

# Outils théoriques : systèmes à petit ou grand nombre de corps\*

Jean-Marc Richard

Institut de Physique Nucléaire de Lyon  
Université de Lyon, IPNL–CNRS-IN2P3–Université Claude Bernard  
4, rue Enrico Fermi, 696222 Villeurbanne cedex  
j-m.richard@ipnl.in2p3.fr

Version du 10 décembre 2012

## Résumé

Ces notes sont une version sommaire du cours donné en 2012-13 au M2 de l'Université de Lyon. Il traite de différents aspects de la physique des systèmes quantiques à 2, 3, ... nombre de corps, avec des applications en physique atomique, nucléaire et hadronique. Un chapitre sera ensuite dédié à l'effet Efimov, dont la compréhension requiert la mise en oeuvre de plusieurs outils développés précédemment. La fin du cours sera consacrée à la méthode Hartree-Fock.

Quelques mots clés : variables de Jacobi, séparation du centre de masse, statistique des bosons, antisymétrisation, seuil de liaison, atomes exotiques, atomes à deux électrons, molécule de positronium, états de parité non naturelle, approximation adiabatique, collapse de Thomas, liaison borroméenne, résonances de Feshbach, effet Efimov, développement hypersphérique, approximation adiabatique, champ moyen, équations de Hartree-Fock, ...

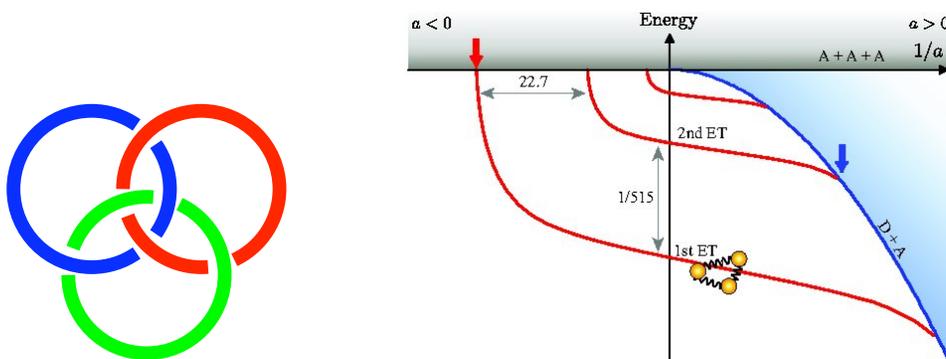


FIGURE 1 – Gauche : anneaux borroméens. Droite : carte des états de Efimov, l'énergie en fonction de l'inverse de la longueur d'onde à deux corps, figure empruntée à [1].

\* Cours de M2, Master de Physique, Université Claude Bernard (Lyon 1), Année 2012–13

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction et historique</b>	<b>4</b>
1.1	Physique à petit nombre de corps . . . . .	4
1.2	Atomes et noyaux . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Liaison à deux corps, longueur de diffusion</b>	<b>7</b>
2.1	Exemples . . . . .	7
2.2	Le rôle de la dimension de l'espace . . . . .	7
2.3	Seuil de couplage . . . . .	8
2.4	États liés et diffusion . . . . .	8
2.5	États liés et résonances . . . . .	14
2.6	Résonance de Feshbach . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Particularités du potentiel en <math>-1/r^2</math></b>	<b>16</b>
3.1	Potentiels de courte ou de longue portée . . . . .	16
3.2	Résolution de l'équation radiale . . . . .	16
3.3	Résolution approchée de l'équation radiale . . . . .	17
3.4	Résolution exacte de l'équation radiale . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Potentiel séparable</b>	<b>18</b>
4.1	Définition et propriétés . . . . .	18
4.2	Résolution à une dimension . . . . .	18
4.3	Résolution à trois dimensions : état lié . . . . .	19
4.4	Résolution à trois dimensions : état de diffusion . . . . .	19
4.5	Résolution à trois dimensions : longueur de diffusion . . . . .	20
4.6	Exemple à trois dimensions : potentiel de Yamaguchi . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Liaison borroméenne</b>	<b>21</b>
5.1	Exemple . . . . .	21
5.2	Limite rigoureuse sur la fenêtre borroméenne . . . . .	22
<b>6</b>	<b>Résolution du problème à trois corps</b>	<b>25</b>
6.1	Coordonnées de Jacobi . . . . .	25
6.2	Comportement vis-à-vis des permutations . . . . .	26
6.3	Méthode variationnelle . . . . .	26
6.4	Développement hypersphérique . . . . .	28
6.5	Méthode de Born–Oppenheimer . . . . .	29
<b>7</b>	<b>Méthode de Born–Oppenheimer appliquée à l'effet Efimov</b>	<b>30</b>
<b>8</b>	<b>Méthode hypersphérique adiabatique appliquée à l'effet Efimov</b>	<b>32</b>
<b>9</b>	<b>Atomes et ions à deux électrons</b>	<b>32</b>
9.1	Historique . . . . .	32
9.2	Hamiltonien à deux électrons . . . . .	33
9.3	Calcul perturbatif . . . . .	33
9.4	Premier calcul variationnel . . . . .	34
9.5	Vers une fonction d'onde Hartree–Fock . . . . .	35
9.6	Éléments de matrice avec des coordonnées périmétriques . . . . .	35
9.7	Problèmes analogues . . . . .	36

<b>10 Méthode Hartree–Fock</b>	<b>37</b>
10.1 Approximation des particules indépendantes . . . . .	37
10.2 Les équations pour l’atome d’hélium . . . . .	40
10.3 HF pour les atomes . . . . .	42
10.4 HF en physique nucléaire . . . . .	46
<b>11 Conclusions</b>	<b>47</b>
<b>12 Exercices</b>	<b>47</b>
<b>A Défaut quantique</b>	<b>49</b>

# 1 Introduction et historique

## 1.1 Physique à petit nombre de corps

La mécanique quantique, à son début, a permis d'expliquer le spectre des atomes les plus simples. Très vite, elle a été étendue à des atomes plus complexes, aux molécules, et aux systèmes interagissant par des forces de courte portée.

De très nombreux phénomènes ont été mis en évidence. Citons l'existence d'un seuil de liaison pour les potentiels de courte portée, le théorème de Levinson liant la variation des déphasages au nombre d'états liés, le rôle du nombre de dimensions, etc., pour les systèmes à deux corps.

Pour les systèmes à trois corps et plus, des outils très sophistiqués ont été mis au point, comme les méthodes variationnelles, les équations de Faddeev, le développement hypersphérique, l'approximation adiabatique, etc. Nous en décrivons quelques unes.

Le plus spectaculaire vient de la comparaison entre les énergies à trois ( $E_3$ ) et deux corps ( $E_2$ ). En 1935, Thomas (la référence sera donnée plus loin) a noté que dans certaines circonstances, le rapport  $E_3/E_2$  peut devenir très grand. Ce qui signifie que à  $E_2$  donné, le système à trois corps peut s'effondrer. Ou bien même que trois bosons peuvent être liés alors que les sous-systèmes à deux corps ne sont pas liés, ce que l'on appellera une *liaison borroméenne*.

En 1970, Efimov considéra un système de trois bosons, soumis à des forces à deux corps attractives et de courte portée, dont l'intensité est à la limite entre liaison et non liaison pour les sous-systèmes à deux corps. Autrement dit, l'interaction de deux bosons a un état lié d'énergie nulle et une longueur de diffusion infinie. Efimov montra que ce système à trois corps possède une infinité d'états liés, d'énergie de plus en plus petite et de rayon de plus en plus grand.

Cette prédiction fut assez rapidement confirmée par des travaux d'autres théoriciens (Amado, Fonseca, etc.) qui proposèrent certaines généralisations à des masses inégales et étudièrent la limite de Born-Oppenheimer où deux constituants sont très massifs par rapport au troisième.

Une bonne surprise, c'est que les conditions de Efimov sont presque réalisées dans la nature. Par exemple, la force entre deux atomes d'Hélium donne une liaison de dimère très faible. La force nucléaire donne presque la liaison entre deux neutrons et une énergie de liaison assez faible entre un proton et un neutron, mais il ne semble pas que les systèmes à trois corps développent des états de Efimov.

La découverte expérimentale de l'effet Efimov par Grimm et son équipe à Innsbruck a été rendue possible par l'aptitude à modifier artificiellement la longueur de diffusion des sous-systèmes à deux corps à l'aide d'un champ magnétique. Ce mécanisme est basé sur le phénomène de résonance de Feshbach que nous présenterons, ainsi que d'autres outils.

La partie de ce cours dédiées à l'effet Efimov sera largement basé sur un article de Bhaduri et al. [2] et la présentation de Bhaduri au Colloque de Bombay en 2010. Pour plus de détails, voir les articles de revue [3, 4].

L'effet Efimov participe de la physique des systèmes « critiques » à la limite entre liaison et non liaison, intéressants à la fois pour la dynamique quantique et certaines applications. Un état excité du  $^{12}\text{C}$ , par exemple, est une étape cruciale de la nucléosynthèse. Historiquement, l'ion  $\text{H}^-$  a sans doute été le premier « halo » étudié sérieusement. Il joue un rôle important à la surface du Soleil, comme l'a noté Chandrasekar, et dans nombre de réactions de chimie et de biochimie. Aujourd'hui, on fabrique couramment des faisceaux de  $\text{H}^-$ . Mais on a douté un temps de son existence. À la limite où  $m_\alpha \rightarrow \infty$ , on décrit les atomes héliumoides dans l'état fondamental avec une fonction d'onde  $\psi = \exp[-Z(r_1 + r_2)]$  qui serait la solution exacte sans répulsion entre les deux électrons, et on peut obtenir une bonne approximation  $\tilde{E} = -2.75$  en traitant la répulsion comme une perturbation au premier ordre. La plupart des livres de mécanique quantique introduisent une fonction d'onde variationnelle plus souple

$$\Psi_\alpha = (\alpha^3/\pi) \exp[-\alpha(r_1 + r_2)], \quad (1.1)$$

où  $\alpha(Z) < Z$  est la charge effective vue par un électron, qui subit l'écran de l'autre. Cette fonction d'onde donne une énergie variationnelle (les calculs sont les mêmes que si  $\alpha = Z$ )

$$\tilde{E}(\alpha) = \alpha^2 - 2Z\alpha + 5\alpha/8, \quad (1.2)$$



FIGURE 2 – Quelques photos. Colloque de Bombay au Tata Institute en 2010.



FIGURE 3 – Quelques photos. Colloque de Rome en 2009.

dont le minimum est

$$\tilde{E}(\alpha_0) = -(Z - 5/16)^2, \quad \text{pour } \alpha_0 = Z - 5/16, \quad (1.3)$$

soit pour  $Z = 2$ , la valeur  $\alpha_0 = 1.6875$ , ce qui donne une idée de l'effet d'écran moyen, et  $\tilde{E}(\alpha_0) = -2.847\dots$  sensiblement meilleure que  $E = -2.75$  pour  $\alpha = Z = 2$ , et proche de la valeur exacte  $E = -2.90372$ . On vérifie facilement que cette méthode garantit la stabilité pour  $Z \gtrsim 1.067$ , et donc pas pour  $Z = 1$ . Il a été aussi démontré qu'aucune fonction de Hartree  $f(r_1)f(r_2)$  ne peut lier  $H^-$ . Il faut aller au-delà de l'approximation du champ moyen, qui donne en général des résultats excellents. La leçon, c'est que la physique des très faibles liaisons requiert des outils spécifiques.

L'effet Efimov a été précédé par la découverte de l'effondrement de Thomas et de la liaison borroméenne. Tout est résumé sur la figure 4. En bleu, l'énergie du fondamental du système de deux bosons qui interagissent avec un potentiel de courte portée. Il faut  $g > g_2$  pour avoir un état lié, et  $E \propto -(g - g_2)^2$  près du seuil de couplage. En rouge, l'analogue pour trois bosons. La bonne surprise, c'est que  $g_3 < g_2$ . Nous y reviendrons. Cela signifie que pour  $g_3 < g < g_2$ , il n'y a pas d'état à deux corps, mais un état à trois corps qui est qualifié de « borroméen », en référence aux anneaux borroméens de la Fig. 1. Thomas avait noté [5] que  $g \gtrsim g_2$ , le rapport  $g_3/g_2$  est très grand (collapse de Thomas). Il avait conclu, avant la découverte du méson de Yukawa, que sa masse devait être inférieure à environ  $200 \text{ MeV}/c^2$  pour être compatible avec les données sur les systèmes à deux et à trois nucléons. C'était en 1935. Le méson  $\pi$  fut découvert à Bristol en 1947 [6], avec une masse d'environ  $140 \text{ MeV}/c^2$ .

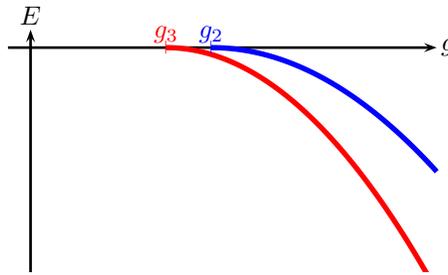


FIGURE 4 – Liaison à deux corps et liaison à trois corps. L'énergie est représentée en fonction de la constante de couplage du potentiel.

Les états de Efimov sont plus souvent représentés non pas comme fonction du couplage  $g$  qui est un ingrédient théorique, mais de la longueur de diffusion à deux corps,  $a$ . La figure 5 est copiée de [2], dont les auteurs avaient adapté une figure de Ferlino et al. [4]. Elle montre les états liés à trois corps qui naissent puis disparaissent, absorbés par le continuum formé d'un état lié à deux corps et d'un atome isolé.

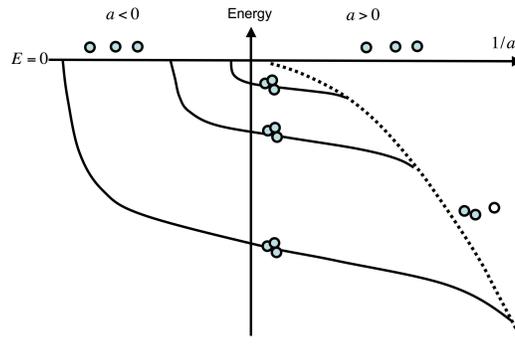


FIGURE 5 – États de Efimov en fonction de l'inverse de la longueur de diffusion à deux corps.

## 1.2 Atomes et noyaux

Quand on augmente le nombre d'électrons dans les atomes ou le nombre de nucléons dans les noyaux, la complexité de l'équation de Schrödinger rend sa résolution quasi-impossible. L'usage d'approximations apparaît comme une nécessité. C'est aussi une question de logique. Un nucléon d'un gros noyaux est peu sensible aux détails de l'interaction individuelle avec chacun des autres nucléons. Il ressent essentiellement l'effet moyen de toutes les interactions. C'est ce qui mène à la méthode Hartree-Fock que nous décrivons.

## 2 Liaison à deux corps, longueur de diffusion

### 2.1 Exemples

Les exemples sont nombreux d'états liés à deux corps. L'atome d'hydrogène ne peut guère être qualifié de « critique », avec son spectre infini d'excitations radiales ou orbitales. Ni même la molécule d'hydrogène, considérée comme un état lié atome–atome.

Par contre le dimère  ${}^4\text{He}_2$  est critique, avec sa liaison de l'ordre du mK. Un premier potentiel He–He, dû à Efimov, reproduisait assez bien les données, mais ne prédisait pas d'état lié. Les potentiels modernes (Aziz, etc.) prennent bien en compte cette liaison critique, et prédisent une liaison par atome beaucoup plus grande pour les amas  ${}^4\text{He}_n$  avec  $n > 2$ , que pour  $n = 2$ .

Le deutéron n'est pas très lié, avec seulement  $E = -2.2$  MeV, à comparer à 6 MeV par nucléon pour les gros noyaux. Si prend un bon potentiel nucléon–nucléon, on voit que le potentiel central-triplet (dans la décomposition habituelle, c'est la combinaison  $V_C + V_{SS}$  des termes central et spin–spin) de l'état  ${}^3S_1$  avec isospin  $I = 0$ , qui correspond aux nombres quantiques du deutéron, est *moins attractif* que le potentiel central-singlet  ${}^1S_0$  du système proton–proton (ou neutron–neutron) dans l'onde S. Cette hiérarchie des potentiels centraux est assez bien comprise et dans les modèles à la Yukawa et dans les modèles à base de quarks. Si c'est le triplet (pn) qui est lié, et non le singlet (pp) ou (nn), c'est à cause de la force tenseur, présente en particulier dans l'échange d'un pion.

Si

$$V = V_C + V_{SS} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + V_T [3\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}} \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}} - \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2] + \dots, \quad (2.1)$$

on peut montrer à la suite de Rarita et Schwinger [7, 8] que la fonction d'onde du deutéron s'écrit

$$\psi = \frac{u(r)}{r} |{}^3S_1\rangle + \frac{w(r)}{r} |{}^3D_1\rangle, \quad (2.2)$$

et que l'équation de Schrödinger se projette en les équations couplées<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} -\frac{u''}{m} + V_0 u - E u &= -2\sqrt{2} V_T w \\ -\frac{w''}{m} + \frac{6}{mr^2} w + V_0 w - 2V_T w - E w &= -2\sqrt{2} V_T u, \end{aligned} \quad (2.3)$$

Si on compte en puissance du terme de couplage, le gain en énergie n'est qu'au deuxième ordre. C'est pourquoi il faut à peu près 6% d'état D, ce qui appréciable, pour ne lier que faiblement le deutéron.

Les conséquences sur le deutérium de cet état D sont perceptibles, avec une correction au moment magnétique et l'apparition d'un moment quadropolaire assez bien mesuré. Si vous voulez améliorer la précision sur ce moment quadropolaire, vous pouvez envisager de mettre un antideutérium en orbite atomique autour d'un noyau, et de mesurer avec haute précision la structure fine des niveaux.

### 2.2 Le rôle de la dimension de l'espace

Le problème de la liaison, c'est à dire de l'existence d'au moins un état lié, dépend de manière cruciale de la dimension  $d$  de l'espace. Pour  $d = 1$  ou  $d = 2$ , tout potentiel attractif donne un état lié. Une condition

1.  $V_C - 3V_{SS}$  dans cet isospin  $I = 1$

2. En réalité, il y a aussi une petite contribution spin-orbite agissant sur l'onde D

suffisante moins contraignante (elle permet des zones de répulsion) est

$$\int d^{(d)}\mathbf{r} V(\mathbf{r}) < 0. \quad (2.4)$$

Voir par ex. [9, 10].

Pour se convaincre que  $d = 2$  est la dimension limite, considérons une interaction “delta-shell” isotrope, soit  $V(r) = -\epsilon\delta(r - R_0)$  à la distance  $R_0$  que l’on peut prendre  $R_0 = 1$  sans perte de généralité.

Quand un état lié apparaît à une certaine énergie  $E_0 < 0$  (ce qui suppose un potentiel s’annulant à l’infini, et donc  $E = 0$  comme séparation des états liés normalisables et des états de diffusion), les états situés au-dessus lui sont orthogonaux, ce qui signifie que leur fonction d’onde radiale possède au moins un zéro. D’où un critère assez facile à mettre en oeuvre pour savoir s’il existe ou non un état lié. On compte le nombre de zéros de l’équation radiale à énergie  $E = 0$ . En l’absence d’annulation, il n’y a pas d’état lié.

Avec ce potentiel, l’équation radiale s’écrit (on fait  $m = 1$  ou plutôt on absorbe  $m$  dans  $\epsilon$  avec avoir mis  $1/m$  en facteur)

$$\psi''(r) + (d-1)\frac{\psi'(r)}{r} + \epsilon\delta(r-1) = 0, \quad (2.5)$$

et une solution est

$$\psi = \begin{cases} 1 & \text{pour } r < 1, \\ 1 - \epsilon(r^{2-d} - 1)/(2-d) & \text{pour } r > 1, d \neq 2, \\ 1 - \epsilon \ln r & \text{pour } r > 1, d = 2, \end{cases} \quad (2.6)$$

où l’on part d’une constante, modifiée vers la bas par le “kick” en  $r = 1$ . Si  $d \leq 2$ , le terme négatif ajouté possède une espérance de décroissance infinie entre  $r = 1$  et  $r = \infty$  et fera donc franchir l’axe à  $\psi(r)$ , si menu que soit  $\epsilon$ . La fonction d’onde à énergie nulle ayant un zéro, on est sûr qu’il y a un état lié d’énergie négative. Par contre, si  $d > 2$ , il faudra une valeur minimale de  $\epsilon$  pour obtenir la liaison.

Il existe toute une littérature sur des conditions suffisantes pour qu’un potentiel à trois dimensions supporte un état lié et sur des bornes sur le nombre d’états liés.

### 2.3 Seuil de couplage

Considérons un potentiel de courte portée,  $gV(r)$  où  $V(r)$  est attractif ( $V < 0$ ) ou contient des parties attractives. L’hamiltonien peut s’écrire

$$H = \frac{1}{m} [\mathbf{p}^2 + mgV(r)]. \quad (2.7)$$

Ses propriétés spectrales ne dépendent que du produit  $mg$  et on peut donc supposer  $m = 1$ . Pour  $g > 0$  mais faible, la longueur de diffusion est peut-être négative, ce qui traduit un caractère attractif dominant, mais le potentiel  $gV$  n’a pas d’état lié. Soit  $g_0 > 0$  la valeur minimale requise pour un état lié. On démontre [11, 12] que l’énergie correspondante se comporte comme

$$E_0(g) \propto -(g - g_0)^2. \quad (2.8)$$

Avec une telle énergie évanescence quand  $g \rightarrow g_0 + 0$ , il est très difficile d’évaluer  $g_0$ . Une chose est de calculer avec précision l’énergie  $E_0 < 0$  d’un potentiel qui lie franchement et une autre que de calculer  $g_0$ .

Si  $g$  continue à augmenter au-delà de  $g_0$ , d’autres seuils apparaissent, pour créer des excitations radiales ou orbitales. L’ordre dans lequel ces couplages critiques apparaissent dépend de la forme du potentiel. Par exemple, pour un potentiel de Yukawa, l’excitation radiale ( $n = 1$ ) est plus facile que l’excitation orbitale ( $\ell = 1$ ) de parité négative. Voir par exemple [10].

### 2.4 États liés et diffusion

Pour un potentiel non confinant, il y a un continuum d’états de diffusion et parfois un spectre discret d’états liés. Il est naturel qu’une modification du spectre entraîne une modification visible du continuum. Nous allons étudier ce phénomène plus précisément pour l’onde S d’un potentiel isotrope à trois dimensions, puis indiquerons les changements un peu curieux qui se produisent à deux dimensions.

