de conservation permet d'obtenir des intégrales premières du mouvement et de simplifier considérablement la résolution des équations. De même façon, l'invariance par rapport aux rotations des équations du mouvement en Mécanique Quantique, entraîne la conservation du moment cinétique total ; toutefois, la loi de conservation ne peut pas s'exprimer de façon aussi simple qu'en Mécanique Classique, du fait que les trois composantes du moment cinétique ne commutent pas deux à deux.

IV. — LE SPIN

18. L'hypothèse du spin de l'électron

Telle qu'elle résulte de l'application pure et simple du principe de correspondance, la Théorie de Schrödinger ne rend pas compte des propriétés des atomes complexes, même si on laisse de côté les corrections relativistes. Deux importantes modifications doivent y être apportées, qu'aucune analogie avec la Mécanique Classique ne permettait de prévoir. L'une consiste à ne retenir parmi les solutions de l'équation de Schrödinger que celles qui possèdent certaines propriétés de symétrie bien déterminées dans une permutation des coordonnées des électrons (principe de Pauli) ; elle sera étudiée au chapitre XIV et peut être entièrement passée sous silence dans la présente discussion. L'autre est l'hypothèse du spin de l'électron.

Les principaux arguments en faveur de cette hypothèse proviennent de l'étude du comportement des atomes complexes dans un champ magnétique (effet Zeeman, expérience de Stern-Gerlach).

L'équation de Schrödinger d'un atome de Z électrons (sans spin) a déjà été écrite (équ. (II.30)). Si l'on suppose le noyau infiniment lourd, ce dernier reste confondu avec le centre de masse et l'Hamiltonien de l'atome dans le système du centre de masse est simplement

$$H_0 = \sum_{i=1}^{Z}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}. \tag{71}$$

Pour obtenir l'Hamiltonien H du même atome plongé dans un champ magnétique statique dérivant du potentiel $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$, il suffit de remplacer chaque $\boldsymbol{p}_i$ par $\boldsymbol{p}_i - e\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)/c$ dans cette expression. En particulier, s'il s'agit d'un champ magnétique constant $\mathcal{H}$, $\boldsymbol{A} = \frac{1}{2}(\mathcal{H} \times \boldsymbol{r})$; par suite

$$\begin{aligned}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 &= \boldsymbol{p}^2 - \frac{e}{c}(\boldsymbol{A}.\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}.\boldsymbol{A}) + \frac{e^2}{c^2}\boldsymbol{A}^2 \\ &= \boldsymbol{p}^2 - \frac{e}{c}(\mathcal{H}.\boldsymbol{l}) + \frac{e^2}{4c^2}\mathcal{H}^2 r_\perp^2,\end{aligned}$$

expression dans laquelle $r_\perp^2$ désigne le carré de la projection de $\boldsymbol{r}$ sur le plan perpendiculaire au champ $\mathcal{H}$. Il vient donc

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc}\,\mathcal{H}.\boldsymbol{L} + \frac{e^2}{8mc^2}\,\mathcal{H}^2\sum_{i=1}^{Z} r_{i\perp}^2 ;$$

$\boldsymbol{L}$ est le moment cinétique total des Z électrons : $\boldsymbol{L} \equiv \sum_i(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{p}_i)$. Dans les phénomènes que nous allons examiner, la contribution du troisième terme de cette expression de l'Hamiltonien est tout à fait négligeable [17]. On a donc, à une très bonne approximation

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc}(\mathcal{H}.\boldsymbol{L}). \tag{72}$$

[17] Ce terme est le principal responsable du diamagnétisme atomique. On peut évaluer son ordre de grandeur, $(Ze^2/12mc^2)\ \mathcal{H}^2\langle r^2\rangle$, sachant que $\langle r^2\rangle \simeq 10^{-16}$ cm². Le rapport de cette quantité à la distance des niveaux $e\hbar\mathcal{H}/2mc$ trouvée plus loin est environ $10^{-9}\ Z\ \mathcal{H}$ (gauss), quantité infime même pour un champ très fort et un atome très lourd. Le fait de l'avoir négligé ne peut donc en aucune manière être tenu pour responsable des désaccords trouvés plus bas.

Tout se passe comme si, en circulant sur leurs orbites, chaque électron induisait un moment magnétique

$$\mu = \frac{e}{2mc}\, l$$

proportionnel à son moment cinétique, le rapport de proportionnalité (rapport gyromagnétique) étant précisément égal à la valeur $e/2mc$ que donne la théorie classique de cet effet. Dans cette hypothèse, le moment magnétique total de l'atome est égal à la somme des Z moments magnétiques individuels, soit

$$\mathcal{M} = \frac{e}{2mc}\, \mathbf{L}.$$

Par suite, l'énergie de l'atome dans le champ $\mathcal{H}$ diffère de son énergie en l'absence de champ par le terme d'énergie magnétique — $(\mathcal{M} . \mathcal{H})$.