### 2.4.1 Longueur de diffusion

L'équation radiale de l'onde S est

$$-u''(r) + \lambda V(r)u(r) = k^2 u(r), \quad (2.9)$$

où  $V$  a absorbé  $m/\hbar^2$  et  $k^2 = mE/\hbar^2$ . Pour  $V = 0$ , la solution régulière à l'origine est  $u(r) \propto \sin(kr)$  et pour  $V \neq 0$ ,  $u(r) \propto \sin(kr + \delta)$  quand  $r \rightarrow \infty$ , ce qui définit le déphasage modulo  $\pi$ .

Pour un potentiel répulsif,  $\delta < 0$ , et pour un potentiel faiblement attractif  $\delta > 0$ , comme pour l'onde S de la diffusion neutron–neutron, par exemple. Mais on peut avoir  $\delta > 0$  pour un potentiel assez attractif qui possède des états liés. Dans la diffusion, il est difficile de discerner une annulation de la fonction d'onde en  $r = R$  due à un cœur dur de rayon  $R$  et l'annulation en  $R$  due à l'orthogonalité avec la fonction d'onde d'un état lié. Par exemple, le déphasage proton–neutron  ${}^3S_1$  est négatif à basse énergie (modulo  $\pi$ ).

À basse énergie

$$k \cot \delta(k) = -\frac{1}{a} + \dots, \quad (2.10)$$

ce qui définit la longueur de diffusion  $a$ , qui est également le point d'annulation de la partie asymptotique de la fonction d'onde à énergie nulle,  $u_{\text{as}}(r) \propto (r - a)$ . Voir figures.

### 2.4.2 Longueur de diffusion et énergie de l'état lié proche

La continuité entre la forme asymptotique de la fonction d'onde à énergie positive  $E = k^2$ , et celle à énergie nulle est immédiate. la première est

$$u_{\text{as}} \propto \sin(kr + \delta)/k \simeq r + \frac{\delta(k)}{k} \quad (2.11)$$

tandis que la seconde est

$$u_{\text{as}} \propto r - a, \quad (2.12)$$

ce qui donne immédiatement

$$a = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\delta(k)}{k}. \quad (2.13)$$

Toujours dans l'onde S, la forme asymptotique le fonction d'onde pour une énergie de diffusion  $E = k^2$  peut s'écrire

$$u_{\text{as}} \propto \exp(-ikr) + S_\ell \exp(ikr), \quad S_\ell = \exp(2i\delta), \quad (2.14)$$

tandis que pour une énergie négative  $E = -\kappa^2$ , la solution régulière à l'origine a une forme asymptotiquement

$$u_{\text{as}} \propto A \exp(\kappa r) + B \exp(-\kappa r), \quad (2.15)$$

qui peut correspondre à un état lié si  $A = 0$  pour  $B$  fini, ou bien pour  $A$  fini au cas où  $B = \infty$ .

Toujours l'onde S (mais les autres ondes pourraient se traiter de manière analogue), la matrice de diffusion est

$$S = \exp(2i\delta) = \frac{\cot \delta + i}{\cot \delta - i}, \quad (2.16)$$

et a donc un pôle pour  $\cot \delta = i$ , ce qui correspond d'après (2.10) à  $k = i/a$ , soit

$$E = -\kappa^2 \simeq -\frac{1}{ma^2}, \quad (2.17)$$

où l'on voit qu'à un état très peu lié correspond une très grande longueur de diffusion. Quand l'intensité  $\lambda$  du potentiel augmente, l'apparition d'un nouvel état lié correspond à une longueur d'onde négative, qui devient infinie, puis réapparaît finie, mais *positive*. Le paradoxe, alors, est qu'une expérience de diffusion à basse énergie dans ce potentiel attractif révèle un déphasage, qui, modulo  $\pi$ , ressemble à celui d'un potentiel répulsif.

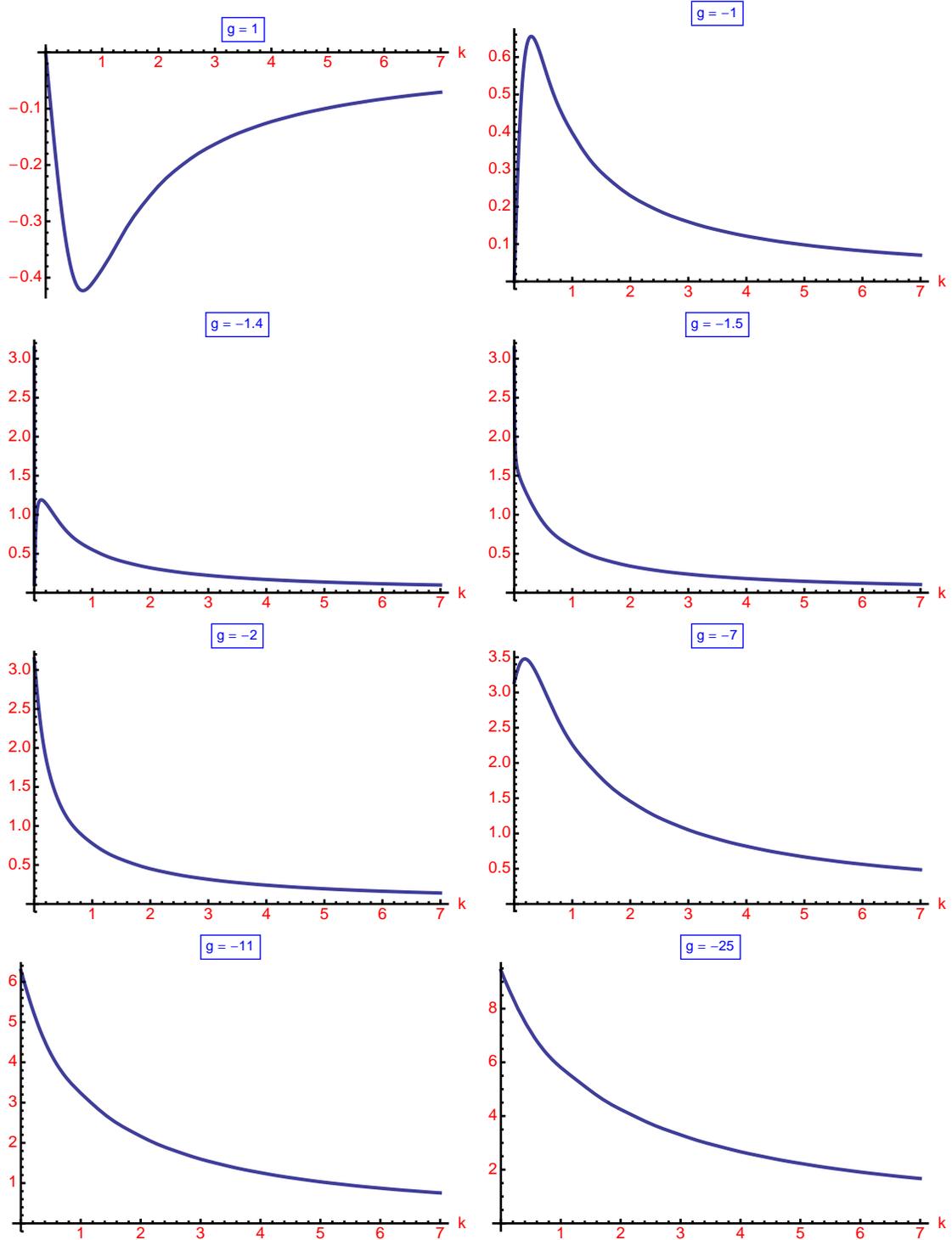


FIGURE 6 – Déphasage en fonction de  $k$  pour un potentiel  $V = g \exp(-r)$  et différentes valeurs de  $g$ .

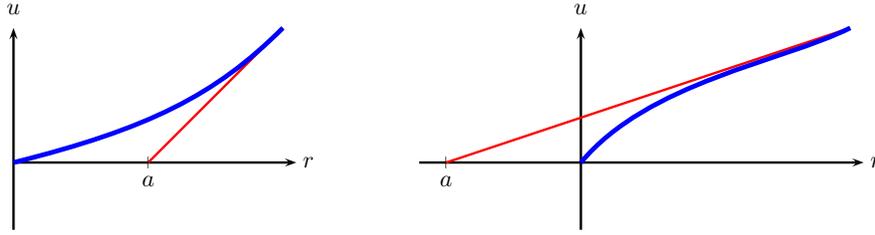


FIGURE 7 – Allure de la fonction d'onde  $u(r)$  à énergie nulle pour un potentiel répulsif (gauche) et faiblement attractif (droite)

### 2.4.3 Portée effective

La première correction à (2.10) est la *portée effective*, de Bethe, Blatt et Jackson, etc. [13, 14]. Voir par exemple le livre de Joachaim [15] pour un exposé pédagogique. Le résultat est

$$\begin{aligned} k \cot \delta(k) &= -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} r_e k^2 + \dots, \\ r_e &= 2 \int_0^\infty [v_0^2 - u_0^2] dr, \end{aligned} \quad (2.18)$$

où, du fait de la portée finie du potentiel, la fonction d'onde à énergie zero,  $u_0(r)$  tend rapidement vers la fonction libre  $v_0(r)$ , avec la normalisation  $u_0 \rightarrow v_0 = 1 - r/a$ .

Si on utilise (2.18) et impose  $\cot \delta = i$ , on obtient une meilleure approximation pour l'énergie d'un état lié proche.

### 2.4.4 Théorème de Levinson

Quand  $k^2 \rightarrow \infty$ , en admettant que le formalisme non-relativiste reste valable, l'énergie potentielle devient insignifiante, et donc  $\lim_{k \rightarrow \infty} \delta(k) = 0$ .

Pour un potentiel répulsif,  $\delta(k) \sim -ak$  pour  $k \rightarrow 0$ . On obtient pour  $\delta(k)$  l'allure de la Fig. 6.

Pour un potentiel faiblement attractif, on a toujours  $\delta(k) \sim -ak$  mais  $a < 0$  et on obtient une allure *grosso modo* symétrique de la précédente.

Si le potentiel est capable d'avoir un état lié pas très loin du seuil, la diffusion de basse énergie possède une longueur d'onde positive, et le déphasage est négatif, modulo  $\pi$ . En fait on observera une décroissance régulière de  $\pi$  à 0 (voir Fig. 6). Pour un potentiel plus attractif, l'état lié est plus profond, et la longueur d'onde positive. Le déphasage croît d'abord, depuis  $\pi$ , puis revient à  $\delta(k) \rightarrow 0$  quand  $k \rightarrow \infty$ .

Et ainsi de suite. Au total, on a le théorème de Levinson

$$\delta(0) - \delta(\infty) = n\pi, \quad (2.19)$$

où  $n$  est le nombre d'états liés, avec décroissance régulière si le dernier état lié est proche de  $E = 0$ , et croissance puis décroissance si ce dernier état lié est plus profond.

Pour une démonstration rigoureuse, voir par exemple le livre classique de Newton [16]. Le nombre entier  $n$  suggère évidemment un comptage de pôles dans une intégration de type Cauchy, c'est-à-dire l'utilisation des propriétés analytiques des opérateurs de diffusion

Pour une compréhension empirique, on peut examiner la Fig. 9 qui représente la fonction d'onde radiale  $u(r)$  dans le potentiel  $V = -5 \exp(-r)$  (onde S), pour différentes valeurs de l'énergie  $k^2$ . Pour  $k$  grand, le potentiel est une petite perturbation dans l'équation radiale, et le déphasage est effectivement très petit. Pour  $k$  modéré, on a un net écart entre la solution libre  $\sin(kr)$  et  $u(r)$ , donc un déphasage prononcé. Pour  $k$  petit, la solution  $u(r)$  doit effectuer une première oscillation pour être orthogonale à l'état lié et part donc, pratiquement à l'origine, avec un déphasage de  $\pi$  qui se maintiendra tout au long des oscillations à l'extérieur du potentiel. On voit que  $n$  est, à basse énergie, le nombre d'oscillations rapides de la fonction radiale sous l'influence du portentil, avant d'entamer les oscillations lentes quand elle devient libre.

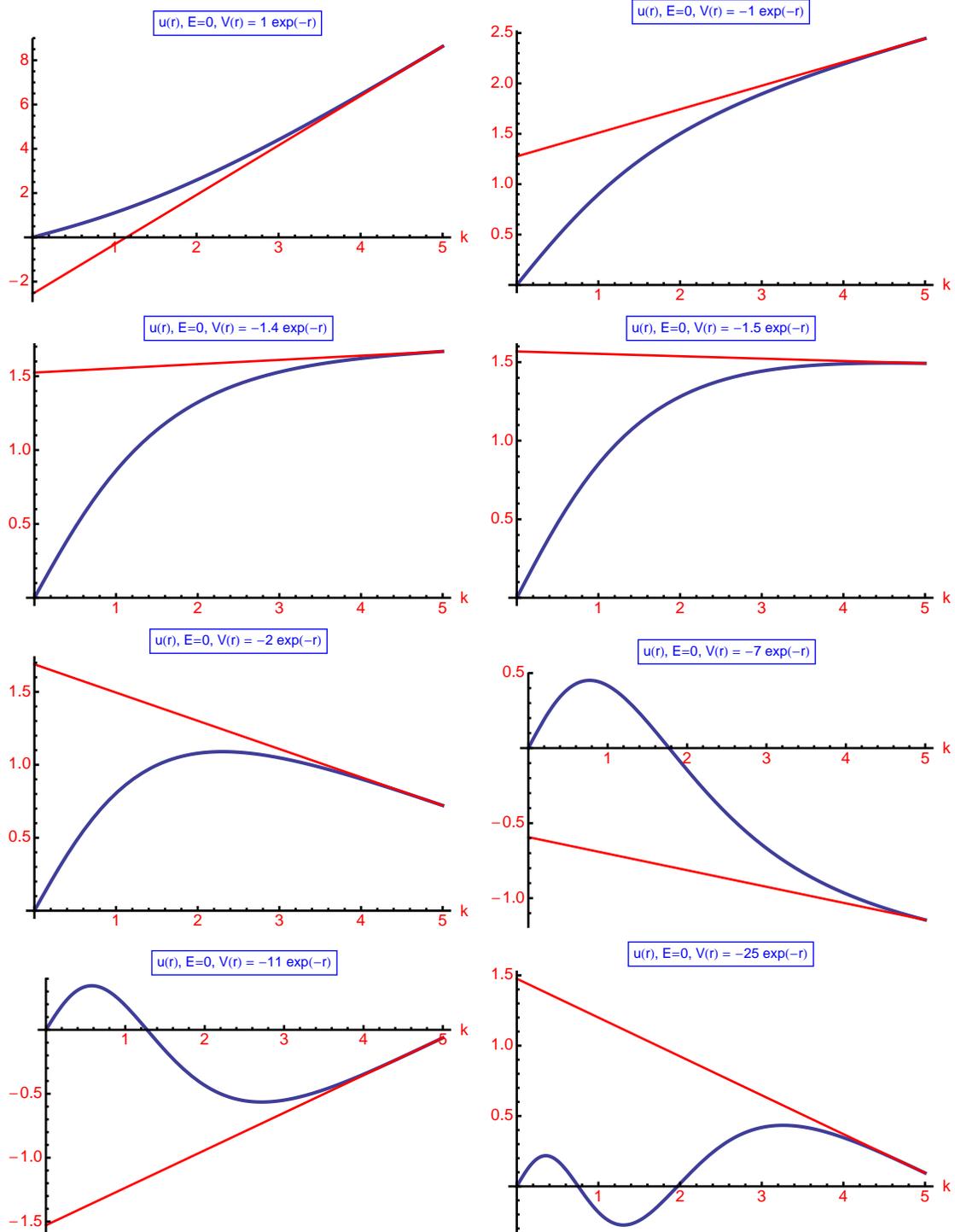


FIGURE 8 – Fonction d'onde  $u(r)$  à énergie nulle pour un potentiel  $V(r) = g \exp(-r)$ .

#### 2.4.5 Diffusion de basse énergie à deux dimensions

La diffusion de basse énergie est assez originale dans le cas de dimension  $d = 2$ . Voir par exemple l'étude de Averbuch [17], et pour plus de références l'article récent de Khuri et al. [18].

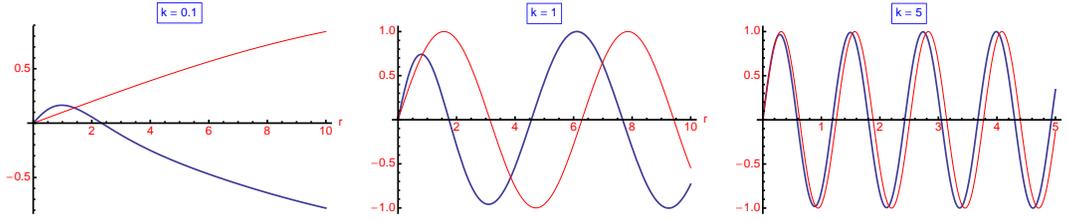


FIGURE 9 – Fonction d’onde  $u(r)$  à diverses énergies pour un potentiel  $V(r) = -5 \exp(-r)$ , comparée à la solution libre  $\sin(kr)$ .

Le déphasage de l’onde  $m = 0$  (ou  $\ell = 0$  si on préfère écrire la fonction angulaire  $\exp(i\ell\theta)$ , avec  $\ell = 0, 1, \dots$ ) a un comportement *universel*

$$\delta(k) \simeq \frac{\pi}{2 \ln k}, \quad (2.20)$$

à basse énergie, indépendant de l’intensité  $\lambda$  du potentiel  $\lambda V(r)$ . Mais, bien-sûr,  $\delta(k) = 0$  si  $\lambda = 0$ .

Tout naturellement, on trouve  $\delta < 0$  pour un potentiel répulsif. Pour un potentiel attractif, disons tel que  $\int d^2r V(r) < 0$ , il existe un état lié même pour  $\lambda \rightarrow 0+$  et le théorème de Levinson est encore valable. donc si on convient que  $\delta(k) \rightarrow 0$  quand  $k \rightarrow \infty$  et que  $\delta(k)$  reste continu, alors il faut lire

$$\delta(k) \simeq n\pi + \frac{\pi}{2 \ln k}, \quad (2.21)$$

où  $n \geq 1$  est le nombre d’états liés. Voir les courbes ci-dessous.

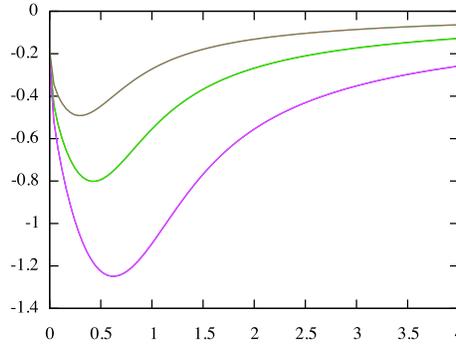


FIGURE 10 –  $\delta(k)$  pour  $V = g \exp(-r)$ , et  $g = 1/2, 1, 2$ . Chaque déphasage est calculé par deux méthodes, mais on ne peut distinguer les courbes.

Bien-sûr, ce logarithme n’est pas satisfaisant, et on doit trouver l’échelle. Le résultat est (on oublie ici le terme  $n\pi$ ), voir [18],

$$\delta(k) \simeq \frac{\pi/2}{\ln(ka) + \gamma}, \quad (2.22)$$

où  $\gamma$  est la constante d’Euler, et  $a$  la *longueur de diffusion*, qui comme à trois dimensions, correspond au zéro de la partie asymptotique de la fonction d’onde à énergie nulle. En effet l’équation radiale  $\ell = 0$  à deux dimensions est

$$u''(r) + \frac{u(r)}{4r^2} + [k^2 - gV(r)]u(r) = 0, \quad (2.23)$$

et pour  $k^2 = 0$  en dehors du potentiel, on a une forme asymptotique

$$u_{\text{as}}(r) = \sqrt{r} \ln(r/a), \quad (2.24)$$

qui s’annule en  $r = a$ , comme la solution asymptotique  $u_{\text{as}}(r) = 1 - r/a$  à trois dimensions. Voir [18] pour les conditions de décroissance du potentiel et la généralisation de la portée effective à deux dimensions.

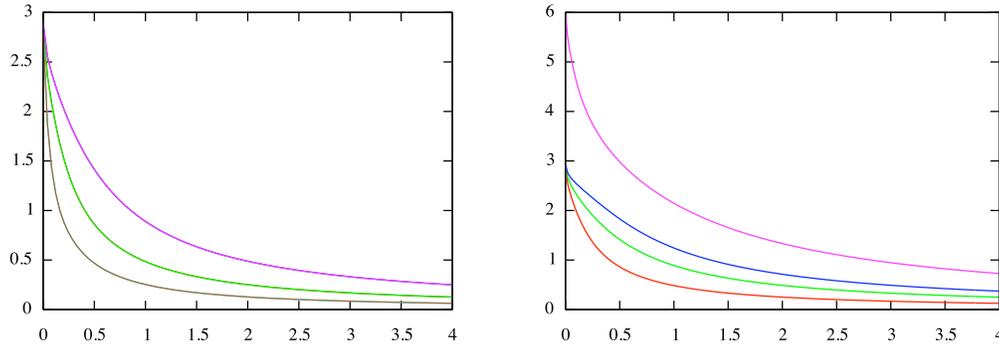


FIGURE 11 –  $\delta(k)$  pour  $V = -g \exp(-r)$  et  $g = 1/2, 1, 2$  (gauche) et  $g = 1, 2, 3$  et  $6$  (droite).

## 2.5 États liés et résonances

Au premier abord, il semblerait naturel qu'en atténuant l'attraction dans un potentiel, un état lié évolue vers une résonance de largeur très étroite, et donc de durée de vie grande. La largeur augmenterait progressivement quand l'énergie de la résonance deviendrait de plus en plus élevée.