Un certain nombre de propriétés très remarquables peuvent être déduites du simple examen de l'expression (72), si l'on tient compte du fait que H_0 est invariant par rotation et commute par conséquent avec les trois composantes de $\mathbf{L}$.

Prenons la direction de $\mathcal{H}$ pour axe des z. H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z possèdent une suite complète de vecteurs propres communs $|nLM\rangle$; les valeurs propres de H_0 qui leur correspondent, E_0^{nL} sont indépendantes de M et $(2L + 1)$ fois dégénérées ([18]).

Suivant l'équation (72), H est fonction de H_0 et de L_z ; il possède donc la même suite de vecteurs propres, la valeur propre du vecteur $|nLM\rangle$ étant

$$E^{nLM} = E_0^{nL} - M \mu_B \mathcal{H}. \tag{73}$$

Nous avons posé

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad \text{(magnéton de Bohr).} \tag{74}$$

Puisque M peut prendre toutes valeurs entières de $-L$ à $+L$, chaque niveau E_0^{nL} du spectre de l'atome se scinde, sous l'effet du champ $\mathcal{H}$ en $(2L + 1)$ niveaux équidistants répartis suivant la loi (73). Nous aboutissons donc aux prévisions théoriques suivantes (fig. 2) :

(*i*) chaque niveau E_0^{nL} du spectre de l'atome se scinde sous l'effet du champ $\mathcal{H}$ en un « multiplet » de $(2L + 1)$ niveaux équidistants ;

(*ii*) ceux-ci se répartissent de part et d'autre de E_0^{nL} de telle sorte que la valeur moyenne de leur distance à E_0^{nL} reste nulle ;

(*iii*) la distance de deux niveaux voisins est une quantité $\mu_B \mathcal{H}$ indépendante de l'atome considéré et proportionnelle à $\mathcal{H}$.

([18]) Si, par accident, plusieurs d'entre ces valeurs propres sont confondues (comme cela se produit dans l'atome d'hydrogène), la dégénérescence est plus élevée. Supposons que l'on ait $E_0^{nL} = E_0^{n'L'}$; la dégénérescence est d'ordre $(2L + 1) + (2L' + 1)$. Dans ce cas, l'argument qui suit doit subir quelques modifications de détail. Cependant, les conclusions que l'on en tire sont strictement valables pourvu qu'on remplace partout L par la plus grande des deux quantités L et L'. En particulier, le résultat suivant lequel chaque « multiplet » Zeeman contient un nombre impair de niveaux équidistants n'est pas modifié.

Ces prévisions de la théorie sont confirmées par l'expérience sous deux importantes réserves :

(*a*) dans les atomes de Z impair, les multiplets sont tous pairs, tout se passe comme si L était demi-entier ;

(*b*) la distance entre voisins d'un même multiplet est $g\mu_B \mathcal{H}$, le facteur g (facteur de Landé) pouvant varier d'un multiplet à l'autre dans d'assez larges limites.

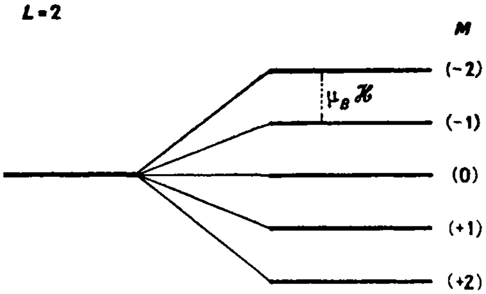

FIG. 2. — Effet Zeeman sur un état D ($L = 2$).
A gauche, niveau d'énergie en champ nul ;
à droite, niveaux correspondants lorsque $\mathcal{H} \neq 0$.

L'existence de moments cinétiques demi-entiers est directement mise en évidence par l'expérience de Stern et Gerlach (§ I.10). Comme les atomes qui composent le jet se trouvent pratiquement tous dans leur état fondamental, le nombre des taches observées sur l'écran est égal à la multiplicité de l'état fondamental. Avec des atomes d'argent, on observe en tout deux taches : le fondamental de l'atome d'argent a donc un moment cinétique $\frac{1}{2}$. Plus généralement, les atomes de Z impair donnent invariablement un nombre pair de taches, résultat caractéristique d'un moment cinétique demi-entier.