C'est ce qui se passe effectivement si la résonance est « protégée » par une barrière externe, coulombienne dans le cas de la radioactivité  $\alpha$  ou centrifuge pour des ondes  $P$ . Voir par exemple Fig. 12. On y

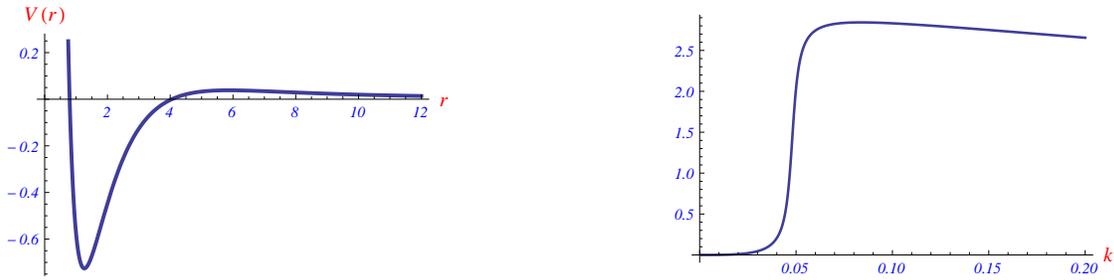


FIGURE 12 – Potentiel effectif d'onde  $P$  pour  $V(r) = -7 \exp(-r)$  et déphasage correspondant comme fonction de  $k$

observe un comportement de résonance bien marqué, avec un déphasage qui varie rapidement de  $\pi$ , comme on le verrait sur un circuit  $RLC$  avec une faible résistance si on faisait varier la fréquence du générateur extérieur.

On recommence maintenant pour une onde  $S$ , avec un potentiel similaire,  $V(r) = -1.4 \exp(-r)$ , assez peu en dessous du seuil critique de liaison. On obtient le résultat de la Fig. 13. Le déphasage varie, certes, comme fonction de l'énergie. Mais on n'a pas de variation aussi ample et rapide que pour l'onde  $P$ .

## 2.6 Résonance de Feshbach

Un mécanisme pour rétablir une résonance bien marquée dans l'onde  $S$  est d'imaginer un couplage avec un canal fermé qui aurait un état lié. Le seuil de cet état lié étant plus haut, son état lié peut coïncider avec l'énergie incidente dans le canal ouvert. Avec un couplage même minime, on constate que l'onde du canal incident se couple très fortement avec le canal fermé quand les énergies coïncident. Voir Fig. 14. Un autre exemple est proposé sur la Fig. 15. Le potentiel est  $-V_{11} \theta(R - r)$  dans la voie de diffusion,  $-V_{22} \theta(R - r) + H_{22} \theta(r - R)$  dans l'autre voie, avec un couplage  $V_{12} \theta(R - r)$ . Les valeurs numériques sont  $\hbar^2/(2m) = 1$ ,  $R = 1$ ,  $V_{11} = 2.4$ ,  $V_{22} = 2.68$ ,  $H_{22} = 0.02$  et  $V_{12} = 0.01$ . La particularité est qu'un potentiel de profondeur totale  $V_{22} + H_{22}$  possède un état très faiblement lié d'énergie  $E = -0.0126552$

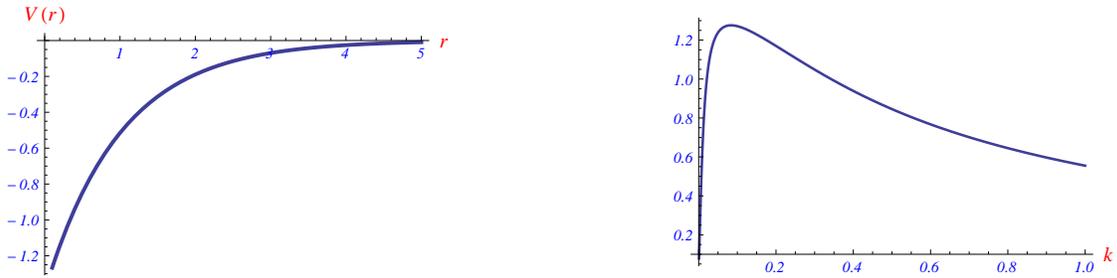


FIGURE 13 – Potentiel d’onde S pour  $V(r) = -1.4 \exp(-r)$  et déphasage correspondant comme fonction de  $k$

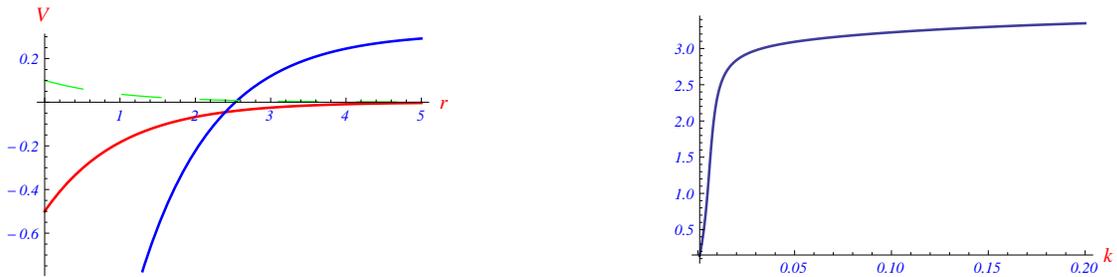


FIGURE 14 – Potentiels d’onde S pour une résonance de Feshbach (rouge : canal de diffusion, bleu canal fermé, vert pointillé : couplage) et déphasage correspondant comme fonction de  $k$

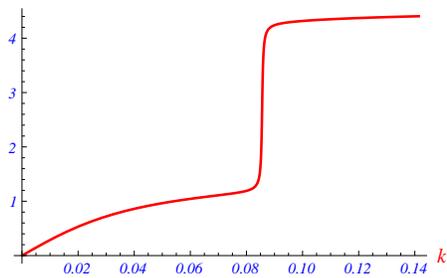


FIGURE 15 – Potentiels d’onde S pour une résonance de Feshbach avec des puits carrés

soit  $\kappa = 0.112495$  si  $E = -\kappa^2$ . Le potentiel  $V_{11}$  est donc proche de la liaison, c'est pourquoi on a un déphasage assez important, mais non résonant, pour  $k$  petit. Mais le couplage avec la voie fermée donne une résonance très nette quand l'énergie incidente coïncide avec l'énergie de l'état lié.

### 3 Particularités du potentiel en $-1/r^2$

#### 3.1 Potentiels de courte ou de longue portée

Commençons par quelques considérations générales. À trois dimensions, parmi les potentiels attractifs les plus usuels, il y a deux types principaux. D'abord les potentiels de courte portée, comme  $V(r) = -g \exp(-r^2)$ , qui est monotone, ou  $V(r) = g [2 \exp(-2r) - \exp(-r)]$ , qui est répulsif à courte distance et attractif à grande distance ( $g > 0$ ). Pour ces potentiels, il faut un couplage minimal, soit  $g \geq g_2$  pour obtenir un état lié, et pour  $g > g_2$ , il y a un nombre fini d'états liés.

Par contre si  $V(r)$  décroît lentement, comme le potentiel coulombien  $V(r) = -g/r$ , on obtient des états liés pour n'importe quel  $g > 0$ , si petit soit-il, et on a même une série infinie d'états liés. Dans ce cas de ce potentiel coulombien,  $E_n = -g^2/(4n^2)$ , avec  $n = 1, 2, \dots$

Le potentiel en  $A/r^2$  intervient souvent avec  $A > 0$ . Dans le cas d'un potentiel central et de trois dimensions, l'onde partielle de moment angulaire  $\ell$  est régie par

$$-u''(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u(r) + V(r) u(r) = E u(r). \quad (3.1)$$

Le terme  $\ell(\ell+1)$  est modifié si on change le nombre  $d$  de dimensions. Pour  $d > 3$ , il reste positif. Pour  $d = 2$  dans l'état S (isotrope), il vaut  $-1/4$  pour l'onde la plus basse, mais on obtient encore des solutions raisonnables. Par exemple, à  $E = 0$ , ou bien à courte distance où  $E$  est petit devant  $1/r^2$ , l'équation libre

$$-u''(r) - \frac{1}{4r^2} u(r) = 0, \quad (3.2)$$

admet comme solutions  $u(r) = \sqrt{r}$  et  $u(r) = \sqrt{r} \ln r$ .

Par contre si  $A < -1/4$ , les difficultés commencent, qui sont l'analogue quantique de la spirale classique qui converge vers  $r = 0$  de plus en plus vite, que l'on appelle parfois effondrement ou collapse.

#### 3.2 Résolution de l'équation radiale

Considérons donc l'équation correspondant à un potentiel  $A/r^2$  avec  $A = -b^2 - 1/4$ ,

$$u''(r) + \left(b^2 + \frac{1}{4}\right) \frac{u(r)}{r^2} = \kappa^2 u(r), \quad (3.3)$$

et une énergie  $E = -\kappa^2$ , toujours avec  $\hbar^2/(2m) = 1$ .

On a une idée du spectre en examinant l'équation radiale à énergie nulle, soit

$$u''(r) + \left(b^2 + \frac{1}{4}\right) \frac{u(r)}{r^2} = 0. \quad (3.4)$$

Cette équation est explicitement soluble. Pour  $b^2 < 0$ , on a deux solutions linéairement indépendantes de type  $r^\beta$ , avec

$$\beta_1 = \frac{1}{2} - |b|, \quad \beta_2 = \frac{1}{2} + |b|, \quad (3.5)$$

avec au plus une annulation de la combinaison  $c_1 r^{\beta_1} + c_2 r^{\beta_2}$ . Mais si  $|b|$  est trop grand, l'une des solutions doit être éliminée, car trop singulière quand  $r \rightarrow 0$ .

Pour  $b^2 > 0$  qui nous intéresse ici, les exposants sont

$$\beta_1 = \frac{1}{2} - i b, \quad \beta_2 = \frac{1}{2} + i b, \quad (3.6)$$

ce qui correspond à une solution du type ( $R$  sera ici un paramètre)

$$u_0(r) = \sqrt{r} \sin(b \ln r - b \ln R). \quad (3.7)$$

Il y a une infinité de zéros, ce qui signifie une infinité d'états liés d'énergie négative. Pour  $r$  grand, ces zéros sont espacés, ce qui correspond à des oscillations lentes (en  $r$ ) et donc à de faibles énergies. Par contre les oscillations de plus en plus rapprochées quand  $r \rightarrow 0$  sont inquiétantes. Elles correspondent à une énergie cinétique positive très grande, compensée par une énergie potentielle négative encore plus grande. Bref, on a une infinité d'états liés d'énergie  $E_n \rightarrow \infty$ . Il faut régulariser le potentiel à courte distance.

Adoptons un modèle simple : un cœur dur, dont le rayon peut être identifié avec le paramètre  $R$  dans (3.7), ce qui donne bien  $u_0(R) = 0$ . Les autres zéros sont donnés par

$$r = R \exp(n \pi / b), \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (3.8)$$

### 3.3 Résolution approchée de l'équation radiale

Pour (3.3) avec les conditions limites  $u(R) = 0$  et  $u(\infty) = 0$ , on peut faire l'approximation très grossière de négliger le potentiel à  $r$  grand et l'énergie à  $r$  petit, et de raccorder au point  $r_0$  où  $k^2 = (1/4 + b^2)/r_0^2$ . Ce qui signifie que

$$u(r) \propto \begin{cases} \sqrt{r} \sin[b \ln(r/R)] & \text{si } r < r_0, \\ \exp(-kr) & \text{si } r > r_0, \end{cases} \quad (3.9)$$

Le raccordement de la fonction et de sa dérivée, compte tenu de la liberté de normalisation, se traduit par l'égalité des dérivées logarithmiques, soit

$$\cot(C - b \ln k) = C', \quad (3.10)$$

où  $C$  et  $C'$  sont des constantes que l'on peut évaluer explicitement. On voit que les  $\ln k_n$  successifs sont séparés de  $\pi/b$ , ce qui signifie pour les énergies

$$\frac{E_{n+1}}{E_n} = \exp(-2\pi/b). \quad (3.11)$$

C'est en fait le résultat exact. L'approximation n'affecte que la constante dans  $E_n \propto \exp(-2n\pi/b)$ .

### 3.4 Résolution exacte de l'équation radiale

Nous ne donnerons pas trop de détails. La solution de (3.4) qui décroît à l'infini est

$$u(r) = \sqrt{r} K_{ib}(\kappa r), \quad (3.12)$$

qui fait intervenir une fonction de Bessel de troisième espèce, appelée parfois fonction de Hankel. Voir, par exemple, [19]<sup>3</sup>.

Les annulations de  $u(r)$  sont celles de  $K_{ib}(\kappa r)$ . On peut montrer que

$$\kappa r = \exp\left(\frac{-n\pi}{b}\right) 2 \exp(-\gamma)[1 + \dots], \quad (3.13)$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler. Si  $r$  est fixé à  $R$  le rayon du cœur dur, cette équation donne  $\kappa_n$  et on retrouve bien le rapport des énergies successives

$$\frac{E_{n+1}}{E_n} = \exp(-2\pi/b), \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (3.14)$$

En résumé : un potentiel en  $1/r^2$ , avec un facteur  $-(1/4 + b^2)$ ,  $b > 0$ , régularisé à l'origine, donne une série infinie d'états liés dont l'énergie décroît en progression géométrique.

3. ce livre est disponible sur internet, gratuitement et légalement, voir par exemple, <http://people.math.sfu.ca/cbm/aands/>

## 4 Potentiel séparable

### 4.1 Définition et propriétés

On a l'habitude des potentiels *locaux* qui contribuent dans l'équation de Schrödinger comme le simple produit du potentiel et de la fonction d'onde :

$$-\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (4.1)$$

(on suppose, comme souvent, que  $2m\hbar^2$  est intégré dans  $V$  et dans  $E$ .)

La généralisation à un potentiel non-local est

$$-\psi''(x) + \int_{-\infty}^{+\infty} v(x, x')\psi(x') dx' = E\psi(x), \quad (4.2)$$

et on peut vérifier que les propriétés essentielles de l'équation sont préservées : linéarité, spectre discret des états liés, continuum des états de diffusion, etc., etc.

Le cas particulier d'un potentiel local est évidemment

$$v(x, x') = \delta(x - x')V(x). \quad (4.3)$$

Une autre limite fréquemment employée dans les modèles est celle d'un potentiel *séparable* [20]

$$v(x, x') = -\lambda f(x)f(x'), \quad (4.4)$$

où  $f$  est le facteur de forme de ce potentiel. On le rencontre par exemple pour décrire le potentiel effectif dû aux processus de réarrangement dans les collisions entre molécules, ou, ce qui est équivalent, dans la description de l'annihilation d'un baryon ( $qqq$ ) et d'un antibaryon ( $\bar{q}\bar{q}\bar{q}$ ) considérée comme un réarrangement en trois mésons ( $q\bar{q}$ ).

Ce potentiel est un opérateur  $v_{\text{op}} = -\lambda|f\rangle\langle f|$ , une sorte de projecteur, dont on a pris l'élément de matrice  $\langle x|v_{\text{op}}|x'\rangle$  en représentation de configuration. Sans surprise, le potentiel en représentation d'impulsion est aussi séparable, et vaut  $-\lambda g(p)g(p')$ , où  $g$  est la transformée de Fourier de  $f$ .

### 4.2 Résolution à une dimension

L'équation de Schrödinger peut donc s'écrire pour  $E = k^2$

$$(k^2 - p^2)\tilde{\psi}(p) = -\lambda g(p) \int_{-\infty}^{+\infty} g(p')\tilde{\psi}(p') dp', \quad (4.5)$$

ce qui permettrait de calculer les coefficients de réflexion et de transmission pour une onde incidente venant de la gauche.

Pour un état lié avec  $E = -\kappa^2$ , on a

$$(\kappa^2 + p^2)\tilde{\psi}(p) = \lambda g(p) \int_{-\infty}^{+\infty} g(p')\tilde{\psi}(p') dp', \quad (4.6)$$

qui montre que la fonction d'onde de l'état lié, s'il existe, est proportionnelle à  $g(p)/(\kappa^2 + p^2)$ . Il n'y aura qu'un seul état lié, car on ne voit pas comment deux fonctions d'onde de ce type pourrait être orthogonales. Partant de

$$\tilde{\psi}(p) = \lambda \frac{g(p)}{\kappa^2 + p^2} \int_{-\infty}^{+\infty} g(p')\tilde{\psi}(p') dp', \quad (4.7)$$

on déduit

$$g(p)\tilde{\psi}(p) = \lambda \frac{g^2(p)}{\kappa^2 + p^2} \int_{-\infty}^{+\infty} g(p')\tilde{\psi}(p') dp', \quad (4.8)$$

et si on intègre sur  $\mathbb{R}$ , une des intégrales se retrouve à l'identique dans les deux membres, et on arrive à une condition très simple pour déterminer l'énergie  $E = -\kappa^2$

$$\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g^2(p)}{\kappa^2 + p^2} dp = 1. \quad (4.9)$$

On voit que  $\lambda > 0$  est requis (avec notre notation), et que cette équation a au plus une seule racine (le membre de gauche est une fonction monotone de  $\kappa^2$ ).

À une dimension, la limite  $\kappa \rightarrow 0$  dans (4.9) donne en général une intégrale divergente, et on retrouve la propriété qu'un état lié existe même pour un couplage  $\lambda$  infinitésimal.

### 4.3 Résolution à trois dimensions : état lié

Pour deux dimensions, voir exercice.

Pour trois dimensions, le formalisme précédent peut s'appliquer si on remplace  $dx$  par  $dr$ . Pour une onde S, on a l'habitude de poser  $\psi(\mathbf{r}) = u(r)/(r\sqrt{4\pi})$ , on posera de même

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{v(r)}{r}, \quad (4.10)$$

et de même

$$g(p) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\tilde{v}(p)}{p}, \quad (4.11)$$

en faisant attention que ce sont les fonctions  $f$  et  $g$  qui sont transformées de Fourier l'une de l'autre, et non pas  $v$  et  $w$  qui sont reliées par une transformation intégrale avec un noyau en  $\sin(pr)$ .

De cette manière l'équation de Schrödinger devient pour l'onde S s'écrit, dans l'espace de configuration avec  $\psi(\mathbf{r}) = u(r)/(r\sqrt{4\pi})$

$$-u''(r) - \lambda v(r) \int_0^\infty v(r') u(r') dr' = E u(r). \quad (4.12)$$

ou dans l'espace des impulsions avec  $\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \tilde{u}(p)/(p\sqrt{4\pi})$

$$p^2 \tilde{u}(p) - \lambda \tilde{v}(p) \int_0^\infty \tilde{u}(p') \tilde{v}(p') dp' = E \tilde{u}(p). \quad (4.13)$$

La relation qui détermine l'existence d'un état lié est maintenant

$$\lambda \int d^{(3)}\mathbf{p} \frac{g(p)^2}{\kappa^2 + p^2} = \lambda \int_0^{+\infty} dp \frac{\tilde{v}(p)^2}{\kappa^2 + p^2} = 1. \quad (4.14)$$

On voit en particulier qu'il existe un seuil de couplage,  $\lambda_2$ , déterminé par la condition

$$4\pi \lambda_2 \int_0^{+\infty} g^2(p) dp = \lambda_2 \int_0^{+\infty} \frac{\tilde{v}(p)^2}{p^2} dp = 1. \quad (4.15)$$

En se plaçant au voisinage de cette valeur, on peut créer les conditions pour des états de Efimov dans le problème à trois corps.

### 4.4 Résolution à trois dimensions : état de diffusion

On peut traiter le problème en représentation d'impulsion, mais il y a une petite subtilité, avec l'apparition d'une intégrale en partie principale. Le résultat est [21]

$$\tan \delta(k) = \frac{\pi \lambda w(k)^2}{1 + \lambda I}, \quad I = \int_0^{+\infty} \frac{v(q)^2}{k^2 - q^2} dq, \quad (4.16)$$

où la barre sur l'intégrale signifie que l'on prend la limite symétrique de la somme de l'intégrale en  $q$  de 0 à  $k - \epsilon$  et de celle de  $k + \epsilon$  à  $+\infty$  quand  $\epsilon \rightarrow 0$ .

Aussi, il est plus simple de raisonner dans l'espace de configuration. L'équation radiale s'écrit

$$u''(r) + k^2 u(r) = -\lambda I v(r), \quad I = \int_0^{+\infty} v(r') u(r') dr'. \quad (4.17)$$

Soit  $u_0$  une solution particulière correspondant à  $v(r)$  comme terme de source (sans le facteur  $-\lambda I$ ). Par exemple, pour le potentiel normalisé  $v(r) = \sqrt{2\beta} \exp(-\beta r)$  que nous prendrons comme exemple,  $u_0 = \sqrt{2\beta} \exp(-\beta r)/(k^2 + \beta^2)$ . La solution la plus générale qui satisfait  $u(0) = 0$  sera

$$u(r) = A \sin(kr) - \lambda I [u_0(r) - u_0(0) \cos(kr)], \quad (4.18)$$

où l'on peut identifier un comportement asymptotique  $\propto \sin(kr + \delta)$  avec

$$\begin{aligned} \tan \delta &= \frac{\lambda I u_0(0)}{A}, \\ I &= \int_0^{+\infty} v(r) \{A \sin(kr) - \lambda I [u_0(r) - u_0(0) \cos(kr)]\} dr. \end{aligned} \quad (4.19)$$

La seconde équation permet de calculer  $I$  proportionnel à  $A$ , qui disparaît donc de  $\tan \delta$ .

#### 4.5 Résolution à trois dimensions : longueur de diffusion

Le raisonnement est très semblable, on obtient

$$\begin{aligned} a &= \frac{-\lambda I u_0(0)}{A}, \\ I &= \int_0^{+\infty} v(r) \{Ar - \lambda I [u_0(r) - u_0(0)]\} dr. \end{aligned} \quad (4.20)$$

La seconde équation permet de calculer  $I$  proportionnel à  $A$ , qui disparaît donc de  $a$ .

#### 4.6 Exemple à trois dimensions : potentiel de Yamaguchi

C'est le plus célèbre des potentiels séparables est celui de Yamaguchi [22]. Il s'écrit dans les notations précédentes :

$$\tilde{v}(p) = \frac{2\beta^{1/2} p}{\pi^{1/2}} \frac{1}{p^2 + \beta^2}, \quad (4.21)$$

ou

$$v(r) = \sqrt{2\beta} \exp(-\beta r), \quad (4.22)$$

La liaison est réalisé si  $\lambda \geq \lambda_2 = \beta^2$ . Dans ce cas, l'énergie est donnée par

$$E = -\kappa^2, \quad \kappa = \sqrt{\lambda} - \beta, \quad (4.23)$$

et la fonction d'onde de l'état lié est

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{\sqrt{\beta \kappa (\beta + \kappa)^3}}{\pi (p^2 + \beta^2) (p^2 + \kappa^2)}, \quad (4.24)$$

ou

$$\psi(r) = \frac{\sqrt{\beta \kappa (\beta + \kappa)^3}}{\sqrt{2\pi}} \frac{\exp(-\kappa r) - \exp(-\beta r)}{\beta^2 - \kappa^2}, \quad (4.25)$$

où l'on reconnaît une décroissance très lente pour  $r \rightarrow \infty$  quand  $\kappa \rightarrow 0$ .

Dans le domaine de la diffusion, le déphasage à énergie  $k^2$  est donné par

$$\tan \delta = \frac{2\beta k \lambda}{\lambda(k^2 - \beta^2) + (\beta^2 + k^2)^2}. \quad (4.26)$$

et la longueur de diffusion par

$$a = -\frac{2\lambda}{\beta^3 - \beta\lambda}, \quad (4.27)$$

qui est bien infinie pour le couplage critique  $\lambda = \beta^2$ .

## 5 Liaison borroméenne

### 5.1 Exemple

Montrons d'abord sur un exemple pourquoi la liaison borroméenne est possible. Comme on ne sait résoudre facilement le problème à trois corps que pour l'oscillateur harmonique et que celui-ci n'est pas vraiment de courte portée, on le modifie comme sur la figure 16. À courte distance, on a essentiellement  $V(r) = r^2 - 1$ . Pour  $r$  grand, le potentiel est rabattu, de façon à ce que seuls les états avec  $E < 0$  soient liés. Les états avec  $E > 0$  décroissent plus ou moins lentement par effet tunnel à travers la barrière externe, comme dans la théorie de Gamow de la désintégration  $\alpha$ , et ne sont pas des états liés.

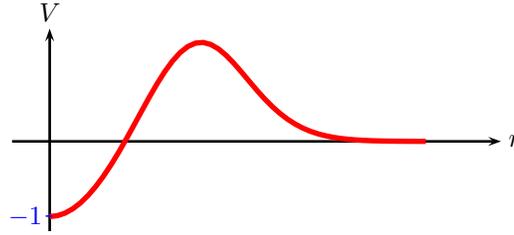


FIGURE 16 – Potentiel harmonique décalé verticalement et écranté à grande distance

On peut supposer  $\hbar^2/m = 1$  sans perte de généralité. En utilisant les variables de Jacobi habituelles  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{R} \propto \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$  pour le problème à deux corps, le mouvement du centre de masse se factorise et l'hamiltonien intrinsèque se réduit à courte distance à

$$h_2 \simeq \mathbf{p}^2 + g(r^2 - 1), \quad (5.1)$$

d'énergie  $E_2 \simeq 3\sqrt{g} - g$ . On a donc un état lié pour

$$g > g_2 = 9, \quad (5.2)$$

Pour le cas à trois corps, en anticipant un peu ce qui sera exposé dans un chapitre ultérieur, on peut utiliser les variables

$$\mathbf{x} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{y} = \frac{2\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{\sqrt{3}}, \quad \mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 \quad (5.3)$$

pour séparer le mouvement du centre de masse de la partie intrinsèque

$$h_3 \simeq \mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \frac{3g}{2}(x^2 + y^2) - 3g, \quad (5.4)$$

qui lui-même se factorise exactement en deux oscillateurs indépendants, un pour chaque variable de Jacobi, ce qui donne une énergie pour le fondamental

$$E_3 \simeq 6\sqrt{\frac{3g}{2}} - 3g, \quad (5.5)$$

qui correspond à un état lié si

$$g > g_3 = 6 . \quad (5.6)$$

En fait, on peut jamais faire mieux pour  $g_3/g_2$ . Dans cet exemple, la fenêtre de liaison borroméenne est de 1/3. Pour un potentiel simple, attractif et monotone comme  $V(r) = -\exp(-r^2)$  ou un potentiel de Yukawa, elle est de 20%, avec  $g_3/g_2 \simeq 0.80$ . Pour un potentiel avec répulsion interne, comme dans le cas de deux atomes ou de deux noyaux, le rapport est plus proche de 1.

## 5.2 Limite rigoureuse sur la fenêtre borroméenne

### 5.2.1 Inégalités de Hall et Post

Le principe variationnel fournit une borne supérieure au fondamental ou à la somme des premiers niveaux d'un hamiltonien quantique et donne la possibilité d'estimer de façon très précise les énergies. La connaissance d'une borne inférieure serait donc bienvenue, pour fournir un encadrement rigoureux, voire même une bonne approximation.

Une méthode qui sera exploitée dans ce chapitre consiste à tronçonner l'hamiltonien. Par exemple

$$H = H_1 + H_2 + \dots \quad (5.7)$$

alors le fondamental de  $H$  est inférieur à la somme de ceux des  $H_i$ , parce que, sauf accident, leur minima ne sont pas obtenus pour la même fonction d'onde que pour  $H$ , soit

$$E(H) \leq E(H_1) + E(H_2) + \dots \quad (5.8)$$

Par exemple si  $H_1 = p^2 + 2x^2$ , soit  $E_1 = \sqrt{2}$  et  $H_2 = 2p^2 + x^2$ , soit  $E_2 = 1/\sqrt{2}$ , on obtient  $E \geq \sqrt{2} + 1/\sqrt{2} \simeq 2.12$  au lieu de  $E = 3$  pour la somme  $H = 3p^2 + 3x^2$ .

Un exemple moins trivial est  $H = 2p^2 + r^2 - 1/r$  à trois dimensions. Le fondamental est  $E \simeq 3.252 \dots$  par un petit calcul numérique. Le premier découpage qui vient à l'esprit est  $H_1 = p^2 + r^2$  et  $H_2 = p^2 - 1/r$ , ce qui donne un assez grossier  $E \geq 3 - 1/4 = 2.75$ . Une amélioration peu coûteuse consiste en  $H_1 = (1+x)p^2 + r^2$  et  $H_2 = (1-x)p^2 - 1/r$ , conduisant au bien meilleur

$$E(H) \geq \max_x \left[ 3\sqrt{1+x} - \frac{1}{4(1-x)} \right] \simeq 3.179 \dots , \quad (5.9)$$

Ce type d'optimisation sera utilisé un peu plus loin.

Pour les systèmes à plusieurs corps, une méthode intéressante est de séparer l'hamiltonien en termes qui contiennent moins de variables, et donc de minorer l'énergie de  $N$  corps par des énergies à  $N' < N$  corps, plus faciles à évaluer. Le formalisme a été établi par Hall et Post, mais il a été souvent redécouvert indépendamment, à l'occasion de travaux sur la stabilité de la matière (Dyson, Lenard, Lévy-Leblond, ..) ou pour relier les baryons aux mésons dans le modèle des quarks (Ader et al., Nussinov, Basdevant et al.). Nous signalerons enfin un travail complémentaire, initié par Basdevant et mené à terme indépendamment par Gridnev, pour démontrer dans certaines conditions que la stabilité de  $N$  corps entraîne celle de  $N + 1$ . Voir aussi Amaury Mouchet [23] pour une autre approche.

### 5.2.2 Première borne pour 3 bosons vs. 2 bosons

Soit l'hamiltonien très simple, symétrique par permutations,

$$H_3 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{3m} + V_{12} + V_{23} + V_{31} . \quad (5.10)$$

La décomposition

$$H_3 = \left[ \frac{p_1^2}{4m} + \frac{p_2^2}{4m} + V_{12} \right] + \left[ \frac{p_2^2}{4m} + \frac{p_3^2}{4m} + V_{23} \right] + \dots , \quad (5.11)$$

soit en résumé,  $H_3(m) = \sum H_2(2m)$ , donne une borne inférieure

$$E_3(m) \geq 3E_2(2m) , \quad (5.12)$$

qui relie l'énergie du fondamental à trois corps,  $E_3$ , à celle d'un système de deux bosons de masse  $2m$ . Mais on peut jouer avec masse et constante de couplage, car à un facteur d'échelle près, seul leur produit compte vraiment,

$$H_2(m, g) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + gV_{12} = \frac{1}{m} \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2} + m g V_{12} \right] = \dots, \quad (5.13)$$

et donc  $E_2(m, g) = E_2(1, mg)/m$ , ou encore  $E_2(2m, g) = E_2(m, 2g)/2$ , ce qui permet de récrire la borne comme

$$E_3(m, g) \geq \frac{3}{2} E_2(m, 2g), \quad (5.14)$$

avec une énergie de bosons de masse  $m$ , et de couplage  $2g$  au lieu de  $g$ .

### 5.2.3 Première application aux mésons et baryons

Dans la version la plus simple du modèle des quarks, le potentiel  $v(r)$  entre quark et antiquark dans un méson devient  $v(r_{ij})/2$  pour chaque paire dans un baryon. Noter que le modèle de confinement en arbre de Steiner donne une valeur légèrement supérieure, soit

$$V(qqq) \geq [v(r_{12}) + v(r_{23}) + v(r_{31})]/2, \quad (5.15)$$

ce qui donne pour les énergies l'inégalité (5.14) et en ajoutant les masses constituantes

$$\frac{\mathcal{M}(qqq)}{3} \geq \frac{\mathcal{M}(q\bar{q})}{2} \quad (5.16)$$

vérifié par exemple pour  $\Omega(1672)$  et  $\phi(1020)$  de contenus respectifs  $(sss)$  et  $(s\bar{s})$ . On peut généraliser pour inclure les corrections hyperfines ou des masses inégales.

### 5.2.4 Borne améliorée

La borne (5.12), ou sa forme équivalente (5.14), est un peu décevante car on n'obtient jamais une valeur proche de l'énergie  $E_3$ , si celle-ci est calculée numériquement. En d'autres termes, la borne n'est jamais saturée.

La raison est suivante : dans (5.11), chaque crochet est remplacé par son minimum. Mais l'état fondamental du premier crochet correspond à la paire  $\{1, 2\}$  à l'arrêt, alors que dans le système à trois corps, cette paire possède un mouvement d'ensemble pour compenser l'impulsion de particule 3. C'est l'analogie de la décomposition de König pour un système binaire en mécanique classique.

Pour palier cette difficulté, on peut travailler avec des hamiltoniens *intrinsèques*, c'est-à-dire les parties invariantes par translation

$$\begin{aligned} \tilde{H}_2(m, g) &= H_2(m, g) - \frac{(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)^2}{4m} = \frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2}{4m} + gV_{12}, \\ \tilde{H}_3(m, g) &= H_3(m, g) - \frac{(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3)^2}{6m}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

La décomposition est maintenant

$$\tilde{H}_3(m, g) = \sum_i \tilde{H}_2^{(i)}(3m/2, g), \quad (5.18)$$

donnant ce que nous appellerons une inégalité *améliorée*

$$E_3(m, g) \geq 3 E_2(3m/2, g) = \frac{3}{2} E_2(3m/4, 2g). \quad (5.19)$$

Quelques remarques :

- Comme l'énergie cinétique est un opérateur positif,  $E_2(3m/2, g) > E_2(2m, g)$ , et donc la nouvelle borne est meilleure que la précédente.
- On vérifie que cette nouvelle borne est saturée pour l'oscillateur harmonique. Si  $V_{ij} = r_{ij}^2 = (r_i - r_j)^2$ , en effet,  $E_2(m, g) = 3\sqrt{g/m}$  pour le deux corps, tandis que pour le trois corps, les coordonnées de Jacobi habituelles

$$\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \boldsymbol{\lambda} = \frac{2\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{\sqrt{3}}, \quad (5.20)$$

permettent d'écrire la partie intrinsèque comme

$$\tilde{H}_3 = \frac{\mathbf{p}_\rho^2}{m} + \frac{3}{2}\boldsymbol{\rho}^2 + \frac{\mathbf{p}_\lambda^2}{m} + \frac{3}{2}\boldsymbol{\lambda}^2, \quad (5.21)$$

soit  $E_3 = 3\sqrt{6}\sqrt{g/m}$ , c'est-à-dire (5.19) devient une égalité.

- En effet, si on teste cette  $V(r) = \epsilon(n)r^n$  ( $\epsilon(n) = n/|n|$  est la fonction signe) en variant  $n$ , l'inégalité de Hall et Post est proche de la saturation pour un potentiel confinant voisin de l'oscillateur harmonique, ou pour des états liés profondément dans un puits dont le fond est presque parabolique. Mais l'approximation est beaucoup moins bonne pour des potentiel coulombiens ( $n = -1$ ) ou similaires.
- L'inégalité vaut aussi pour les *approximations variationnelles*, pourvu que les espaces de fonctions d'essai à 2 et 3 corps soient compatibles, c'est-à-dire que les  $\psi_2(1, 2)$  soient faits des  $\psi_3(1, 2, 3)$  avec  $\mathbf{r}_3$  considéré comme un paramètre, et que ces espaces soient globalement invariants par changement d'échelle. Cf. une remarque précédente à propos du théorème du viriel.
- En particulier, si l'énergie à deux corps est approchée par une gaussienne  $\psi_2 \propto \exp(-\alpha r^2)$ , où  $\alpha$  est optimisé, et si l'énergie à 3 corps est estimée en variant  $\beta$  dans  $\psi_3 \propto \exp(-\alpha(\rho^2 + \lambda^2))$ , on obtient saturation entre les énergies variationnelles. Le potentiel est approché par un puits harmonique local, pour lequel l'inégalité devient une identité. Une leçon, c'est que les corrections à l'approximation gaussienne affectent plus le 2 corps que le 3 corps,

### 5.2.5 Limite rigoureuse au rapport des couplages critiques

Fleck et al. [24, 25] ont utilisé la décomposition de Hall et Post, non pas pour en déduire des inégalités entre énergies à  $g$  donné, mais des inégalités entre couplages limites  $g_N$  à énergie  $E \rightarrow 0$  donnée.

Si on part de la décomposition (5.11),  $2H_3(m, g) = \sum H_2(m, 2g)$ , on voit que  $H_3$  ne deviendra jamais négatif if si  $\langle H_2(m, 2g) \rangle \geq 0$ , ce qui implique une première borne rigoureuse

$$\frac{g_3}{g_2} \geq \frac{1}{2}. \quad (5.22)$$

Mais on a vu que cette décomposition est grossière, car elle ne tient pas compte du mouvement global des sous-systèmes. On obtient une amélioration en partant de (5.18)

$$\begin{aligned} \tilde{H}_N(m, g) &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + g \sum_{i < j} V(r_{ij}), \\ \tilde{H}_3(m, g) &= \sum_i \tilde{H}_2^{(i)}(3m/2, g), \end{aligned} \quad (5.23)$$

on en peut imaginer  $\langle \tilde{H}_3 \rangle < 0$  quelque part si les  $\langle \tilde{H}_2 \rangle$  sont systématiquement positifs, autrement dit

$$g_3 \geq \frac{3}{2} g_2, \quad (5.24)$$

qu'on généralise facilement en

$$2g_2 \leq 3g_3 \leq 4g_4 \dots \leq N g_N \dots \quad (5.25)$$

Et on peut étendre le résultat à des masses ou des couplages différents si les particules ne sont pas identiques.

**La limite confrontée aux observations** Le domaine de liaison borroméenne a été étudié en particulier par Goy et al. [25], et par Moszkowski et al. [26]. Pour un potentiel attractif courant, par exemple exponentiel, gaussien ou de Yukawa, bien monotone, on obtient typiquement  $g_3/g_2 \simeq 0.8$ , plus grand que la borne  $2/3$ , mais laissant une fenêtre non négligeable d'environ 20% pour une liaison borroméenne. De même  $g_4/g_3 \simeq 0.8$  pour ce type de potentiels.

Pour un potentiel à cœur dur interne, la situation se dégrade progressivement, et  $g_3/g_2$  devient plus proche de 1.

À l'inverse, pour un potentiel à barrière externe, on peut se rapprocher de la limite  $g_3/g_2 = 2/3$ .

La suite  $\{g_n\}$  est décroissante, mais peut-on dire que  $g_n \rightarrow 0$ , c'est-à-dire qu'une collection  $n$  bosons devient liée si  $n$  est suffisamment grand ? Si la longueur de diffusion est négative quand  $g \rightarrow 0$  (dans cette limite, elle est donnée par l'intégrale du potentiel), alors deux bosons dans un gaz dilué exerceront l'un sur l'autre une attraction, et si l'énergie peut être évacuée, on pourra avoir formation d'un état lié, soit  $g_\infty = 0$ . Au contraire, si l'intégrale du potentiel est positive, il faudra un couplage minimal pour lier la matière bosonique infinie.

### 5.2.6 Généralisations diverses

Les inégalités de Hall et Post ont été généralisées de différentes manières :

- Le cas des fermions. C'est le plus difficile. Car les contraintes d'antisymétrisation ne se factorisent pas. Il ne suffit pas que les sous-systèmes soient antisymétriques pour que le système le soit.
- Le cas de masses inégales.

## 6 Résolution du problème à trois corps

C'est un beau chapitre de la physique quantique, avec des méthodes très astucieuses. Nous ne traiterons ici que le cas des états liés avec des masses égales. L'hamiltonien s'écrit donc

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \dots + \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m} + gV(r_{12}) + \dots + gV(r_{31}). \quad (6.1)$$

### 6.1 Coordonnées de Jacobi

C'est un outil utile mais pas toujours indispensable. Il sert à séparer le mouvement du centre de masse et à écrire l'hamiltonien intrinsèque, qui décrit le mouvement relatif. Par exemple si on cherche le minimum de  $H$  à l'aide d'une fonction d'onde invariante par translation, le mouvement du centre de masse sera automatiquement éliminé.

On peut choisir

$$\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \boldsymbol{\lambda} = \frac{2\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{\sqrt{3}}, \quad \mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3}{3}. \quad (6.2)$$

Les coefficients sont négociables. On choisit parfois  $(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)/\sqrt{2}$ ,  $(2\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/\sqrt{6}$  et  $(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3)/\sqrt{3}$  pour avoir une transformation explicitement orthogonale. Ce qui est le plus important, c'est de définir les moments conjugués de manière à avoir des relations de commutation canonique. À (6.2) correspondent

$$\mathbf{p}_\rho = \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{2}, \quad \mathbf{p}_\lambda = \frac{2\mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2}{2\sqrt{3}}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3. \quad (6.3)$$

de sorte que

$$[(\mathbf{p}_\rho)_j, (\boldsymbol{\rho})_k] = i\delta_{jk}, \quad \text{etc.} \quad (6.4)$$

On peut facilement inverser les relations (6.2) et (6.3) (les transformations sont presque orthogonales), et obtenir

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{6m} + \left[ \frac{\mathbf{p}_\rho^2}{m} + \frac{\mathbf{p}_\lambda^2}{m} + \dots \right] = H_{\text{cm}} + H_r, \quad (6.5)$$

c'est-à-dire une séparation entre le mouvement global et le mouvement relatif.

Les coordonnées (6.2) font jouer un rôle particulier à la particule 3. On les note parfois

$$\boldsymbol{\rho}^{(3)} = \boldsymbol{\rho}, \quad \boldsymbol{\lambda}^{(3)} = \boldsymbol{\lambda}; \quad (6.6)$$

et on introduit de manière analogue

$$\boldsymbol{\rho}^{(1)} = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2, \quad \boldsymbol{\lambda}^{(1)} = \frac{2\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3}{\sqrt{3}}, \quad (6.7)$$

et de même  $\boldsymbol{\rho}^{(2)}$  et  $\boldsymbol{\lambda}^{(2)}$ . On passe d'un jeu de coordonnées à l'autre par une simple rotation de  $2\pi/3$ , soit de manière compacte

$$\boldsymbol{\lambda}^{(2)} + i\boldsymbol{\rho}^{(2)} = j(\boldsymbol{\lambda}^{(1)} + i\boldsymbol{\rho}^{(1)}). \quad (6.8)$$

## 6.2 Comportement vis-à-vis des permutations

Les coordonnées de Jacobi donnent des exemples des trois comportements possibles par permutation, qui sont

- un objet symétrique, comme 1 ou  $\boldsymbol{\lambda}^2 + \boldsymbol{\rho}^2 = 2(r_{12}^2 + r_{23}^2 + r_{31}^2)/3$ , invariant par toute permutation,
- un objet antisymétrique, comme le symbole de Levi-Civita  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  ou  $\boldsymbol{\lambda} \times \boldsymbol{\rho}$ , invariant par permutation circulaire et changeant de signe par transposition de deux particules,
- une paire de symétrie mixte  $\{a, b\}$ , comme  $\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\rho}$ , qui se transforme  $\{a, -b\}$  par échange de 1 et 2, et par permutation circulaire devient telle que  $a + ib \rightarrow j(a + ib)$ , soit

$$\{a, b\} \rightarrow \{-a/2 - b\sqrt{3}/3, a\sqrt{3}/2 - b/2\}. \quad (6.9)$$

On voit qu'en combinant deux paires de symétrie mixte,  $\{a, b\}$ , on peut former

- un objet symétrique  $ac + bd$
- un objet antisymétrique (ou nul)  $bc - ad$
- un objet de symétrie mixte  $\{ac - bd, -bc - ad\}$

C'est plus compliqué que pour deux corps, et au-delà de trois particules, il faut des méthodes encore plus avancées. Mais dans la suite, nous n'aurons besoin que des représentations symétriques.

## 6.3 Méthode variationnelle

On utilise une fonction d'onde approchée, de la forme  $\phi(\alpha, \beta, \dots, \mathbf{x}, \mathbf{y})$ , et on optimise les paramètres  $\alpha, \beta$ , etc., pour approcher au mieux la solution exacte.

Il faut se souvenir que l'hamiltonien est stationnaire au voisinage d'un état lié. Si  $\phi = \psi + \delta\psi$ , où  $\psi$  est la fonction d'onde exacte, et  $\langle \psi | \delta\psi \rangle = \mathcal{O}(\delta\psi^2)$  si  $\phi$  et  $\psi$  sont toutes deux normalisées, on montre facilement que

$$\langle \phi | H_r | \phi \rangle = \langle \psi | H_r | \psi \rangle + \mathcal{O}(\delta\psi^2). \quad (6.10)$$

Pour le fondamental, on sait que  $\langle \phi | H_r | \phi \rangle$  est une approximation par excès. C'est le principe variationnel. Pour approcher le premier excité par excès, on peut utiliser le principe du *minimax*. On considère deux fonctions d'onde d'essai indépendantes,  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , et on diagonalise la restriction de  $H_r$  au sous-espace formé par  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , et obtient deux valeurs propres,  $e_1 < e_2$  qui dépendent des paramètres contenus dans ces fonctions d'onde d'essai. On peut démontrer (voir exercice) que  $e_1 \geq E_2$ , où  $E_2$  est le premier excité de  $H_r$ . En minimisant  $e_2$ , on approche  $E_2$  par excès. La généralisation est immédiate pour le  $n^e$  niveau.