Les points (*a*) et (*b*) sont simultanément mis en évidence dans l'étude de l'effet Zeeman anormal ; les données spectrales permettent en général de déterminer à la fois la multiplicité des états entre lesquelles s'effectuent les transitions optiques et leur facteur de Landé respectif.

Pour lever ces difficultés, il est nécessaire d'introduire dans la théorie des moments cinétiques demi-entiers et des rapports gyromagnétiques différents de $e/2mc$. C'est ce que réalise très simplement l'hypothèse du spin de l'électron (Uehlenbeck et Goudsmit, 1925) :

Chaque électron possède un moment cinétique intrinsèque ou spin $\mathbf{s}$, *de grandeur* $\frac{1}{2}\hbar$ (spin $\frac{1}{2}$) *auquel est associé le moment magnétique*

$$\boldsymbol{\mu}_s = g_s \frac{e}{2mc} \mathbf{s} \tag{75}$$

g_s est une constante ajustable. La théorie est en excellent accord avec l'expérience si l'on prend

$$g_s \simeq 2. \tag{76}$$

La théorie relativiste de l'électron (chap. XX) permet d'expliquer cette valeur de g_s.

L'expérience montre que les nucléons, protons et neutrons, possèdent, eux aussi, un spin $\frac{1}{2}$, que l'on peut déceler directement par la mesure du moment magnétique qui lui est associé [19].

Dans le reste de cette section, nous développons la théorie non relativiste des particules de spin $\frac{1}{2}$ (*Théorie de Pauli*).

19. Spin ½ et matrices de Pauli

Soit $\boldsymbol{s}$ le moment cinétique intrinsèque (ou vecteur spin) d'une particule de spin $\frac{1}{2}$. Par hypothèse, $\boldsymbol{s}^2$ a pour unique valeur propre $s(s+1) = \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} = \frac{3}{4}$. Chaque composante, s_z par exemple, peut prendre l'une ou l'autre des deux valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Celles-ci sont supposées non dégénérées. Par conséquent les composantes de $\boldsymbol{s}$ sont des opérateurs agissant dans un espace à deux dimensions dont une base possible est constituée par les deux vecteurs propres

$$|+\rangle \equiv |\tfrac{1}{2}\ +\tfrac{1}{2}\rangle, \qquad |-\rangle \equiv |\tfrac{1}{2}\ -\tfrac{1}{2}\rangle$$

de $\boldsymbol{s}^2$ et s_z.

Si l'on adopte cette base, il est facile d'écrire les matrices représentant les opérateurs s_x, s_y, s_z qui sont des matrices J_x, J_y, J_z particulières et leurs éléments sont donnés par les équations (28).

Outre les relations de commutation caractéristiques du moment cinétique, les composantes de $\boldsymbol{s}$ vérifient les relations remarquables

$$s_x^2 = s_y^2 = s_z^2 = \tfrac{1}{4}, \qquad s_+^2 = s_-^2 = 0.$$

Comme

$$s_+^2 = (s_x + \mathrm{i}\, s_y)^2 = (s_x^2 - s_y^2) + \mathrm{i}\,(s_x s_y + s_y s_x).$$

On en déduit que

$$s_x s_y + s_y s_x = 0,$$

donc que les opérateurs s_x, s_y, s_z anticommutent deux à deux [20].

Il est commode d'introduire les *matrices de Pauli* $\boldsymbol{\sigma} \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ définies par

$$\boldsymbol{s} = \tfrac{1}{2}\,\boldsymbol{\sigma} \tag{77}$$

[19] Si μ_p, s_p, M_p désignent respectivement le moment magnétique, le spin et la masse du proton, on a (cf. équ. (75)) :

$$\mu_p = g_p \frac{e}{2M_p c} s_p.$$

On a une formule analogue pour le neutron. L'expérience donne $g_p = 5{,}59$ et $g_n = -3{,}83$.

[20] Deux opérateurs A, B anticommutent si l'on a : $AB + BA = 0$.

et dont les formes explicites sont

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Leurs principales propriétés se déduisent de leurs définitions ; on les vérifie aisément sur leur forme explicite. Elles sont résumées par les équations suivantes

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1. \tag{78}$$

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = \mathrm{i}\sigma_z. \tag{79 a}$$

$$\sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y = \mathrm{i}\sigma_x. \tag{79 b}$$

$$\sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z = \mathrm{i}\sigma_y. \tag{79 c}$$

$$\sigma_x \sigma_y \sigma_z = \mathrm{i}. \tag{80}$$

$$\mathrm{Tr}\, \sigma_x = \mathrm{Tr}\, \sigma_y = \mathrm{Tr}\, \sigma_z = 0. \tag{81}$$

$$\text{dét}\, \sigma_x = \text{dét}\, \sigma_y = \text{dét}\, \sigma_z = -1. \tag{82}$$

On en déduit l'importante identité (Problème 9)

$$(\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{B}) = (\boldsymbol{A}.\boldsymbol{B}) + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}.(\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}) \tag{83}$$

$\boldsymbol{A}$ et $\boldsymbol{B}$ étant deux vecteurs quelconques ([21]).