Le choix de  $\phi$  est une question de flair ou de commodité.

Le développement sur une base de gaussiennes a été perfectionné et abondamment utilisé ces dernières années. Il consiste en

$$\phi = \sum_i \alpha_i \exp[-(a_i \boldsymbol{\rho}^2 + 2b_i \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\lambda} + c_i \boldsymbol{\lambda}^2)/2]. \quad (6.11)$$

Pour un jeu donné de coefficients de portée  $\{a_i, b_i, c_i\}$ , les coefficients  $\alpha_i$  et les énergies approchées  $e_1(\{a_i, b_i, c_i\})$ ,  $e_2$ , etc., sont donnés une équation aux valeurs et vecteurs propres. ensuite on peut faire

varier les portées pour minimiser l'une des énergies. Cette méthode est utilisée en chimie quantique *ab-initio*, et en physique nucléaire. Les variantes concernent les fonctions orbitales à ajouter, et la manière d'optimiser les paramètres, entre la méthode stochastique des hongrois [27] et le choix de formes quadratiques  $(a_i \rho^2 + 2 b_i \rho \cdot \lambda + c_i \lambda^2)$  diagonales ( $b = 0$ ) mais avec toutes les permutations possibles des particules pour le choix des coordonnées de Jacobi, ce que privilégie l'école japonaise [28].<sup>4</sup>

La méthode des gaussiennes est particulièrement adaptée au cas d'un état bien lié. Avec un seul terme, elle correspond à l'approximation d'un potentiel localement harmonique près de son minimum.

Pour des états à trois corps dont la fonction d'onde est plus diffuse, une base d'exponentielles dans les distances donne une meilleur convergence.

On verra au chapitre 9 une étude détaillée des atomes à deux électrons. C'est souvent l'exemple pris dans les livres de mécanique quantique pour présenter les méthodes variationnelles. Pour  $Z \geq 2$  une simple fonction factorisée  $\exp(-\alpha(r_{13} + r_{23}))$  donne déjà une bonne approximation. Cette fonction, avec  $\alpha = Z$ , serait la solution exacte si on négligeait la répulsion entre les électrons. L'écart entre  $Z$  et  $\alpha$  permet de voir quel est l'effet d'écran d'un électron sur l'autre. Mais cette fonction très simple ne suffit pas à démontrer la stabilité de  $H^-$ , qui requiert des paramétrisations plus sophistiquées, comme  $\Psi \propto \exp(-\alpha r_{13} + \beta r_{23}) + \alpha \leftrightarrow \beta$ .

Les fonctions  $\phi \propto \exp(-\alpha r_{13} - \beta r_{23})$  de Hylleraas et Chandrasekar, ont été généralisées en  $\psi \propto \exp(-a x - b y - c z)$  avec les variables dites «périmétriques»  $x = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|$ , etc. Ces exponentielles sont souvent complétés par des facteurs polynomiaux dans les distances ou des fonctions angulaires pour les états de moment cinétique non nul. Elles sont utilisées fréquemment pour les systèmes coulombiens ou autres systèmes peu liés.

Plus précisément, la fonction d'onde est écrite

$$\psi = \sum_i \alpha_i \exp[-(a_i x + b_i y + c_i z)/2]. \quad (6.12)$$

Les solutions variationnelles vérifient en général les mêmes propriétés basiques que les solutions exactes : théorème du viriel, schéma de perturbation, inégalités de Hall et Post entre systèmes et sous-systèmes, etc. La condition, habituellement satisfaite, est que l'ensemble des fonctions d'onde d'essai soit invariant par changement d'échelle et englobe les fonctions d'onde utilisées pour les sous-systèmes. Donnons deux exemples.

1) L'hamiltonien coulombien  $h = -d^2/dr^2 - 1/r$  a pour fondamental  $\epsilon = -1/4$  correspondant à la solution exacte  $u(r) = r \exp(-r/2)$ . L'énergie cinétique moyenne est  $+1/4$ , et l'énergie potentielle moyenne  $-1/2$ . Ce rapport simple entre les deux formes d'énergie, qu'on retrouve aussi pour les états excités, est appelé «théorème du viriel». Imaginons que l'on cherche une solution approchée comme le meilleur choix de  $u_\alpha = r \exp(-\alpha r^2)$ . C'est assez inélégant et inefficace, mais les chimistes, en superposant de tels termes, arrivent à calculer des structures très compliquées avec beaucoup de précision. Bref, cette méthode, avec un seul terme, donne une énergie assez médiocre  $\tilde{\epsilon} = -2/(3\pi) \simeq -0.212\dots$ , mais avec le rapport exact entre les contributions cinétique et potentielle.

2) L'hamiltonien  $H = (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \mathbf{p}_3^2)/2 + r_{12} + r_{23} + r_{31}$  représente très schématiquement le confinement de trois quarks dans un baryon. Il satisfait bien-sûr l'inégalité de Hall et Post (5.19) pour l'énergie  $E_3$  de son état fondamental, soit

$$E_3(1, 1) \geq 3 E_2(3/2, 1) = 3 \times 2, 33811 \times (3/2)^{-1/3} \simeq 6.128, \quad (6.13)$$

alors que la valeur exacte est environ  $E_3 \simeq 6.13213$ . Si on remplace les énergies par leur approximation variationnelle, et si ces approximations sont compatibles, alors  $\tilde{E}_3(1, 1) \geq 3 \tilde{E}_2(3/2, 1)$ . On constate d'ailleurs que si on utilise une gaussienne unique  $\exp(-\alpha r^2)$  pour les sous-systèmes à deux corps et  $\exp[-\beta(\rho^2 + \lambda^2)]$  pour le système global, on a une saturation, soit  $\tilde{E}_3(1, 1) = 3 \tilde{E}_2(3/2, 1)$ .

4. Le choix (6.3) correspond à  $\rho = \rho^{(3)}$  et  $\lambda = \lambda^{(3)}$ , car la particule #3 joue un rôle particulier. On définit de même  $\rho^{(1)} = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2$  et  $\lambda^{(1)} = (2\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)/\sqrt{3}$ , ainsi que  $\rho^{(2)}$  et  $\lambda^{(2)}$ . Dans la méthode de Nakamura et al., on superpose des gaussiennes de diagonales dans chaque jeu de coordonnées de Jacobi.

## 6.4 Développement hypersphérique

### 6.4.1 Présentation

Pour un système à deux corps avec un confinement harmonique ou une interaction invariante par translation, on peut séparer le mouvement collectif et le mouvement relatif, soit  $\Psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ . Si le potentiel d'interaction est invariant par rotation, soit  $V(r)$ , il est commode de développer  $\psi(\mathbf{r})$  en ondes partielles  $\sum Y_\ell^m(\theta, \phi) u_\ell(r)/r$ , pour aboutir à des équations radiales *découplées*

$$-u_\ell(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u_\ell(r) + V(r) u_\ell(r) = E u_\ell(r). \quad (6.14)$$

Que ce passerait-il pour une particule dans un potentiel non central  $V(r, \theta)$  ou  $V(r, \theta, \phi)$ ? On pourrait toujours utiliser un développement en ondes partielles, mais les équations deviendraient couplées. Noter que pour  $V(r, \theta)$  sans dépendance en  $\phi$ , le nombre magnétique  $m$  resterait conservé, et par exemple, l'état fondamental ne contiendrait que les composantes  $m = 0$ . Si le potentiel restait pair quoique anisotrope, il y aurait une sélection sur la parité de  $\ell$ . Quelque soit le détail du problème, on pourrait résoudre les équations

$$\begin{aligned} -u_{\ell,m}(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u_{\ell,m} + \sum_{\ell',m'} V_{\ell,m,\ell',m'}(r) u_{\ell,m}(r) &= E u_{\ell,m}(r), \\ V_{\ell,m,\ell',m'}(r) &= \int Y_\ell^{m*}(\theta, \phi) V(r, \theta, \phi) Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi) d\Omega. \end{aligned} \quad (6.15)$$

en limitant la sommation à  $\ell' \leq L$  et en étudiant la convergence comme fonction de  $L$ .

Pour le problème à trois corps invariant par translation, ou plus généralement pour tout système à deux degrés de liberté  $\boldsymbol{\rho}$  et  $\boldsymbol{\lambda}$  comme les deux électrons d'un atome héliumöide, on peut considérer la fonction d'onde comme dépendant d'un vecteur  $\mathbf{r} = \{\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\lambda}\}$  à 6 dimensions. En général, le potentiel n'est pas central. Une exception notable est l'oscillateur harmonique symétrique, car

$$V_{\text{HO}} = r_{12}^2 + r_{23}^2 + r_{31}^2 = \frac{3}{2} (\boldsymbol{\rho}^2 + \boldsymbol{\lambda}^2) = \frac{3}{2} r^2. \quad (6.16)$$

On peut développer en ondes partielles généralisées. Le vecteur à six dimensions peut être exprimé en coordonnées sphériques

$$\mathbf{r} = \{r, \Omega_5\}, \quad \Omega_5 = \{\omega_\rho, \omega_\lambda, \alpha\}, \quad (6.17)$$

où  $r = (\boldsymbol{\rho}^2 + \boldsymbol{\lambda}^2)^{1/2}$  est l'*hyperrayon*, et les cinq variables de  $\Omega_5$  contiennent la colatitute et la longitude de  $\hat{\rho}$  et  $\hat{\lambda}$  et un cinquième angle associé au rapport entre  $\rho$  et  $\lambda$ ,

$$\rho = r \cos \alpha, \quad \lambda = r \sin \alpha, \quad 0 \leq \alpha \leq \pi/2. \quad (6.18)$$

L'élément d'intégration sera donc

$$d\tau = r^5 dr d\Omega_5, \quad d\Omega_5 = d\omega_\rho d\omega_\lambda \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha d\alpha, \quad \int d\Omega_5 = \pi^3. \quad (6.19)$$

### 6.4.2 Approximation hyperscalaire

Elle donne souvent une très bonne approximation, par exemple pour décrire trois quarks identiques formant un baryon. Elle consiste à utiliser une fonction d'onde isotrope  $\psi(r)$ . Le laplacien est alors

$$\Delta\psi(r) = \psi''(r) + 5 \frac{\psi'(r)}{r} = r^{-5/2} \frac{d^2}{dr^2} [r^{5/2} \psi(r)] - \frac{15}{4r^2} \psi(r), \quad (6.20)$$

et donc, en notant  $Y_0 = \pi^{-3/2}$  l'harmonique normalisée la plus basse, et  $\psi(r) = Y_0 u(r)/r^{5/2}$ , l'équation radiale de l'approximation hyperscalaire s'écrit

$$-u''(r) + \frac{15}{4r^2} u(r) + V_{00}(r) u(r) = E u(r), \quad (6.21)$$

où  $V_{00}(r)$  est la moyenne du potentiel sur tous les angles

$$V_{00}(r) = \pi^{-3} \int V(r, \Omega_5) d\Omega_5 . \quad (6.22)$$

L'équation (6.21) ressemble à une équation à une corps, mais pour une onde partielle fictive qui correspondrait à un moment cinétique  $\ell = 3/2$ .

Si le potentiel  $V$  est une somme de trois termes à deux corps,  $V = \sum_{i<j} v(r_{ij})$ , chacun contribue de la même façon par raison de symétrie, et donc (si  $v = 1$  on doit trouver  $V_{00} = 3$  ce qui permet de vérifier les facteurs)

$$V_{00}(r) = 3 \frac{16}{\pi} \int_0^{\pi/2} v(r \cos \alpha) \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha d\alpha , \quad (6.23)$$

Par exemple, pour le potentiel linéaire de (6.13), on trouve  $V_{00}(r) = 32 r / (5 \pi)$ . Si on résout l'équation

$$-u''(r) + \frac{15}{4r^2} + \frac{32r}{5\pi} u(r) = E u(r) , \quad (6.24)$$

on trouve  $E \simeq 6.135$ , proche (mais forcément supérieur, car l'approximation est de nature variationnelle) au résultat exact 6.13213 déjà mentionné, et meilleur que la valeur 6.145 obtenue avec une seule gaussienne comme fonction d'onde variationnelle.

### 6.4.3 Les harmoniques hypersphériques

Elles généralisent les harmoniques sphériques pour  $n = 6$  dimensions. On les classent selon leur degré  $L$ . La façon la plus naturelle de les construire est

$$\mathcal{Y} = Y_\ell^m(\omega_\rho) Y_{\ell'}^{m'}(\omega_\rho) P_n(\alpha) , \quad (6.25)$$

ou les  $P_n$  sont des polynômes de Jacobi, orthogonaux sur  $[0, +1]$  si l'intégrale contient un poids  $\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha$ . Le nombre des HH augmente très rapidement avec  $L$ , car il y a de plus en plus de façon de combiner  $L = \ell + \ell' + n$ . Il faut trier les harmoniques, en regroupant selon le couplage physique des moments angulaires  $\ell$  et  $\ell'$ , à l'aide de coefficients de Clebsch-Gordan. Mais il faut aussi recombinaison linéairement les HH pour identifier celles qui ont des propriétés simples par permutations. Pour  $J = \ell + \ell' = 0$ , le résultat a été donné par Simonov [29]. On peut sélectionner rapidement les HH symétriques avec  $J = 0$  et écrire les équations couplées. Pour  $J > 0$ , c'est plus délicat.

## 6.5 Méthode de Born–Oppenheimer

Elle est très utilisée en physique atomique pour l'ion  $H^+$  ou la molécule  $H_2$  qui contient des constituants de masses très différentes. On peut aussi l'utiliser pour décrire les baryons à double charme ( $QQq$ ).

L'idée est que pour des positions données  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$  des constituants lourds, les particules légères, de coordonnées  $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots$  se trouvent dans leur niveau d'énergie minimale, et quand  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$  changent lentement, les particules légères se réajustent presque immédiatement dans leur nouveau minimum. D'où une résolution en deux étapes :

1. pour  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$  donnés, on calcule l'énergie minimale  $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$  des particules légères.
2. Cette énergie, ajoutée à l'interaction directe des particules lourdes entre elles, est interprétée comme le potentiel effectif qui régit le mouvement des particules lourdes.

De façon plus précise, la méthode de Born–Oppenheimer consiste à écrire l'hamiltonien comme

$$H = \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2M} + \dots + V_{12} + \dots \right] + \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \dots + V_{ab} + \dots + V_{1a} + \dots \right] = H_1 + h . \quad (6.26)$$

Pour  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$  donnés,

$$h \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_a, \dots) = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \phi , \quad (6.27)$$

est la solution pour les particules légères, et on résout

$$H_{\text{eff}} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E \psi, \quad (6.28)$$

pour calculer les niveaux d'énergie, avec

$$H_{\text{eff}} = \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2M} + \dots + V_{12} + \dots \right] + W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = H_1 + W. \quad (6.29)$$

Remarques :

- pour améliorer la précision, on raisonne en fait sur l'hamiltonien intrinsèque, débarrassé du mouvement du centre de masse. Donc au lieu de séparer les coordonnées en  $\mathbf{r}_1, \dots$ , pour les particules lourdes et  $\mathbf{r}_a, \dots$  pour les légères, on sépare d'une part les termes en  $\mathbf{x}_1, \dots$ , qui décrivent le mouvement relatif des seules particules lourdes, et d'autre part ceux en  $\mathbf{x}_a, \dots$ , pour le mouvement des particules légères entre elles ou par rapport aux lourdes,
- dans ces conditions, la précision est excellente,
- comme  $W$  est le fondamental de  $h$ , on peut dire que  $h \geq W$ , soit  $H \geq H_{\text{eff}}$ , ce qui signifie que l'approximation est anti-variationnelle : l'énergie est approchée par défaut,
- la fonction d'onde approchée est  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_a, \dots)$ . Bien-sûr, si on calcule  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ , on retrouve une approximation variationnelle, dite « adiabatique variationnelle », mais le calcul correspondant est un peu délicat, car il faut dériver  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_a, \dots)$  par rapport aux variables des particules lourdes.

La méthode de Born–Oppenheimer, dans ses applications historiques aux ions ou molécules, a une interprétation physique limpide, en termes de particules rapides et de particules lentes. Mais il y a toutes sortes d'autres applications.

Par exemple, pour des équations couplées comme celles du deutéron avec mélange S–D, ou celles qui interviennent dans le développement hypersphérique, de façon générique

$$-u_i''(r) + \sum_j V_{ij}(r) u_j(r) = E u_i(r), \quad (6.30)$$

où les termes diagonaux incluent les contributions centrifuges éventuelles, on peut diagonaliser la matrice  $V_{ij}$  pour tout  $r$ , et si  $\epsilon_1(r)$  est l'énergie la plus basse, résoudre l'équation découplée

$$-u''(r) + \epsilon_0(r) u(r) = \tilde{E} u(r), \quad (6.31)$$

pour obtenir une très bonne approximation, mais par défaut, de l'énergie exacte  $E$ , tandis qu'en tronquant le système d'équation, on obtient une approximation par excès.

En particulier, les différentes variantes de la méthode dite « hypersphérique adiabatique » sont très utilisées en physique atomique.

## 7 Méthode de Born–Oppenheimer appliquée à l'effet Efimov

Nous démontrons ici l'effet Efimov à la limite adiabatique de deux particules lourdes de masse  $M$  et une particule légère de masses  $m$ , avec donc  $m \ll M$ , dans le cas où l'interaction entre  $m$  et  $M$  est proche de produire un état lié d'énergie nulle, c'est-à-dire possède une très grande longueur de diffusion.

Ce chapitre rassemble les résultats acquis pour le potentiel en  $-1/r^2$ , les interactions séparables, et la méthode adiabatique. L'hamiltonien du système est

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m} + V_1 + V_2 + V_3, \quad (7.1)$$

avec  $V_1 = V_{23}(\mathbf{r}_{23})$ , etc.

On introduit les variables de Jacobi et leurs moments conjugués

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{M \mathbf{r}_1 + M \mathbf{r}_2 + m \mathbf{r}_3}{2M + m}, & \mathbf{R} &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, & \mathbf{r} &= \mathbf{r}_3 - \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \\ \mathcal{P} &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3, & \mathbf{P} &= \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{2}, & \mathbf{p} &= \frac{2m \mathbf{p}_3 - M \mathbf{p}_1 - M \mathbf{p}_2}{2M + m}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Ce qui permet d'écrire l'hamiltonien

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{cm}} + H_r, & H_{\text{cm}} &= \frac{\mathcal{P}^2}{2(2M + m)}, \\ H_r &= \frac{\mathbf{P}^2}{M} + V_3(R) + \frac{h}{2m}, & h &= \frac{p^2}{\nu} + 2m V_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2) + 2m V_2(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2). \end{aligned} \quad (7.3)$$

et on résoudra l'hamiltonien du mouvement relatif à l'approximation adiabatique

$$\tilde{H}_r \simeq \frac{\mathbf{P}^2}{M} + V_3(R) + \frac{\epsilon(R)}{2m}, \quad (7.4)$$

où  $\epsilon(R)$  est l'énergie la plus basse de  $h$ . La masse réduite est

$$\nu = \frac{2M}{m + 2M}. \quad (7.5)$$

Sans perte de généralité, on peut adopter des unités telles que  $2m = 1$ .

Le potentiel  $V_3$  n'a pas beaucoup d'importance. C'est un terme de courte portée, qui n'influence pas la systématique des états radialement excités dont la fonction d'onde s'étend très loin. Nous prendrons donc  $V_3 = 0$  à titre d'exemple. Un potentiel  $V_3 \neq 0$  modifierait les énergies  $E_n$  à grand  $n$  d'un facteur commun.

Pour le potentiel entre  $m$  et  $M$ , nous prenons un modèle séparable

$$V_1 = V_2 = -\lambda |g\rangle\langle g|, \quad (7.6)$$

avec pour  $g$  le modèle de Yamaguchi. L'équation régissant le mouvement de  $m$  est  $h\psi = -\kappa^2 \psi$ .

Il est commode d'introduire l'opérateur de translation  $D = \exp[i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}/2]$  tel que

$$|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2\rangle = D|\mathbf{r}\rangle, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}/2\rangle = D^{-1}|\mathbf{r}\rangle, \quad (7.7)$$

et d'écrire l'équation comme

$$\kappa^2 + \mathbf{p}^2/\nu = \lambda [D|g\rangle\langle g|D^{-1} + D^{-1}|g\rangle\langle g|D]. \quad (7.8)$$

Le raisonnement est le même que pour un potentiel séparable unique. On applique l'équation précédente à  $\tilde{\psi}(p)$ . Comme  $\psi$  sera symétrique, on aura

$$\langle g|D^{-1}|\psi\rangle = \langle g|D|\psi\rangle, \quad (7.9)$$

qui peut se mettre en facteur. La solution sera proportionnelle à  $D|g\rangle + D^{-1}|g\rangle$  divisée par  $(\kappa^2 + \mathbf{p}^2/\nu)$ . Plus précisément,

$$|\psi\rangle = \langle g|D|\psi\rangle \lambda (\kappa^2 + \mathbf{p}^2/\nu)^{-1} D|g\rangle + D^{-1}|g\rangle, \quad (7.10)$$

Si on multiplie par  $D$  et prend le produit avec  $\langle g|$ , on fait apparaître  $\langle g|D|\psi\rangle$  à gauche et à droite, et, après simplification, écrire la relation entre couplage et énergie comme

$$\lambda \frac{\langle g|1 + D^2|g\rangle}{\kappa^2 + p^2/\nu} = 1. \quad (7.11)$$

Cette quantité est en fait calculable exactement. Après intégration sur les angles, on tombe sur des intégrales du type

$$\int_0^\infty \frac{p \sin(pR)}{p^2 + a^2} = \frac{\pi}{2} \exp(-aR), \quad \int_0^\infty \frac{p \sin(pR)}{(p^2 + b^2)^2} = \frac{\pi R}{4b} \exp(-bR), \quad (7.12)$$

et on arrive à (pour  $\nu = 1$ )

$$\lambda \left( \frac{\exp(-\beta R) (-R\beta^2 - 2\beta + \kappa^2 R) + 2\beta \exp(-\kappa R)}{R(\beta^2 - \kappa^2)^2} + \frac{1}{(\beta + \kappa)^2} \right) = 1. \quad (7.13)$$

On peut exploiter cette expression (ou sa généralisation pour  $\nu \neq 1$ ) dans différents domaines des paramètres. Nous nous contenterons du cas où  $\lambda = \lambda_2 = \beta^2$ , soit le couplage critique pour les sous-systèmes  $(m, M)$ . On obtient

$$\beta^2 \left( \frac{\exp(-\beta R) (-R \beta^2 - 2\beta + \kappa^2 R) + 2\beta \exp(-\kappa R)}{R(\beta^2 - \kappa^2)^2} + \frac{1}{(\beta + \kappa)^2} \right) = 1. \quad (7.14)$$

On peut analyser cette équation par étapes. Pour  $R = \infty$ , elle est satisfaite pour  $\kappa = 0$ . Pour  $R$  fini mais très grand, on peut négliger les termes en  $\exp(-\beta R)$ , ce qui réduit l'équation à

$$\frac{2\beta \exp(-\kappa R)}{R(\beta^2 - \kappa^2)^2} = \frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{(\beta + \kappa)^2}. \quad (7.15)$$

et un développement limité en  $k$  montre qu'une solution satisfaisante correspond à

$$\kappa = \frac{A}{R} + \dots, \quad (7.16)$$

avec

$$A \exp(A) = 1, \quad \text{soit } A \simeq 0.567143. \quad (7.17)$$

Le mouvement des deux atomes lourds est donc régi par un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(R)$  dont le comportement à grand  $R$  est (on normalise l'équation pour que l'énergie cinétique soit  $P^2$ )

$$V_{\text{eff}} \sim -M \frac{A^2}{R^2} + \dots \quad (7.18)$$

( $M$  est en unités où  $2m = 1$ ) ce qui donne une série infinie d'états excités, avec, pour  $n$  grand,

$$\frac{E_n}{E_{n+1}} = \exp \left[ \frac{2\pi}{\sqrt{M A^2 - 1/4}} \right]. \quad (7.19)$$

Par exemple pour  $M = 10$ , qui correspond à  $M/m = 20$ , on obtient  $E_n/E_{n+1} \sim 38$ .

## 8 Méthode hypersphérique adiabatique appliquée à l'effet Efimov

Faute de temps, il ne sera pas possible de développer. Disons simplement que le potentiel à deux corps est remplacé par un terme de contact qui réduit la (grande) longueur de diffusion de la diffusion à deux corps. Un traitement astucieux des équations hypersphériques donne un potentiel effectif  $V(R)$ , où  $R$  est l'hyperrayon, qui a juste le bon comportement en  $R^{-2}$  quand  $R \rightarrow \infty$ , avec le bon coefficient, pour donner la série des états de Efimov.

## 9 Atomes et ions à deux électrons

Dans cette section, nous revenons en détail sur les atomes héliumoides pour introduire la méthode Hartree–Fock du chapitre 10.

### 9.1 Historique

Les principales caractéristiques des atomes binaires peuvent se comprendre par des arguments simples, basés sur la quantification empirique des orbites classiques. Par exemple une trajectoire circulaire classique d'une masse  $m$  autour d'une charge fixe  $+Ze$  correspond à une vitesse  $v$  donnée par la loi de Newton, soit  $mv^2/r = Ze/r^2$  ce qui donne l'énergie cinétique  $K = (1/2)Ze/r$  et donc l'énergie totale  $E = -(1/2)Ze/r$ . On note au passage le théorème du viriel qui donne un rapport simple entre les énergies cinétique et potentielle. Si on impose que le périmètre est un nombre entier de longueurs d'onde de de

Brogie, l'onde associée à la particule interfère constructivement avec elle-même. Soit  $2\pi r = n h / (m v)$ . En reportant l'expression de  $v$  en fonction de  $r$ , on relie  $r$  à l'entier  $n = 1, 2, \dots$ , et on obtient pour ces orbites circulaires la quantification de l'énergie

$$E_n = -\frac{m Z^4 e^4}{2 \hbar^2 n^2}. \quad (9.1)$$

Le raisonnement fut étendu par Sommerfeld aux orbites elliptiques. Voir son livre *Atombau und Spektrallinien* [30].

La généralisation aux systèmes à trois corps s'avéra délicate, car on ne maîtrise pas très bien les trajectoires classiques. On douta même un temps de la validité de la mécanique quantique, soupçonnant qu'elle ne donnait que fortuitement un bon accord pour quelques cas simples, mais ne permettait pas une description des systèmes plus complexes. Les plus grands noms de la physique ont travaillé sur les systèmes à deux électrons : Hylleraas, Bethe, Heisenberg, Chandrasekhar, etc. L'ion  $H^-$  a particulièrement retenu l'attention, car sa stabilité est avérée, mais résiste aux traitements les plus simples. D'ailleurs,  $H^-$  n'est même pas mentionné dans nombre de livres de mécanique quantique qui s'étalent sur l'hélium. Nous insisterons au contraire sur ce système, qui illustre les limites d'un traitement à particules indépendantes et permet d'introduire des méthodes appropriées aux *halos*, ces édifices quantiques à la limite entre liaison et dissociation.

## 9.2 Hamiltonien à deux électrons

Il s'écrit

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{Z e^2}{r_1} - \frac{Z e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (9.2)$$

avec les notations habituelles comme  $r_1 = |\mathbf{r}_1|$ , etc. Le recul du noyau est négligé, mais on peut calculer son effet, soit en perturbation soit exactement. Les deux électrons sont identiques. Il y a de nombreuses études avec des masses et des charges quelconques, mais nous n'aborderons pas ce problème. Pour l'état fondamental et certaines excitations, les deux électrons sont dans un état de spin singlet, et la fonction d'onde d'espace est symétrique. Pour les autres excitations, de spin triplet, la fonction d'onde d'espace est antisymétrique, ce qui dans le langage de la chimie élémentaire correspond à  $(1s)(2s)$  ou  $(1s)(2p)$  au minimum. Les forces dépendant du spin, les corrections relativistes sont négligées dans (9.2).

Par un changement d'échelle, on peut absorber  $\hbar^2/m$  et  $e^2$  dans les unités de distance et d'énergie, et, sans perte de généralité, se ramener à

$$H = -\frac{1}{2}[\Delta_1 + \Delta_2] - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (9.3)$$

Nous nous concentrerons sur l'état fondamental, mais la plupart des méthodes et des résultats peuvent être étendus à d'autres niveaux.

## 9.3 Calcul perturbatif

Si on sépare le dernier terme, soit  $H = H_0 + r_{12}^{-1}$ ,  $H_0$  est la somme de deux hamiltoniens indépendants, avec une énergie cumulée  $E_0 = -Z^2$  en dessous du seuil de dissociation  $E_{\text{th}} = -Z^2/2$  en un ion et un électron isolé. La fonction d'onde correspondante est  $\psi_0 = \exp(-Z r_1 - Z r_2)$ . Si la répulsion est traitée au premier ordre, on obtient une correction d'énergie  $\langle \psi_0 | r_{12}^{-1} | \psi_0 \rangle / \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$ , soit au total

$$E_1 = -Z^2 + 5Z/8, \quad (9.4)$$

ce qui donne  $E_1 = -2.75$  pour l'hélium ( $Z = 2$ ), suffisant pour démontrer la stabilité pour  $Z > 5/4$  (l'énergie au premier ordre inclus est une borne supérieure pour le fondamental).

Le calcul de la valeur moyenne de la répulsion se fait souvent par un développement en ondes partielles, ce qui est un peu lourd, mais peut s'avérer utile dans le cas des niveaux excités. Pour le fondamental, il est plus simple de suivre, par exemple, l'excellent livre de Peebles [31] et d'utiliser le théorème de Gauss.

La fonction d'onde radiale réduite normalisée  $u(r) = 2Z^{3/2} \exp(-Zr)$  crée un potentiel à la distance  $r'$  qui est la somme des contributions des couches sphériques d'épaisseur  $dr$  et de charge  $u(r)^2 dr$ , dont le potentiel est :

- pour  $0 < r < r'$ , celui d'une charge unique placée à l'origine,
  - pour  $r' < r$ , le potentiel constant à l'intérieur d'une sphère creuse, que l'on peut évaluer à l'origine,
- soit

$$V_{1 \rightarrow 2}(r') = \frac{1}{r'} \int_0^{r'} u(r)^2 dr + \int_{r'}^{\infty} \frac{u(r)^2}{r} dr . \quad (9.5)$$

Le calcul se fait sans difficulté et on en déduit

$$\int_0^{\infty} V_{1 \rightarrow 2}(r) u(r)^2 dr = \frac{5Z}{8} . \quad (9.6)$$

## 9.4 Premier calcul variationnel

On pourrait penser à pousser la théorie des perturbations à l'ordre suivant, mais le calcul serait délicat, car il faudrait insérer les états du continu dans les sommations, ou calculer la fonction d'onde à l'ordre 1 par résolution d'une équation différentielle inhomogène.

En fait, on peut améliorer le calcul précédent à bon compte, c'est-à-dire pratiquement sans nouvelle intégrale. C'est traditionnellement l'occasion d'introduire les méthodes variationnelles dans les cours de mécanique quantique. L'idée est de chercher la meilleure énergie possible avec une fonction d'onde du type

$$\psi_2(\alpha) = \exp(-\alpha r_1 - \alpha r_2) . \quad (9.7)$$

Si le calcul avec  $Z = \alpha$  a été fait, il n'est pas difficile de généraliser à

$$E[\psi_2] = \frac{\langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle}{\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle} = \alpha(5/8 + \alpha - 2Z) . \quad (9.8)$$

qui est minimal pour  $a = Z - 5/16$ , ce qui correspond à une énergie variationnelle

$$E_2 = \min_a E[\psi_2] = -(Z - 5/16)^2 \quad (9.9)$$

ce qui donne pour l'hélium une bonne amélioration  $E_2 \simeq -2.8476$  et ce qui démontre la stabilité pour  $Z \gtrsim 1.067$ , mais pas pour  $Z = 1$ .

### 9.4.1 Calcul variationnel amélioré pour $H^-$

Il est clair *a priori* que l'hélium peut retenir au moins deux électrons, car la liaison du premier fait voir au second un ion de charge positive. Mais il n'est pas évident qu'un atome d'hydrogène neutre puisse lier un second électron. D'ailleurs la liaison d'un positon, ou d'un muon négatif ne serait pas possible. Pourtant l'existence de  $H^-$  a été soupçonnée assez tôt, en particulier de par son rôle dans la physique de la couronne solaire.

Les solutions minimales pour démontrer l'existence de  $H^-$  sont celles de Hylleraas et de Chandrasekhar, que nous allons exposer. On peut ensuite associer ces deux méthodes et les généraliser, pour améliorer la précision sur l'énergie et la fonction d'onde.

Si on part de (9.7), on peut d'abord briser la symétrie  $1 \leftrightarrow 2$  et la restaurer par un second terme, soit

$$\psi_3(a, b) = \exp(-a r_1 - b r_2) + \exp(-b r_1 - a r_2) . \quad (9.10)$$

qui donne une énergie variationnelle  $E[\psi_3]$  facile à calculer, ainsi que son minimum en faisant varier  $a$  et  $b$ . Pour  $Z = 2$ , on obtient une amélioration minimale  $E_4 \simeq -2.8757$ , et pour  $H^-$  la liaison est démontrée avec  $E_3 \simeq -0.5133$  sous le seuil à  $-0.5$ .

L'autre solution consiste à introduire une anticorrélation explicite, soit

$$\psi_4(a, c) = \exp(-a r_1 - a r_2 - c r_{12}) \quad (9.11)$$

ce qui donne pour l'hélium  $E_4 \simeq -2.88962$  et pour  $H^-$ ,  $E_4 \simeq -0.508$ .

La généralisation est bien-sûr

- une combinaison des deux améliorations, soit

$$\psi_5(a, b, c) = \exp(-a r_1 - b r_2 - c r_{12}) + \exp(-b r_1 - a r_2 - c r_{12}) . \quad (9.12)$$

qui fournit, après optimisation des paramètres,  $E_5 \simeq -2.899$  pour  $Z = 2$  et  $E_5 \simeq -0.5239$  pour  $Z = 1$ .

- une superposition de tels termes, soit

$$\psi_6 = \sum_{i=1}^n \gamma_i \psi_5(a_i, b_i, c_i; r) . \quad (9.13)$$

Des auteurs, surtout russes ou chinois, ont réussi à introduire des centaines de termes, ce qui est une prouesse numérique. Noter que pour  $a_i, b_i, c_i$  donnés, l’optimisation des paramètres linéaires  $\gamma_i$  se ramène à un problème de diagonalisation de matrice. La minimisation sur les paramètres non-linéaires  $a_i, b_i, c_i$  est plus délicate. On peut utiliser une méthode de tirages aléatoires, se restreindre à ne prendre que des coefficients appartenant à une suite géométrique  $\alpha^{n-1}, \alpha^{n-2} \beta, \dots \beta^{n-1}$ . Sinon, un algorithme standard de minimisation aura tôt fait de s’étouffer !

## 9.5 Vers une fonction d’onde Hartree–Fock

Revenons à la fonction d’onde variationnelle (9.10) et renonçons provisoirement à introduire une anti-corrélation *via* une dépendance explicite en  $r_{12}$ . Deux généralisations de (9.10) sont à première vue un peu équivalentes,

$$\psi_7 = \sum_{i=1}^n \gamma_i \exp(-a_i r_1 - b_i r_2) , \quad \text{et} \quad \psi_8 = \left[ \sum_{i=1}^{n'} \delta_i \exp(-a_i r_1) \right] \left[ \sum_{i=1}^{n'} \delta_i \exp(-a_i r_2) \right] , \quad (9.14)$$

Il n’en est rien. La fonction d’onde  $\psi_7$  est plus riche (on peut y imposer que le terme avec  $\{a_i, b_i\}$  ait le même coefficient que celui en  $\{b_i, a_i\}$ , mais sinon la minimisation l’imposera). et cette fonction lie  $H^-$ . L’autre est un simple produit  $f(r_1) f(r_2)$  où chaque  $f$  est décrit comme une somme d’exponentielles, mais cette paramétrisation est insuffisante pour  $H^-$ . De même, l’ensemble des polynômes de degré 2 est plus riche que l’ensemble des carrés de polynômes de degré 1.

Les fonctions d’onde d’essai  $\psi_7$  et  $\psi_8$  sont une manière de chercher, respectivement, la meilleure fonction d’onde  $\Psi(r_1, r_2)$  et la meilleure fonction d’onde  $f(r_1) f(r_2)$ . Pour  $\Psi(r_1, r_2)$ , on pourrait écrire une équation aux dérivées partielles, qui serait une sorte de “projection” de l’équation de Schrödinger. Pour la recherche du meilleur produit  $f(r_1) f(r_2)$  nous verrons au chapitre suivant comment écrire une équation intégrale-différentielle sur  $f$  que l’on peut résoudre par itérations.

## 9.6 Éléments de matrice avec des coordonnées périmétriques

Le calcul des éléments de matrice de la normalisation, de l’énergie potentielle et de l’énergie cinétique sont des intégrales triples qui se déduisent de la même fonction génératrice

$$F(a, b, c) = \iiint \exp(-a x - b y - c z) dx dy dz , \quad (9.15)$$

où  $x = r_{23}$ , etc., ce qui implique des contraintes d’inégalités triangulaires comme  $|y - z| \leq x \leq y + z$ .

L’élément d’intégration pour calculer les éléments de matrice contient les composantes de deux coordonnées relatives, ou variables de Jacobi, par exemple  $d\tau = d^{(3)}\mathbf{r}_{13} d^{(3)}\mathbf{r}_{23}$ .

Pour un état  $S$ , des six variables  $\mathbf{r}_{13}$  et  $\mathbf{r}_{23}$ , ne restent que deux normes et un angle, soit en oubliant un facteur  $(4\pi)(2\pi)$ ,  $d\tau \propto y^2 z^2 dy dz d(\hat{y}, \hat{z})$ . On peut exprimer  $\hat{y}, \hat{z}$  en fonction de  $x$  et aboutir au choix de

$$d\tau = x y z dx dy dz . \quad (9.16)$$

Les facteurs 2 ou  $4\pi$  peuvent être oubliés dès lors que l’on utilise le même  $d\tau$  pour l’énergie au numérateur et pour la normalisation au dénominateur.

Si on considère  $\psi(a, b, c) = \exp[-(ax + by + cz)/2]$ , on aura les éléments de matrice

$$\langle \psi | \psi \rangle = -\frac{\partial^3 F(a, b, c)}{\partial a \partial b \partial c}, \quad \langle \psi | r_{12}^{-1} | \psi \rangle = \frac{\partial^2 F(a, b, c)}{\partial b \partial c} \quad (9.17)$$

etc., et on peut facilement généraliser aux éléments de matrice non-diagonaux entre  $\psi(a, b, c)$  et  $\psi(a', b', c')$ .

Pour l'énergie cinétique, c'est un peu plus long. On peut se ramener à des termes locaux. Comme  $r_1$  intervient dans  $y = r_3 - r_1$  ainsi que  $z = r_1 - r_2$ , on aura  $\nabla_1 \psi = (\hat{z} \partial_z - \hat{y} \partial_y) \psi = (b \hat{y} - c \hat{z}) \psi$ , soit

$$\langle \psi | \Delta_1 | \psi \rangle = -\langle \psi | (b \hat{y} - c \hat{z})^2 | \psi \rangle = \langle \psi | -b^2 - c^2 + bc(x^2 - y^2 - z^2)/(yz) | \psi \rangle \quad (9.18)$$

avec, par exemple,  $\langle \psi | x^2/(yz) | \psi \rangle = -\partial^3 F(a, b, c)/\partial a^3$ .

Le calcul de  $F$  et son résultat sont donc cruciaux. On peut calculer directement l'intégrale avec les variables  $x, y$  et  $z$ , mais en restreignant  $x$  par l'inégalité triangulaire. Il est plus simple de poser

$$u = y + z - x, \quad v = z + x - y, \quad w = x + y - z, \quad (9.19)$$

qui varient indépendamment de 0 à  $\infty$ . Le résultat est  $x \rightarrow (v + w)/2$ , etc., et, pour le changement de variables  $dx dy dz \rightarrow du dv dw/4$ , et finalement

$$F(a, b, c) = \frac{2}{(a+b)(b+c)(c+a)}. \quad (9.20)$$

## 9.7 Problèmes analogues

Mentionnons ici quelques développements possibles.

### 9.7.1 État fondamental de $(M^+, m^-, m^-)$

Hill [32] a démontré sur la base de la fonction d'onde (9.10) que tout ion  $(M^+, m^-, m^-)$  est stable vis-à-vis de la dissociation en  $(M^+, m^-)$  et  $m^-$  isolé sans faire d'approximation sur le recul de  $M^+$ . Chercher une interprétation physique (voir exercices). On retrouve ainsi la stabilité de l'ion positronium

### 9.7.2 États excités

Si on utilise plusieurs termes dans un développement comme (9.13), on peut faire mieux que d'améliorer la description de l'état le plus bas. Soit schématiquement  $\Psi = \sum_i \varphi_i$ . Pour un ensemble de  $\varphi_i$  donné, qui dépend des paramètres non-linéaires  $a_i, \dots, c_n$ , on balaye un sous-espace, et on diagonalise la restriction de  $H$  à ce sous-espace. Donc la valeur propre la plus basse approche le fondamental, la suivante approche le premier niveau ayant les mêmes nombres quantiques, etc. Et chaque fois, on obtient une approximation par excès.

Si on remplace (9.13) par

$$\psi_9 = \sum_{i=1}^n \gamma_i [\exp(-a_i r_1 - b_i r_2 - c_i r_{12}) - \exp(-b_i r_1 - a_i r_2 - c_i r_{12})], \quad (9.21)$$

on décrit les niveaux à fonction d'onde antisymétrique associée à un spin triplet.

Remarque : pour être plus précis, il ne s'agit pas tout-à-fait d'une diagonalisation, car on cherche les états stationnaires dans une base non orthogonale. Si on note  $h_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$  et  $n_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$  et la colonne  $\gamma = \{\gamma_i\}$  et l'énergie variationnelle associée  $\eta$  sont solutions de ce qu'on appelle un problème de valeurs propres généralisé,  $h\gamma = \eta n\gamma$ . Comme  $n$  est définie positive et inversible, on peut se ramener à la diagonalisation de  $n^{-1}h$ , mais il existe des manières plus subtiles de procéder, qui préservent le caractère symétrique des matrices, et qui sont disponibles dans les bibliothèques de programmes.

### 9.7.3 Molécules à deux électrons

La stabilité de la molécule de positronium,  $\text{Ps}_2 = (e^+, e^+, e^-, e^-)$  a été démontrée par une fonction d'onde très analogue à (9.10),

$$\Psi = \exp[-a(r_{13} + r_{24})/2 - b(r_{14} + r_{23})/2] + a \leftrightarrow b. \quad (9.22)$$

qui ne fait intervenir que les paires en attraction. Un calcul convergent vers l'énergie exacte requerrait, bien-sûr, une dépendance en  $r_{12}$  et  $r_{34}$ .

L'histoire de  $\text{Ps}_2$  est intéressante. Son existence a été soupçonnée par Wheeler en 1945. L'année suivante, Ore, un norvégien alors à Yale, fit un calcul numérique et conclut que, très vraisemblablement, cette molécule n'existe pas. Un an plus tard, un autre norvégien, et le même Ore démontrèrent analytiquement la stabilité. Mais la découverte, et encore indirecte, n'intervint qu'en 2007. Entre temps, quelqu'un qui aurait dû réfléchir un peu plus avant d'écrire, publia une critique de cette démonstration : il remarqua que ces deux norvégiens, quand ils calculent  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ , prennent l'hamiltonien de  $\text{Ps}_2$  tel qu'il se présente, sans retrancher le centre de masse. Pourquoi cette critique est-elle infondée ? (voir exercices)

La stabilité de la molécule  $\text{Ps}_2$  s'entend vis-à-vis de l'interaction coulombienne. L'annihilation est négligée, qui donne une petite largeur.