Puisque $\boldsymbol{s}$ est le moment cinétique, l'opérateur de rotation $R_{\boldsymbol{u}}^{(s)}(\varphi)$ effectuant la transformation des vecteurs de cet espace dans la rotation $\mathcal{R}_{\boldsymbol{u}}(\varphi)$ est, suivant la formule (58) :

$$R_{\boldsymbol{u}}^{(s)}(\varphi) \equiv \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\mathrm{i}\varphi\sigma_u},$$

avec $\sigma_u \equiv (\boldsymbol{u}.\boldsymbol{\sigma})$. Développant l'exponentielle et sommant séparément les termes pairs et impairs en σ_u à l'aide des relations (cf. équ. (83))

$$\sigma_u^{2p} = 1, \qquad \sigma_u^{2p+1} = \sigma_u,$$

on obtient l'expression très simple

$$R_{\boldsymbol{u}}^{(s)}(\varphi) = \cos \tfrac{1}{2}\varphi - \mathrm{i}\sigma_u \sin \tfrac{1}{2}\varphi. \tag{84}$$

On note que l'opérateur de rotation de 2π est égal à -1, en conformité avec les résultats du § 15.

L'opérateur représentant la rotation $\mathcal{R}(\alpha\, \beta\, \gamma)$ est, suivant la formule (60) :

$$R^{(s)}(\alpha\, \beta\, \gamma) = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\mathrm{i}\alpha\sigma_z}\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\mathrm{i}\beta\sigma_y}\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\mathrm{i}\gamma\sigma_z}. \tag{85}$$

Sa forme explicite se calcule de même façon que celle de $R_{\boldsymbol{u}}(\varphi)$. Elle est donnée en Appendice (formule (C.74)).

([21]) ou deux opérateurs vectoriels pourvu que leurs composantes commutent avec celles de $\boldsymbol{\sigma}$. Dans ce cas, il faut respecter l'ordre de succession de $\boldsymbol{A}$ et $\boldsymbol{B}$ aux deux membres de cette identité. Exemple :

$$(\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{p}) = (\boldsymbol{r}.\boldsymbol{p}) + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}.(\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}).$$

Les vecteurs de l'espace considéré ici présentent une certaine analogie avec ceux de l'espace ordinaire. Ces derniers sont des êtres géométriques à trois composantes se transformant les uns dans les autres par rotation suivant une loi bien déterminée. Il en est de même de ceux qui nous occupent ici (loi de transformation (85)), à ceci près qu'ils ont deux composantes au lieu de trois. On les appelle des *spineurs*.

20. Observables et fonctions d'onde d'une particule de spin $\frac{1}{2}$. Champs de spineurs

Considérons une particule de spin $\frac{1}{2}$.

Ses variables de base se classent en deux catégories, les variables orbitales et les variables intrinsèques ou variables de spin. Les premières sont les composantes de sa position $\boldsymbol{r}$ et de son impulsion $\boldsymbol{p}$; elles vérifient les relations de commutation fondamentales ($\hbar = 1$) :

$$[r_i, p_j] = \mathrm{i}\delta_{ij}.$$

Les secondes sont celles du spin $\boldsymbol{s}$; elles vérifient les relations de commutation

$$[s_i, s_j] = \mathrm{i}\varepsilon_{ijk}\, s_k$$

et sont soumises à la condition supplémentaire $\boldsymbol{s}^2 = \frac{3}{4}$.

Comme les variables orbitales commutent avec les variables de spin, l'espace $\mathcal{E}$ des états de la particule est le produit tensoriel

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} \otimes \mathcal{E}^{(s)}$$

de l'espace $\mathcal{E}^{(0)}$ défini par les variables orbitales seules et de l'espace $\mathcal{E}^{(s)}$ défini par les variables de spin seules (cf. § VIII.7). $\mathcal{E}^{(0)}$ est l'espace des états d'une particule sans spin, $\mathcal{E}^{(s)}$ est l'espace à deux dimensions construit au paragraphe précédent.