Une fois la stabilité de la molécule  $(m^+, m^+, m^-, m^-)$  acquise, on peut se demander comment elle évolue pour des masses inégales. Pour une comparaison plus objective des situations, on définit le pourcentage de liaison

$$R = \frac{E(m_1^+, m_2^+, m_3^-, m_4^-) - E_{\text{th}}}{E_{\text{th}}} \quad (9.23)$$

par référence au seuil le plus bas,

$$E_{\text{th}} = \min\{E(m_1^+, m_3^-) + E(m_2^+, m_4^-), E(m_1^+, m_4^-) + E(m_2^+, m_3^-)\}. \quad (9.24)$$

On s'aperçoit, au vu des données expérimentales ou des calculs, que  $R$  possède des propriétés remarquables, en particulier

- $R$  augmente (c'est-à-dire la stabilité s'améliore) si les masses du côté positif sont plus lourdes ou plus légères que celles du côté négatif. Autrement dit, une brisure de la symétrie de conjugaison de charge donne une meilleure liaison. C'est le cas de la molécule d'hydrogène, qui est beaucoup plus stable que la molécule de positronium, comme on peut le voir par la valeur du rapport  $R$  du fondamental et par l'existence d'un riche spectre d'excitations sous le seuil de dissociation.
- la stabilité persiste toujours si deux constituants sont identiques, soit  $m_1 = m_2$  ou bien  $m_3 = m_4$ . la raison est que les deux seuils possibles,  $(m_1^+, m_3^-) + (m_2^+, m_4^-)$  et  $(m_1^+, m_4^-) + (m_2^+, m_3^-)$  coïncident. si on décompose la fonction d'onde en deux composantes,  $\phi_{13} \phi_{24} \chi$  et  $\phi_{14} \phi_{23} \chi'$ , elles interfèrent de manière optimale.

## 10 Méthode Hartree–Fock

Nous présentons dans ce chapitre la méthode Hartree–Fock (HF) et ses applications en physique atomique et nucléaire.

### 10.1 Approximation des particules indépendantes

C'est le modèle le plus connu, même des non-spécialistes, mais il requiert quelques précisions. L'idée est de remplacer un hamiltonien compliqué comme

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} v(r_{ij}) + \dots \quad (10.1)$$

où les points de suspension dénotent d'éventuels termes à trois ou quatre corps, par un hamiltonien plus simple,

$$H = \sum_i \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(r_i) \right], \quad (10.2)$$

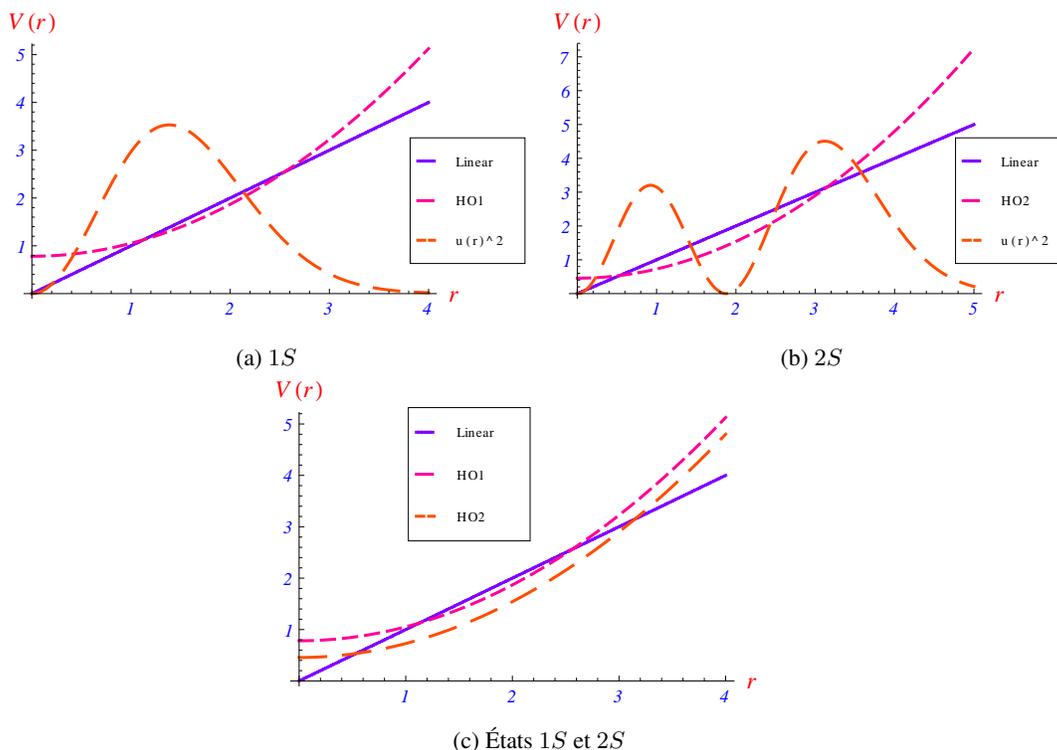


FIGURE 17 – Comparaison des approximations harmoniques pour les deux premiers états d'un potentiel linéaire

où chaque particule se meut comme indépendamment, mais dans un potentiel qui est créé par les autres.

Le choix de  $V(r)$  doit résulter de la meilleure approximation possible, mais il faut préciser quels niveaux sont optimisés.

Un exemple un peu simpliste, mais instructif, est celui d'un potentiel qui en remplace un autre. Considérons le fondamental de  $h = -\Delta + r$  approché par une fonction d'onde d'essai  $\langle \mathbf{r} | \alpha \rangle = \exp(-\alpha r^2/2)$ . Cela signifie que  $h = h_0 + v$  avec  $h_0 = -\Delta + K r^2 + C$  et  $v = r - K^2 - C$ , et l'optimisation variationnelle de  $\alpha \rightarrow \alpha_0$  est telle, qu'au premier ordre, la correction  $\langle \alpha_0 | v | \alpha_0 \rangle$  est nulle. On voit bien sur la Fig. 17a que  $v$  est à parts égales positif ou négatif vis-à-vis du poids  $u(r)^2 = r^2 \langle \mathbf{r} | \alpha_0 \rangle^2$  correspondant au fondamental de  $h_0$ .

Si on recommence pour l'état 2S, on cherche en variant  $\beta$  la plus basse valeur de la deuxième valeur propre de la restriction de  $h$  au sous-espace engendré par les deux fonctions  $\exp(-\beta r^2/2)$  et  $(3 - 2\beta r^2) \exp(-\beta r^2/2)$ , et on obtient le résultat de la Fig. 17b. La comparaison est illustrée sur la Fig. 17c.

Dès lors, on a plusieurs stratégies :

- On cherche indépendamment la meilleure approximation harmonique de chaque niveau 1S, 2S, etc., mais on renonce à l'orthogonalité des fonctions d'onde approchées,
- On cherche un compromis pour deux ou plusieurs niveaux simultanément, en imposant l'orthogonalité. Cette orthogonalité est cruciale par exemple pour estimer les transitions  $X$  ou  $\gamma$  entre les niveaux d'un système.

De même pour un système plus compliqué, l'approximation d'un potentiel moyen sera ou bien ajustée à un seul état, à deux ou trois ou bien à toute une partie du spectre. Les modèles de chimie scolaire, où l'on empile les états selon des règles simples, ne peuvent qu'être assez schématiques. Mais le modèle à particules indépendantes s'avère à la fois efficace et précis pour les systèmes à plusieurs électrons, surtout si on les spécialisent à une bande spectrale limitée.

Reste donc à écrire la solution de (10.2) si on le prend au sérieux. Pour  $N = 2$  fermions, on procède directement, comme nous l'avons vu pour les électrons de l'hélium, et distinguer deux types de solutions

pour des fermions

$$\Psi = \begin{cases} [\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2)] [\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow], \\ [\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2)] [\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow], \end{cases} \quad (10.3)$$

que l'on peut embellir de facteurs  $\sqrt{2}$ . Dans le deuxième cas, on peut utiliser les autres solutions de spin triplet, symétriques, comme  $\uparrow\uparrow$  ou  $\downarrow\downarrow$ , qui exigent  $a \neq b$  pour les fonctions propres de la parties spatiale. Pour deux nucléons, il faudrait une fonction d'onde d'isospin. Pour deux quarks légers dans un baryon charmé ( $cqq$ ), il faudrait tenir compte que la fonction d'onde de couleur est antisymétrique, et donc que la partie de spin, espace et isospin, doit être symétrique.

Une manière simple de récrire la solution précédente, qui pourra se généraliser à  $N > 2$ , est d'employer un *déterminant de Slater*. On introduit les solutions d'espace et spin

$$\phi_1 = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \uparrow, \quad \phi_2 = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \downarrow, \quad \phi_3 = \varphi_2(\mathbf{r}_1) \uparrow, \quad \dots \quad (10.4)$$

généralisables pour inclure l'isospin, et écrire

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(1) & \phi_\alpha(2) \\ \phi_\beta(1) & \phi_\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (10.5)$$

qui exige  $\alpha \neq \beta$ , et se généralise en

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(1) & \phi_\alpha(2) & \dots & \phi_\alpha(N) \\ \phi_\beta(1) & \phi_\beta(2) & \dots & \phi_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_\omega(1) & \phi_\omega(2) & \dots & \phi_\omega(N) \end{vmatrix}. \quad (10.6)$$

Pour  $N = 3$ , on peut encore envisager les deux modes d'écriture, un déterminant de Slater, ou une combinaison explicite des fonctions d'onde d'espace et de spin. Pour un spin 3/2, les états de spin

$$|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{3}} [|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle], \dots \quad (10.7)$$

symétriques sont associées à des fonctions d'onde, qui dans le modèle à particules indépendantes sont

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{2p}(3) + \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)\varphi_{2p}(1) + \varphi_{1s}(3)\varphi_{2s}(1)\varphi_{2p}(2) \\ - \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)\varphi_{2p}(3) - \varphi_{1s}(3)\varphi_{2s}(2)\varphi_{2p}(1) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(3)\varphi_{2p}(2)] \quad (10.8)$$

pour le plus économique, et les états analogues obtenus en remplaçant  $1s$ ,  $2s$  ou  $2p$  par un niveau supérieur.

Pour un spin 1/2, et, disons,  $S_z = 1/2$ , on dispose des fonctions d'onde de spin

$$z = S_\lambda + i S_\rho, \quad S_\rho = \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow\downarrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow], \quad S_\lambda = \frac{1}{\sqrt{6}} [2 \uparrow\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\uparrow - \uparrow\downarrow\uparrow], \quad (10.9)$$

et des fonctions d'onde d'espace

$$Z = \Psi_\lambda + i \Psi_\rho, \quad \Psi_\rho = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)], \\ \Psi_\lambda = \frac{1}{\sqrt{6}} [2 \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)]. \quad (10.10)$$

On remarque l'analogie formelle entre les deux paires de fonctions d'onde, en particulier pour leur comportement vis-à-vis des permutations. Le produit  $z Z^*$  est invariant par permutation circulaire, sa partie réelle est symétrique, et sa partie imaginaire est antisymétrique. C'est celle qui nous intéresse. À un facteur près, elle vaut

$$[2 \uparrow\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\uparrow - \uparrow\downarrow\uparrow] [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)] \\ - [\uparrow\downarrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow] [2 \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) - \varphi_{2s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{1s}(3) - \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{1s}(3)]. \quad (10.11)$$

On voit les limites de la décomposition explicite sur des fonctions de spin et d'espace avec un comportement de permutation identifié. Quand  $N \nearrow$ , cela devient très vite trop compliqué. L'avantage du déterminant de Slater est manifeste.

Le problème est maintenant de calculer le meilleur potentiel à un corps  $V$  et les fonctions d'onde spatiales  $\varphi_i$  correspondantes.

## 10.2 Les équations pour l'atome d'hélium

Nous avons vu qu'une fonction d'onde factorisée du type

$$\psi = (\alpha \exp(-a r_1/2) + \beta \exp(-b r_1/2) + \dots) (\alpha \exp(-a r_2/2) + \beta \exp(-b r_2/2) + \dots) \quad (10.12)$$

donnait une bonne approximation de l'état fondamental et de certains niveaux excités pourvus de la même symétrie. On peut se demander comment déterminer la meilleure fonction d'onde du type

$$\psi = f(r_1) f(r_2) . \quad (10.13)$$

Nous verrons que cela résulte en une équation intégral-différentielle pour  $f(r)$ , que l'on peut résoudre par itérations.

### 10.2.1 Équation de Schrödinger et minimisation de l'énergie

Rappelons un résultat élémentaire. Voir, par exemple, [33]. En mécanique quantique à une dimension, l'énergie associée à une fonction d'onde  $\psi$  est

$$E[\psi, \psi_x] = \frac{\int [\psi_x^2 + V(x) \psi(x)^2] dx}{\int \psi(x)^2 dx} \quad (10.14)$$

En appliquant les équations d'Euler-Lagrange pour exprimer la stationnarité de  $E$  pour un état lié, on trouve l'équation de Schrödinger

$$-\psi_{xx}(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) . \quad (10.15)$$

La démonstration est laissée comme exercice, mais elle sera importante pour la suite.

### 10.2.2 Première équation HF pour l'hélium

Considérons maintenant l'énergie de He associée à une fonction d'onde (10.13) avec  $f(r) = u(r)/r$  par commodité,

$$E[u, u_r] = 2 \frac{\int_0^\infty [u_r^2 - Z u(r)^2/r] dr}{\int_0^\infty u(r)^2 dr} + \frac{\int_0^\infty V(r) u(r)^2 dr}{\int_0^\infty u(r)^2 dr} \quad (10.16)$$

avec

$$V(r') = \left[ \frac{1}{r} \int_0^r u(r')^2 dr' + \int_r^\infty \frac{u(r')^2}{r'} dr' \right] / \int_0^\infty u(r')^2 dr' . \quad (10.17)$$

Quand on applique Euler-Lagrange, il faut faire attention aux facteurs "2". On obtient

$$-u''(r) - Z u(r)/r + V(r) u(r) = \epsilon u(r) , \quad (10.18)$$

qui est en fait une équation *intégral-différentielle* car  $V(r)$  est donnée par une intégrale sur  $u(r)$ .

En pratique, on résout l'équation (10.18) par itérations. Voir sur la Fig. 18 le résultat obtenu de la fonction d'onde non perturbée comme point de départ.

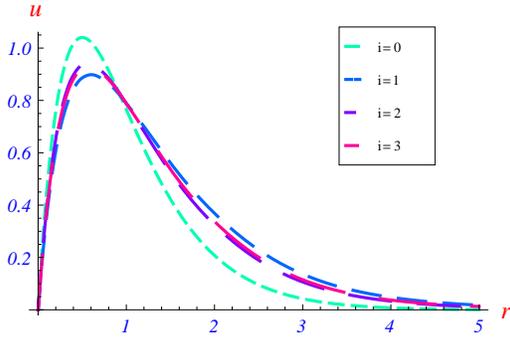


FIGURE 18 – Itérations de  $u$  dans la recherche d'une fonction d'onde  $u(r_1)/r_1 u(r_2)/r_2$

Bien noter que la répulsion complète est comptée pour *chaque* électron. L'énergie est donc

$$E = 2\epsilon - \int_0^\infty V(r)^2 u(r)^2 dr . \quad (10.19)$$

On obtient successivement, pour l'énergie  $E_n$  à l'ordre  $n$  des itérations

$$\begin{aligned} E_0 &= -2.75 , \\ E_1 &= \{-2.73, -2.60\} , \\ E_2 &= \{-2.90, -2.95\} , \\ E_3 &= \{-2.86, -2.84\} , \\ E_4 &= \{-2.865, -2.869\} , \dots \end{aligned} \quad (10.20)$$

où la première énergie est calculée avec la répulsion dans (10.18) calculée avec le potentiel  $V(r)$  de la précédente fonction d'onde, la seconde avec la nouvelle fonction d'onde. On voit la convergence assez nette, avec des oscillations.

On pourrait être tenté de modifier (10.18) pour n'y mettre que la moitié de la répulsion. Mais, comme il ne s'agirait plus d'une équation d'Euler–Lagrange associée à la fonctionnelle de l'énergie, les itérations ne convergeraient pas vers le minimum d'énergie.

On voit tout de même que chaque itération de Hartree exige qu'une solution de (10.18) existe malgré cette forte répulsion. Pour  $Z = 2$  de l'hélium ou  $Z > 2$  des héliumoides lourds, ce sera facile. Mais si on abaisse  $Z$  pour évoluer vers  $H^-$ , on sera vite pénalisé. Pour  $Z = 1$ , on ne trouve pas de solution du type  $u(r_1)u(r_2)$ .

### 10.2.3 Deuxièmes équations HF pour l'hélium

Nous restons sur le fondamental de l'hélium ou sur les niveaux de mêmes nombres quantiques et de même symétrie. Une généralisation de la fonction d'onde est

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(r_1) \phi_b(r_2) + \epsilon \phi_a(r_1) \phi_b(r_2)] , \quad (10.21)$$

avec  $\epsilon = +1$ ,  $\phi_a(r) = Y_0^0 u_a(r)/r$  et  $\phi_b(r) = Y_0^0 u_b(r)/r$ . Le facteur  $1/\sqrt{2}$  est cosmétique, car si  $\phi_a$  et  $\phi_b$  ne sont pas orthogonales,  $\psi$  ne sera pas normée.

La variation de  $u_1$  et  $u_2$  donne les équations couplées [34]

$$\begin{aligned} [H_0 - E + H_{bb} + G_{bb}] u_a(r) + \epsilon [I_{ab} (H_0 - E) + H_{ab} + G_{ab}] u_b(r) &= 0 , \\ [H_0 - E + H_{aa} + G_{aa}] u_b(r) + \epsilon [I_{ab} (H_0 - E) + H_{ab} + G_{ab}] u_a(r) &= 0 , \end{aligned} \quad (10.22)$$

avec

$$\begin{aligned} H_0 &= -d^2/dr^2 - Z/r , & I_{ab} &= \int_0^\infty u_a(r) u_b(r) dr , \\ G_{ij}(r_1) &= \int_0^\infty u_i(r_2) u_j(r_2) r_{12}^{-1} dr_2 , & H_{ij}(r_1) &= \int_0^\infty u_j(r) H_0 u_j(r) dr . \end{aligned} \quad (10.23)$$

Par combinaisons linéaires, on peut ramener ce système à des équations couplées où la valeur propre  $E$  apparaît de manière diagonale, soit

$$A \cdot \begin{pmatrix} f_1(r) \\ f_2(r) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} f_1(r) \\ f_2(r) \end{pmatrix} , \quad (10.24)$$

où  $A$  est une matrice  $2 \times 2$  qui contient des combinaisons des dérivées et potentiels précédents.

On peut remarquer que la répulsion se manifeste de deux manières :

- $G_{bb}(r) u_a(r)$ , dit *terme direct* indique un potentiel créé par la particule 2 dans l'état  $u_b$  et agissant sur la fonction d'onde  $u_a(r_1)$  de la particule 1, ou *vice-versa* par  $1 \leftrightarrow 2$  ou  $a \leftrightarrow b$ .
- $G_{ab}(r_1) u_b(r_1)$ , dit *terme d'échange* correspond à la particule 1, dans l'état  $u_a$  transformée en état  $u_b$  de par l'interaction et l'antisymétrisation. Il y a une certaine analogie avec un potentiel séparable  $V = \lambda |g\rangle\langle g|$ , qui, agissant sur  $\psi(x)$  donne  $g(x)$ , à un facteur près.

Les équations (10.22) peuvent se résoudre par itération, mais les problèmes de convergence et de stabilité sont délicats. Il faut en particulier ne pas plonger vers le minimum local  $u_a = u_b$  qui correspond à HF non couplé et obtenir la solution meilleure avec  $u_a \neq u_b$ .

Pour des états symétriques de spin, la même fonction d'onde peut être utilisée, mais avec  $\epsilon = -1$ , ce qui implique  $a \neq b$ .

À part le cas  $u_a = u_b$  associé à un spin singlet, qui permet de retrouver le cas HF non couplé, il y a une autre limite intéressante, celle où l'un des électrons est dans l'état fondamental  $1s$  et l'autre dans un état hautement excité, par exemple  $ns$  avec  $n$  grand. Nous notons l'énergie totale

$$E = E_1 + E_2, \quad E_1 \simeq -2, \quad E_2 = -\frac{1}{2(n+\delta)^2}, \quad (10.25)$$

où l'écart par rapport à un état  $ns$  isolé autour d'une charge  $+1$  est noté par le "défaut quantique"  $\delta$ , une notation assez courante<sup>5</sup>. L'approximation est que le premier électron n'est que très peu affecté par le second, et garde sa fonction d'onde radiale  $4\sqrt{2}r \exp(-2r)$ . On aura donc  $H_{11} = E_1$ ,  $H_{12} = E_1 I_{12}$ . On arrive à

$$\left[ \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} - G_{11}(r) + E_2 \right] u_2(r) = \pm [E_1 I_{12} + G_{12}(r)] u_1(r). \quad (10.26)$$

C'est une équation intégral-différentielle (ne pas oublier que  $I_{12}$  et  $G_{12}$  dépendent de  $u_2(r)$ ), qu'on peut résoudre par itération. On trouve  $\delta = -0.289$  et  $-0.160$  pour les états hautement excités de l'ortho- et du para-hélium, respectivement, à comparer avec les valeurs expérimentales  $-0.298$  et  $-0.140$ . Noter le rôle du terme d'échange. En le négligeant, on obtiendrait une valeur commune, intermédiaire.

### 10.3 HF pour les atomes

Nous suivons ici, pour l'essentiel, l'exposé de Brandsen et Joachain [35], qui se réfère à Messiah [36]. Il y a trois étapes :

- expliciter la valeur moyenne de l'hamiltonien pour une fonction d'onde (10.6),
- exprimer que le résultat est stationnaire,
- organiser la résolution par itérations.

#### 10.3.1 Hamiltonien et éléments de matrice pour les atomes

Soit

$$H = H_1 + H_2 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (10.27)$$

On peut expliciter (10.6) comme une somme sur les permutations  $P$ , de signature  $(-1)^P$ ,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \Phi = \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi, \quad (10.28)$$

où l'on a introduit le produit de base des fonctions d'onde de spin et espace,

$$\Phi = \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) \dots \phi_\omega(N), \quad (10.29)$$

ainsi que l'opérateur d'antisymétrisation,

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P, \quad (10.30)$$

5. voir l'exercice et l'appendice à ce sujet

la normalisation étant choisie de telle sorte qu'il s'agit d'un projecteur, soit  $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$ , et qu'en particulier, il garde intact un état déjà antisymétrique, soit  $\mathcal{A}\Psi_A = \Psi_A$ . Cet antisymétriseur commute avec les opérateurs symétriques comme  $H_1$  et  $H_2$ . Autrement dit, quand on calcule  $\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle$ , on peut laisser le bra figé à  $\Phi$  et n'appliquer les permutations que sur le ket.

Nous supposons désormais que les fonctions d'onde individuelles sont orthogonales, soit

$$\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \delta_{\mu,\nu} , \quad (10.31)$$

où le produit scalaire implique aussi bien les variables d'espace que de spin.