Pour représenter les vecteurs de $\mathcal{E}$, on se place habituellement dans la représentation où $\boldsymbol{r}$ et s_z sont diagonaux ; chaque vecteur $|\psi\rangle$ est alors représenté par la fonction d'onde

$$\psi(\boldsymbol{r}, \mu) \equiv \langle \boldsymbol{r}\mu|\psi\rangle. \tag{86}$$

C'est une fonction des variables continues $\boldsymbol{r} \equiv (x, y, z)$ et de la variable discrète μ, représentant la valeur propre de s_z et pouvant prendre en tout deux valeurs, $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

Le moment cinétique total de la particule est

$$\boldsymbol{j} \equiv \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}. \tag{87}$$

En effet, les variables de base forment en tout trois opérateurs vectoriels $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{s}$ et il est bien clair que l'opérateur $\boldsymbol{j}$ vérifie avec chacun de ces opérateurs les relations de commutation (57) caractérisant le moment cinétique total, puisque $\boldsymbol{l} \equiv \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ vérifie ces relations avec $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{p}$ et commute avec $\boldsymbol{s}$, et que $\boldsymbol{s}$ vérifie ces relations avec lui-même et commute avec $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{p}$.

L'opérateur de rotation $R(\alpha\, \beta\, \gamma)$ s'en déduit sans difficulté (équ. (60)).

En fait, comme $\boldsymbol{l}$ et $\boldsymbol{s}$ commutent, il se met sous forme d'un produit de deux opérateurs qui commutent :

$$R(\alpha\,\beta\,\gamma) = R^{(s)}(\alpha\,\beta\,\gamma)\, R^{(0)}(\alpha\,\beta\,\gamma) \tag{88}$$

$R^{(s)}(\alpha\,\beta\,\gamma)$ défini par l'équation (85) agit sur les variables de spin seul et effectue la *rotation du spin*. $R^{(0)}(\alpha\,\beta\,\gamma)$ défini par

$$R^{(0)}(\alpha\,\beta\,\gamma) = \mathrm{e}^{-i\alpha l_z}\,\mathrm{e}^{-i\beta l_y}\,\mathrm{e}^{-i\gamma l_z}$$

agit sur les variables orbitales seules et effectue la *rotation de l'espace ordinaire.*

Comme $R^{(0)} = 1$ et $R^{(s)} = -1$ dans une rotation de 2π, les vecteurs kets changent tous de signe dans une telle rotation. Cependant, les observables de base sont toutes invariantes dans une rotation de 2π, de sorte que, suivant la discussion du § 15, leur interprétation physique ne présente pas de difficulté.

Il est souvent commode de poser

$$\psi(\boldsymbol{r}, \pm \tfrac{1}{2}) = \psi_{\pm}(\boldsymbol{r})$$

et d'écrire la fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r}, \mu)$ sous la forme d'une *fonction d'onde à deux composantes* :

$$\psi \equiv \begin{pmatrix} \psi_+(\boldsymbol{r}) \\ \psi_-(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix}.$$

Pour chaque valeur de $\boldsymbol{r}$, ψ représente un vecteur ket de l'espace $\mathcal{E}^{(s)}$, à savoir

$$\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle \equiv \psi_+(\boldsymbol{r})\,|+\rangle + \psi_-(\boldsymbol{r})\,|-\rangle. \tag{89}$$

Autrement dit, la fonction d'onde peut être regardée comme un champ de spineurs ([22]).

L'extension de toutes ces considérations à un ensemble de Z particules de spin $\frac{1}{2}$ ne présente pas de difficulté. L'espace des états du système total est le produit tensoriel de l'espace des états de chaque particule prise individuellement. En particulier, l'espace des spins est un espace à 2^Z dimensions, produit tensoriel des Z espaces de spin individuels. On introduit alors un système de matrices de Pauli, $\boldsymbol{\sigma}^{(i)}$, pour chaque spin individuel. La rotation de l'ensemble de tous les spins s'exprime à l'aide du spin total :

$$\boldsymbol{S} = \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z} \boldsymbol{\sigma}^{(i)}. \tag{90}$$

Une rotation de 2π de l'ensemble des spins est représenté par l'opérateur $(-)^Z$.

([22]) Dans une rotation $\mathcal{R}(\alpha\,\beta\,\gamma)$, le champ de spineurs ψ se transforme en

$$\mathcal{R}[\psi] = R\,\psi = R^{(1/2)} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathcal{R}^{-1}\,\boldsymbol{r}) \\ \psi_-(\mathcal{R}^{-1}\,\boldsymbol{r}) \end{pmatrix}.$$

Ceci découle directement de l'expression (88) de l'opérateur rotation ; $R^{(1/2)}$ est la matrice de rotation correspondant à $J = \frac{1}{2}$. On comparera cette formule de transformation à la formule (47) relative à un champ scalaire ; on a une formule analogue pour un champ de vecteur, mais avec $R^{(1)}$ au lieu de $R^{(1/2)}$ (cf. § 21).

21. Champs de vecteurs et particules de spin 1

Il convient de souligner le parallélisme entre la notion de champ de spineurs et la notion plus familière de champ de vecteurs.

Soit $A(\boldsymbol{r})$ un champ de vecteurs attaché à la description d'un système physique. Ce peut être, par exemple, le champ électrique ou le champ magnétique, ou aussi bien, comme nous allons le voir, la fonction d'onde d'une particule de spin 1.

Examinons la loi de transformation de ce champ par rotation. Soit $A'(\boldsymbol{r})$ le champ déduit de $A(\boldsymbol{r})$ dans une rotation d'ensemble $\mathcal{R}$ du système physique :

$$A' \equiv \mathcal{R}[A].$$

Le champ A' au point $\boldsymbol{r}$ s'obtient en appliquant la rotation $\mathcal{R}$ au vecteur $A(\boldsymbol{r}_1)$ représentant le champ A au point $\boldsymbol{r}_1 \equiv \mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{r}$. Autrement dit (cf. équ. (43) et (47)) :

$$A'_i(\boldsymbol{r}) = \mathcal{R}_{ij}\, A_j(\mathcal{R}^{-1}\boldsymbol{r}) \qquad (i = x, y, z).$$

Ainsi, pour une rotation d'un angle α autour de Oz, on trouve (cf. équ. (44)) :

$$A' \equiv \mathcal{R}_z(\alpha)[A] \qquad \boldsymbol{r}_1 \equiv (x\cos\alpha + y\sin\alpha,\ -x\sin\alpha + y\cos\alpha,\ z)$$
$$A'_x(\boldsymbol{r}) = A_x(\boldsymbol{r}_1)\cos\alpha - A_y(\boldsymbol{r}_1)\sin$$
$$A'_y(\boldsymbol{r}) = A_x(\boldsymbol{r}_1)\sin\alpha + A_y(\boldsymbol{r}_1)\cos\alpha$$
$$A'_z(\boldsymbol{r}) = A_z(\boldsymbol{r}_1).$$

En particulier, la rotation infinitésimale d'angle ε autour de Oz donne :

$$\mathcal{R}_z(\varepsilon)[A] = \big(1 - \mathrm{i}\varepsilon(l_z + s_z)\big)\, A, \tag{91}$$

où l_z est l'opérateur différentiel défini précédemment et s_z l'opérateur défini par :

$$s_z \begin{pmatrix} A_x(\boldsymbol{r}) \\ A_y(\boldsymbol{r}) \\ A_z(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\mathrm{i}A_y(\boldsymbol{r}) \\ \mathrm{i}A_x(\boldsymbol{r}) \\ 0 \end{pmatrix}$$

s_z transforme chaque composante du champ en un point donné, en une combinaison linéaire particulière des 3 composantes du champ au même point. Le vecteur A étant défini par ses trois composantes cartésiennes A_x, A_y et A_z, s_z est représenté par la matrice :

$$s_z = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} & 0 \\ \mathrm{i} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

On définit de même les opérateurs s_x et s_y ; leurs matrices représentatives sont respectivement :

$$s_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mathrm{i} \\ 0 & \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \qquad s_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathrm{i} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{i} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

On constate que s_x, s_y, s_z vérifient les relations de commutation caractéristiques des composantes d'un moment cinétique. Nous désignons ce dernier par $\boldsymbol{s}$; le calcul de son carré donne :

$$\boldsymbol{s}^2 = 2$$

ce qui correspond à un moment cinétique $s = 1$. $\boldsymbol{s}$ est par définition le moment cinétique intrinsèque ou spin du champ de vecteurs.

Un champ tel que $A(\boldsymbol{r})$ est susceptible de décrire une particule de spin 1. Posons :

$$A_i(\boldsymbol{r}) \equiv A(\boldsymbol{r}, i) \qquad (i = x, y \text{ ou } z)$$

$A(\boldsymbol{r}, i)$ est une fonction d'onde dépendant non seulement des variables de position, mais d'un indice i qui peut prendre 3 valeurs et constitue une variable interne permettant de décrire l'orientation de la particule. Le produit scalaire de deux fonctions d'onde de ce type est :

$$\langle B, A \rangle \equiv \sum_i \int B^*(\boldsymbol{r}, i)\, A(\boldsymbol{r}, i)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int (\boldsymbol{B}^* . \boldsymbol{A})\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (92)$$

Un opérateur tel que $\boldsymbol{l}$ agit sur les variables de position uniquement, tandis que $\boldsymbol{s}$ agit sur la variable interne i. Il est clair que $\boldsymbol{l}$ et $\boldsymbol{s}$ commutent, puisqu'ils n'agissent pas sur les mêmes variables. L'opérateur de rotation infinitésimale autour de l'axe des z est défini par l'équation (91) ; on obtient de même l'opérateur de rotation infinitésimale autour de n'importe quel axe ; en appliquant la définition (55), on trouve le moment cinétique total de la particule :

$$\boldsymbol{j} \equiv \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$$

(cf. équ. (87)).

Plus généralement, toute transformation linéaire sur les champs de vecteurs peut être regardée comme l'action d'un certain opérateur linéaire, que l'on peut exprimer en fonction des trois opérateurs vectoriels de base :

$$\boldsymbol{r}, \qquad \boldsymbol{p} \equiv -\mathrm{i}\nabla, \qquad \boldsymbol{s}.$$

On a notamment l'importante identité :

$$\mathrm{rot} \equiv \boldsymbol{s}.\boldsymbol{p} \qquad (93)$$

que l'on vérifie aisément en se reportant à la définition du rotationnel et en utilisant la forme explicite des matrices s_x, s_y, s_z donnée plus haut.

Les notions de produit scalaire, de rotation et, plus généralement, de transformation linéaire, sont indépendantes de la représentation choisie. La fonction d'onde $A(\boldsymbol{r}, i)$ représente l'état dynamique de la particule dans une représentation où les vecteurs de base de la variable interne correspondent aux vecteurs unitaires sur chacun des 3 axes Ox, Oy, Oz ; ces vecteurs de base, $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ sont respectivement vecteurs propres de s_x, s_y, s_z pour la valeur propre 0 (cf. Problème 10). Il est souvent plus commode de prendre pour base les vecteurs propres de s_z, $|+\rangle$, $|0\rangle$, $|-\rangle$, correspondant respectivement à la valeur propre $+1$, 0, -1, et se déduisant les uns des autres conformément à la loi standard définie au § 6. Dans cette nouvelle représentation, s_x, s_y et s_z sont représentés par des matrices vérifiant les relations (28) (avec $j = j' = 1$) ; le ket $|A\rangle$ associé au champ de vecteurs $\boldsymbol{A}$ y est représenté par la fonction d'onde

$$A(\boldsymbol{r}, \mu) \equiv A_\mu(\boldsymbol{r}) \qquad (\mu = +, 0, -)$$

suivant la définition (cf. équ. (89)) :

$$\langle \boldsymbol{r}|A\rangle \equiv A_+(\boldsymbol{r})\,|+\rangle + A_0(\boldsymbol{r})\,|0\rangle + A_-(\boldsymbol{r})\,|-\rangle.$$

On a :

$$\left.\begin{aligned} A_+ &= -\frac{\sqrt{2}}{2}\,(A_x - \mathrm{i}A_y) \\ A_0 &= \quad A_z \\ A_- &= \quad \frac{\sqrt{2}}{2}\,(A_x + \mathrm{i}A_y) \end{aligned}\right\} \qquad (94)$$

22. Interactions dépendant du spin dans un atome

Par suite de l'existence du moment magnétique intrinsèque, l'Hamiltonien d'*un électron dans un champ électromagnétique* contient des termes dépendant du spin.

En présence d'un champ magnétique $\mathcal{H}(\boldsymbol{r})$ notamment, on a le terme de *couplage direct* :

$$-\boldsymbol{\mu}.\mathcal{H}(\boldsymbol{r}) \equiv -\mu_B \boldsymbol{\sigma}.\mathcal{H}$$

que suggère le principe de correspondance. $\boldsymbol{\mu}$ est le moment magnétique intrinsèque défini par les équations (75)-(76).

Ce n'est pas le seul terme additionnel ; même si le champ se réduit à un simple potentiel électrostatique, il est clair que des termes de *couplage spin-orbite* doivent exister. Même dans un champ purement électrostatique, en effet, l'électron en mouvement « voit » un champ magnétique, lequel peut interagir avec $\boldsymbol{\mu}$. Cet argument classique peut servir de guide pour déterminer le couplage spin-orbite empiriquement. Cependant, comme il s'agit d'un effet relativiste (tendant vers zéro à la limite $v \ll c$), il est plus correct et plus sûr de partir de l'équation relativiste de l'électron ; de cette équation, on peut déduire l'interaction spin-orbite en effectuant un développement en v/c et en ne retenant que les termes non nuls d'ordre le plus bas. Ce problème sera examiné au chapitre XX. Dans un potentiel sphériquement symétrique $V(r)$, cette interaction spin-orbite est évidemment invariante par rotation : elle commute donc avec les trois composantes du moment cinétique total $\boldsymbol{j}$; l'expression que donne la théorie relativiste est

$$\frac{\hbar^2}{2m^2c^2}(\boldsymbol{l}.\boldsymbol{s})\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}. \tag{95}$$

Pour les mêmes raisons, l'Hamiltonien H_0 des Z électrons d'un atome complexe contient, en plus des termes d'interaction coulombienne indiqués dans l'équation (71), des termes d'interaction spin-orbite. Ceux-ci commutent avec le moment cinétique total

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$$

mais, à l'inverse du reste de H_0, ils ne commutent pas avec $\boldsymbol{L}$ et $\boldsymbol{S}$ séparément. Aussi, bien que leur contribution à l'énergie totale soit relativement très faible — sauf pour les atomes les plus lourds — leur présence entraîne une modification qualitative (levée de dégénérescence) du spectre de l'atome et ne peut donc jamais être ignorée ([23]).

En présence d'un champ magnétique constant $\mathcal{H}$, l'Hamiltonien H de l'atome s'obtient en effectuant sur l'Hamiltonien en champ nul H_0 la même manipulation qu'au § 18, et en ajoutant les termes d'interaction magnétique

([23]) Pour être complet, il faudrait mentionner également les modifications dues à l'existence du moment magnétique du noyau de l'atome (structure hyperfine).

directe $-\sum_i \mu^{(i)}.\mathcal{H}$. Si l'on néglige, comme dans l'expression (72) de la théorie sans spin, le « terme diamagnétique » en $\mathcal{H}^2$, on trouve :

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc}(\mathcal{H}.(L + 2S)). \tag{96}$$

23. Interactions nucléon-nucléon dépendant du spin

Comme autre exemple d'interaction dépendant du spin, considérons l'interaction de deux nucléons, neutrons ou protons. Soit M_0 la masse des nucléons, $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$ leur position relative, $\boldsymbol{p} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2)$ leur impulsion relative, $\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1$ et $\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_2$ leurs spins respectifs. Le mouvement du centre de masse se sépare complètement du mouvement relatif. Les états dynamiques et les variables dynamiques dont il sera question désormais se réfèrent exclusivement au mouvement relatif. Le moment cinétique orbital est

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p},$$

le spin total

$$\boldsymbol{S} = \tfrac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2) \tag{97}$$

et le moment cinétique total

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}. \tag{98}$$

L'Hamiltonien est de la forme

$$H = \frac{p^2}{M_0} + V.$$

Les quatre types les plus couramment proposés d'interaction invariante par rotation sont

$$V_1(r) \tag{99 a}$$

$$V_2(r)\,(\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{\sigma}_2) \tag{99 b}$$

$$V_3(r)\,(\boldsymbol{L}.\boldsymbol{S}) \tag{99 c}$$

$$V_4(r)\left(3\frac{(\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}_2.\boldsymbol{r})}{r^2} - \boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{\sigma}_2\right). \tag{99 d}$$

Les opérateurs dépendant du spin qui figurent dans les trois dernières expressions y sont donnés sous leur forme traditionnelle. On peut les écrire différemment. Ainsi, prenant le carré scalaire des deux membres de l'équation (97) et utilisant l'identité $\boldsymbol{\sigma}_1^2 = \boldsymbol{\sigma}_2^2 = 3$, il vient

$$\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{\sigma}_2 = 2S^2 - 3. \tag{100}$$

Prenant le carré scalaire des deux membres de l'équation (98), il vient

$$\boldsymbol{L}.\boldsymbol{S} = \tfrac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2). \tag{101}$$

Enfin, on a, suivant l'équation (97)

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{S}.\boldsymbol{r})^2 &= \tfrac{1}{4}\big((\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{r}) + (\boldsymbol{\sigma}_2.\boldsymbol{r})\big)^2 = \tfrac{1}{4}\big((\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{r})^2 + (\boldsymbol{\sigma}_2.\boldsymbol{r})^2 + 2(\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}_2.\boldsymbol{r})\big)\\ &= \tfrac{1}{2}\big((\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}_2.\boldsymbol{r}) + r^2\big).\end{aligned}$$

Donc

$$(\boldsymbol{\sigma}_1.\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}_2.\boldsymbol{r}) = 2(\boldsymbol{S}.\boldsymbol{r})^2 - r^2$$