Dans ces conditions, pour la partie  $H_1$  avec des opérateurs à deux corps

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = \sum_{\mu} \langle \phi_\mu | h_1 | \phi_\mu \rangle = \sum_{\mu} I_{\mu} , \quad (10.32)$$

c'est-à-dire une sommation sur les valeurs moyennes de l'opérateur de base à un corps, sommation étendue à tous les niveaux occupés. En l'absence d'interaction fine ou hyperfine, la même énergie peut apparaître plusieurs fois de par la sommation sur les degrés de liberté de spin.

Pour  $H_2$ , il suffit de se concentrer sur  $r_{12}^{-1}$ . Du fait de l'orthogonalité, ne contribueront avec le bra  $\Phi = \phi_\alpha(1) \phi_\beta(2) \phi_\gamma(3) \dots$  que le ket identique et celui obtenu par la permutation  $1 \leftrightarrow 2$ . Pour l'expression explicite, nous sommes amenés à définir deux sorte de termes, le terme *direct* et le terme *d'échange*,

$$J_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) | r_{12}^{-1} | \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \rangle , \quad K_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) | r_{12}^{-1} | \phi_\nu(1) \phi_\mu(2) \rangle , \quad (10.33)$$

et après sommation sur les paires, il ne reste qu'une sommation sur les états occupés que l'on peut écrire de deux façons

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) . \quad (10.34)$$

### 10.3.2 Variation des fonctions d'onde individuelles

Il faut minimiser (pour l'état fondamental, sinon plus généralement, rendre stationnaire) la valeur moyenne  $\langle \Psi | H_1 + H_2 | \Psi \rangle$  en faisant varier les  $\phi_\mu$ , tout en maintenant leur orthonormalité. C'est donc un problème de minimum avec contraintes, et on peut utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Plus précisément une matrice  $N \times N$  de multiplicateurs  $\epsilon_{\mu\nu}$ , et écrire la stationnarité comment

$$\delta \langle \Psi | H_1 + H_2 | \Psi \rangle - \sum_{\mu\nu} \delta \epsilon_{\mu\nu} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = 0 . \quad (10.35)$$

Dans le cas général, les multiplicateurs de Lagrange ne forment pas une matrice diagonale, mais simplement une matrice hermitienne, et il faut opérer une transformation unitaire  $U$  pour la rendre diagonale. Autrement dit, on aurait à substituer les fonctions de base  $\{\phi_\mu\}$  par un autre ensemble  $\phi'_\nu = \sum_{\mu} U_{\mu\nu} \phi_\mu$ . Mais comme la fonction d'onde totale est donnée par le déterminant (10.6), elle est invariante par cette transformation (tout au plus sa phase est modifiée). Donc les éléments de matrice sont les mêmes. Nous supposons désormais que les  $\phi_\mu$  sont tels que la matrice des  $\epsilon_{\mu\nu}$  est effectivement diagonale. Nous verrons que cette propriété survivra les itérations lors de la recherche de la solution. Dans ces conditions, la condition de stationnarité est simplement

$$\delta [\langle \Psi | H_1 + H_2 | \Psi \rangle] - \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} [\langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle] = 0 . \quad (10.36)$$

Autrement dit, on impose la normalisation, et l'orthogonalité est assurée automatiquement. La variation donne

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right] \phi_\mu(i) + \sum_{\nu} V_{\nu\nu}(r_i) \phi_\mu(i) - \sum_{\nu} V_{\nu\mu}(r_i) \phi_\nu(i) = \epsilon_{\mu} \phi_\mu(i) , \quad (10.37)$$

ou les termes directs et d'échange sont donnés par

$$V_{\nu\mu}(r_i) = \int dj \phi_\nu^*(j) r_{ij}^{-1} \phi_\mu(j) , \quad (10.38)$$

le symbole  $\int dj$  implique une intégration sur les coordonnées  $\mathbf{r}_j$  et une sommation sur les indices de spin. Si on sépare spin et espace, avec la notation  $\phi_\alpha(i) = \varphi_\alpha(\mathbf{r}_i)s(\alpha)$ , où  $s(\alpha) = \uparrow$  ou  $\downarrow$ , on obtient

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i}\right]\varphi_\mu(\mathbf{r}_i) + \sum_\nu V_{\nu\nu}(r_i)\varphi_\mu(\mathbf{r}_i) - \sum_\nu \delta_{s(\mu)s(\nu)}V_{\nu\mu}(r_i)\varphi_\nu(\mathbf{r}_i) = \epsilon_\mu\varphi_\mu(\mathbf{r}_i). \quad (10.39)$$

Ce sont comme des équations de Schrödinger couplées, mais il ne faut pas oublier que les  $\varphi_\mu$  sont aussi contenues dans les potentiels. Les équations ne sont plus linéaires !

### 10.3.3 Interprétation des équations HF

Le caractère variationnel est préservé si on calcule *in fine*  $E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . Mais il faut faire attention à ce que  $E[\Psi]$  n'est pas la somme des énergies individuelles  $\epsilon_\mu$ . Plus précisément,

$$\epsilon_\mu = I_\mu + \sum_\nu [J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}], \quad (10.40)$$

si bien que

$$\sum_\mu \epsilon_\mu = \sum_\mu \mu I_\mu + \sum_{\mu\nu} [J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}] = \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + 2 \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle, \quad (10.41)$$

avec le même facteur 2 que pour les atomes à deux électrons, si bien que

$$E[\Psi] = \sum_\mu \epsilon_\mu - \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle. \quad (10.42)$$

La conséquence reste que si un système devient un peu critique, par exemple en abaissant la charge  $Z$  du noyau central, on aura du mal à construire une approximation HF, les équations ne donnant pas d'état lié. C'est ce qui se passe pour  $H^-$ .

On peut néanmoins donner une interprétation physique de  $\epsilon_\mu$  comme une *approximation de l'énergie d'ionisation* de l'électron dans l'état  $\lambda$  (théorème de Koopman). Considérons en effet la différence entre  $E[\Psi]$  et l'énergie, notée  $E_{[\mu]}[\Psi]$  où cet électron a été enlevé, avant que des cascades radiatives ne ramène l'ion à  $(N - 1)$  électrons vers son état fondamental. On obtient,

$$E[\Psi] - E_{[\mu]}[\Psi] = I_\mu + \sum_\nu [J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}] = \epsilon_\mu. \quad (10.43)$$

L'approximation ici, outre HF, est que l'on suppose que le minimum de la configuration  $\{\alpha, \beta, \dots, \omega\} \setminus \{\mu\}$  (c'est la différence au sens de la théorie des ensembles) correspond aux mêmes fonctions d'onde que pour  $\{\alpha, \beta, \dots, \omega\}$ .

### 10.3.4 Résolution de HF

On procède comme pour deux électrons : on part de fonctions d'onde  $\varphi_\alpha^{(0)}$  empiriques, on construit les potentiels directs et d'échange à partir d'elles, et on calcule l'approximation suivant  $\varphi_\alpha^{(1)}$  à partir des équations HF. Et ainsi de suite ! C'est du moins ce que disent ceux qui n'ont jamais mis les mains dans le cambouis. En pratique, on procède à au moins deux types de lissage :

- introduction progressive de la répulsion, par un facteur  $r_{ij}^{-1} \rightarrow u r_{ij}^{-1}$ . On part de  $u = 0$  et arrive progressivement à  $u = 1$ .
- on calcule les potentiels directs et d'échange qui gouvernent les  $\varphi_\alpha^{(n)}$  non pas à partir de  $\varphi_\alpha^{(n-1)}$  mais d'une combinaison des  $\varphi_\alpha^{(n-1)}$ ,  $\varphi_\alpha^{(n-2)}$ , etc.

### 10.3.5 Autre propriétés

Pour des  $\varphi_\alpha$  donnés, HF n'est autre qu'un ensemble d'équations de Schrödinger couplées, dont les solutions, les  $\varphi_\alpha$  sont orthogonales. On peut donc admettre l'orthogonalité. en tout cas, dans la méthode de résolution par itérations, elle est assurée.

Le *théorème du viriel* peut être vérifié comme test de la convergence du calcul HF.

On peut d'inquiéter, à juste titre, de la composition des moments angulaires des électrons dans les états  $\alpha, \beta$ , etc. C'est effectivement une partie compliquée des calculs HF. Mais il y a des simplifications. Pour une couche fermée, la contribution aux potentiels HF (direct ou échange) est à symétrie sphérique. Encore une fois, comme c'est souvent le cas dans HF, c'est un serpent qui se mord la queue. Si on a une équation de Schrödinger avec un Laplacien qui est invariant par rotation, et un potentiel central (isotrope), les niveaux  $(n, \ell, m)$  où  $n$  est le nombre radial,  $\ell$  le moment orbital, et  $m \hbar$  la valeur propre de  $\ell_z \mathbf{1}$ , ont une énergie indépendante de  $m$  et une fonction d'onde  $\varphi(\mathbf{r}) = R(r) Y_\ell^m(\hat{r})$  dont la partie radiale est indépendante de  $m$ . Dans ces conditions, quand on calcule par exemple la contribution d'une couche fermée au terme direct, la sommation sur  $m$  fait apparaître

$$\sum_m |Y_\ell^m(\hat{r})|^2 = \frac{2\ell + 1}{4\pi}, \quad (10.44)$$

où toute dépendance angulaire est annulée. Pour le terme d'échange c'est un peu plus compliqué. Il agit sur  $\varphi_\alpha$  pour donner un terme  $\varphi_\beta$ . Seuls les termes où  $\ell(\alpha) = \ell(\beta)$  et  $m(\beta) = m(\alpha)$  contribueront, donc le couplage agit comme un scalaire.

### 10.3.6 Le problème du centre de masse

HF a été inventé en physique atomique. Le noyau est très lourd environ 4 000 fois plus que les électrons. Si on applique HF dans d'autres circonstances, il faut tenir compte du mouvement du centre de masse.

### 10.3.7 Exemples

Quelques résultats sont rassemblés dans la table 1.

TABLE 1 – Quelques résultats HF en physique atomique

Atome	$E_{\text{HF}}$	$E_{\text{exact}}$	hf :tab :tab1	$E_{\text{corr}}/E_{\text{exact}}$
He	-2.862	-2.904	-0.042	0.014
Be	-14.873	-14.667	-0.094	0.006
B <sup>+</sup>	-24.238	-24.349	-0.111	0.005
Ne	-128.55	-128.93	-0.38	0.003

La quantité

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (10.45)$$

est appelée *énergie de corrélation*, ce qui est un peu abusif, car il y a déjà des effets de corrélation dans le calcul HF. C'est en fait l'écart au résultat exact. On voit qu'il diminue quand la taille de l'atome augmente.

### 10.3.8 MCHF

La version la plus simple de HF est réductrice, et ne peut décrire parfaitement les états. On a vu que pour un atome héliumöide,  $f(r_1) f(r_2)$  ne peut reproduire la fonction  $F(r_1, r_2)$  la plus générale, même symétrique. Mais une somme de produit y arrivera, soit  $F(r_1) = \sum_i f_i(r_1) f_i(r_2)$ . Ce qu'on appellera  $(1s)^2 + (2s)^2 + \dots$  dans le langage de Hartree-Fock à configurations multiples, ou MCHF. Reste la dépendance en  $r_{12}$  équivalente à une dépendance en  $\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2$ . Elle sera obtenue en introduisant dans la fonction d'onde des composantes à moment orbital non nul couplées à  $\ell_1 + \ell_2 = 0$ . Voir l'exemple de la Fig. 19. Cela signifie que la fonction d'onde est cherchée sous la forme

$$\Psi = x_{1s} (1s)^2 + x_{2s} (2s)^2 + \dots + x_{2p} (2p)^2 + x_{3p} (3p)^2 + \dots + x_{3d} (3d)^2 + \dots \quad (10.46)$$

et que l'on résout les équations HF couplées correspondantes.

## 10.4 HF en physique nucléaire

C'est un problème autrement plus ardu. L'interaction est plus forte. La théorie que nous en connaissons (par exemple le potentiel dit "de Paris" dans les années 70 [38], les potentiels "chiraux" contemporains [39], etc.) est limitée à la partie de plus longue portée, et il faut ajuster empiriquement la partie de courte portée pour reproduire les données des expériences de diffusion nucléon–nucléon. Par ailleurs, il y a une forte suspicion que l'interaction est modifiée dans le milieu nucléaire. Par exemple, les pions échangés interagissent entre eux et avec les nucléons du milieu. De plus, l'interaction contient des forces à trois ou quatre corps, et si on se restreint à des forces à deux corps, celles-ci doivent être "gonflées" dans les noyaux pour simuler l'effet des termes à trois et quatre corps.

Dès lors, les physiciens nucléaires ont renoncé temporairement à utiliser l'interaction nucléon–nucléon "élémentaire" et adopté une interaction "effective". Le but est de relier les différents noyaux entre eux, et de disposer d'un outil permettant d'extrapoler vers des niveaux non encore mesurés de noyaux existants ou vers des isotopes à découvrir. L'activité a été très intense dans ce domaine, par de nombreux groupes, dont la collaboration Orsay–Saclay–MIT, dont les travaux restent la référence incontournable.

Personne ne le croira, mais c'est pourtant vrai : dans les années 70, l'université d'Orsay était mieux pourvue en moyens de calculs que la plupart des autres universités, et surtout, permettait aux gros utilisateurs de faire tourner eux-mêmes les ordinateurs pendant la nuit et les weekends. Le paradoxe, c'est des physiciens du MIT venaient à Orsay pour effectuer leurs calculs Hartree-Fock !

Un succès assez convaincant des calculs HF a été réalisé à l'aide d'interactions effectives très simples, qui étaient des termes de contact (ou potentiel  $\delta$ ) avec une dépendance en spin et isospin. C'est ce qu'on a appelé des forces de Skyrme. Voir par exemple [40].

La méthode HF a été utilisée plus récemment pour les atomes froids, qu'il s'agisse de fermions ou de bosons.

TABLE II. Convergence of the MCHF procedure for some  $1,3S$  states of He.<sup>a</sup>

$1s^2 \ 1S$		$1s2s \ 1S$		$1s2s \ 3S$	
$\gamma_i$	$E_{total}$	$\gamma_i$	$E_{total}$	$\gamma_i$	$E_{total}$
$1s^2$	-2.861680	$1s2s$	-2.169854	$1s2s$	-2.174251
$2s^2$	-2.877997	$1s^2$	-2.143474	$3s4s$	-2.174261
$3s^2$	-2.878871	$3s^2$	-2.144138	$2p3p$	-2.175166
$4s^2$	-2.878990	$4s^2$	-2.144188	$4p5p$	-2.175171
$2p^2$	-2.898554	$2p^2$	-2.145232	$3d4d$	-2.175218
$3p^2$	-2.900150	$3p^2$	-2.145645	$\vdots$	$\vdots$
$4p^2$	-2.900399	$4p^2$	-2.145736		-2.175229 <sup>[19]</sup>
$3d^2$	-2.902179	$3d^2$	-2.145773		
$4d^2$	-2.902523	$4d^2$	-2.145866		
$4f^2$	-2.902909	$4f^2$	-2.145873		
$5g^2$	-2.903037	$\vdots$	$\vdots$		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
	-2.903724 <sup>[20]</sup>		-2.145974 <sup>[19]</sup>		

FIGURE 19 – Exemples de calculs MCHF en physique atomique. Emprunté à la Ref. [37].

## 11 Conclusions

La découverte des états de Efimov a suscité une nouvelle vague de travaux. En particulier, beaucoup de progrès ont été accomplis récemment sur les systèmes à quatre corps et plus.

Au début des travaux sur l'effet Efimov, on a cherché des états à 4 corps au point d'apparition d'un état lié à trois corps. Le résultat est négatif. Mais on a trouvé plus tard des états à quatre corps proches des états de Efimov à trois corps, lorsque l'interaction a une longueur de diffusion à deux corps très grande. Plus précisément, il y a une paire d'états à quatre corps. Si  $a$  devient positif, ces états disparaissent au profit de deux dimères. Voir la Fig. 20, empruntée à la revue déjà citée de Ferlaino et Grimm.

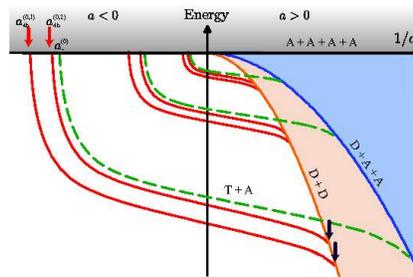


FIGURE 20 – États de Efimov à quatre corps.

Enfin, la physique à  $N$  corps exhibe des simplifications et des régularités quand  $N$  augmente. Le détail de l'interaction n'est plus détecté, mais des comportements collectifs se manifestent, avec beaucoup d'analogies entre des domaines différents.

## 12 Exercices

**Réduction du couplage ou réduction de la portée** On considère le potentiel  $-g \exp(-\mu r)/r$ . Montrer que l'énergie du fondamental (quand il existe), *a priori* fonction de  $\hbar$ ,  $m$  (la masse des constituants),  $g$  et  $\mu$ , ne dépend que d'un paramètre  $G$  et d'une échelle d'énergie  $\epsilon$ , autrement dit que l'hamiltonien peut s'écrire

$$H = \epsilon \left[ -\Delta_x - G \frac{\exp(-x)}{x} \right], \quad (12.1)$$

où  $G$  et  $x$  sont sans dimension. Donner l'expressions de  $G$ ,  $\epsilon$  et  $x$  en fonction des variables et paramètres  $r$ ,  $\hbar$ ,  $m$ ,  $g$  et  $\mu$  de l'hamiltonien initial.

Montrer qu'augmenter  $\mu$  revient à réduire  $g$  sur le diagramme de la figure 4 et donc à se rapprocher du seuil de couplage.

**Absence de dégénérescence** Pourquoi en mécanique quantique à une dimension, ou dans une onde partielle donnée à, par exemple, trois dimensions, ne peut-on avoir deux états avec la même énergie ?

**Force tenseur** Quel serait le pourcentage d'état D dans le deutéron si le potentiel tenseur était très fort et positif, au point de dominer le terme centrifuge dans les équations (2.3) ? Même question avec un terme tenseur très fort et négatif.

**Onde S à  $d$  dimensions** Écrire l'équation de Schrödinger radiale à  $d$  dimensions. Passer à l'équation réduite, sans dérivée première. L'interpréter comme une onde partielle à 3 dimensions avec un moment angulaire effectif  $\ell$  dont on donnera l'expression en fonction de  $d$ .

**Séparation du centre de masse** Soit

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (12.2)$$

Chercher la meilleure fonction d'onde  $\Psi \propto \exp(-\alpha r_{12})$  en variant  $\alpha$ . Est-il nécessaire de séparer au préalable le mouvement du centre de masse ?

**Lois d'échelle** Quelles seraient les lois d'échelle pour le spectre et les fonctions d'onde d'un système binaire de masse réduite  $m/2$  dans un potentiel  $\pm g r_{12}^n$  ? Retrouver les résultats connus pour  $n = -1$  et  $n = 2$ . Que pourrait-on dire pour un potentiel  $g/[1 + \exp[(r - R)/a]]$  ?

**Déphasage d'onde S avec cœur dur** Calculer le déphasage  $S$  à énergie  $E = \hbar^2/(2m)k^2$  pour un potentiel à cœur dur de rayon  $R$ . Quelle est la longueur de diffusion ?

**Fonction de phase** Montrer qu'au lieu de résoudre l'équation linéaire du second ordre (2.9) et d'identifier asymptotiquement  $u(r) \propto \sin(kr + \delta)$ , on peut introduire une *fonction de phase*  $d(r)$ , avec  $d(\infty) = \delta$ , et  $d(0) = 0$ , qui vérifie l'équation non linéaire du premier ordre

$$d'(r) = -\lambda V(r) \sin^2[kr + d(r)]/k, \quad (12.3)$$

Noter que le déphasage  $\delta(k) = \lim_{r \rightarrow \infty} d(r)$  a le bon comportement vis-à-vis du théorème de Levinson, avec  $\delta(\infty) = 0$  et  $\delta(0) = n\pi$ .

Définir une fonction  $\alpha(r)$  qui tend vers la longueur de diffusion  $a$  quand  $r \rightarrow \infty$  et donner l'équation satisfaite par  $\alpha(r)$ .

**Résonance de Feshbach** Écrire l'ensemble des équations et des manipulations à effectuer pour obtenir le graphe de la Fig. 15.

**Potentiel séparable à deux dimensions** Dans le cas de deux dimensions d'espace, écrire la condition donnant l'énergie pour un potentiel séparable. Montrer qu'un état lié existe même pour un couplage infinitésimal.

**Somme de deux potentiels séparables** Discuter du spectre et des fonctions d'onde pour  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\lambda f_1(r) f_1(r') - \mu f_2(r) f_2(r')$ .

**Stabilité et calcul perturbatif** Pourquoi, suite à l'équation (9.4), peut-on dire qu'un calcul perturbatif limité au premier ordre *démontre* la liaison si  $E_1 < E_{\text{th}}$ .

**Séparation du centre de masse** On calcule l'énergie du fondamental de

$$H = \frac{\mathbf{p}_1}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{2m_2} - g \exp(-a r_{12}).$$

au moyen de la fonction d'onde d'essai

$$\psi = \exp(-\alpha r_{12}^2/2)$$

en faisant varier  $\alpha$ . Peut-on dire qu'il faut d'abord retrancher le terme de centre de masse dans  $H$  ? Quel est le sens de l'approximation ? Comment généraliser pour les états excités ou pour des systèmes plus complexes ?

**Encadrement du quarkonium** Trouver une borne supérieure et une borne inférieure à l'énergie du niveau fondamental du quarkonium : un quark et un antiquark de même masse  $m$  interagissent au moyen du potentiel  $V(r) = -a/r + br$ , avec  $a > 0$  et  $b > 0$ . On rappelle que les états  $S$  dans un potentiel purement linéaire se déduisent de l'équation d'Airy  $y''(x) - xy(x) = 0$ . La solution qui s'annule quand  $x \rightarrow +\infty$  a des oscillations pour  $x < 0$  et le premier zéro est à  $x_0 = -2.33811\dots$

**Approximation variationnelle pour le fondamental dans un potentiel purement linéaire** Cet exercice reprend certains points des deux précédents. On considère l'hamiltonien  $H = \mathbf{p}_1^2/(2m_1) + \mathbf{p}_2^2/(2m_2) + \lambda r_{12}$ , et on cherche une approximation du fondamental avec la fonction d'onde d'essai  $\psi = \exp(-\alpha r_{12}^2/2)$  dont le paramètre  $\alpha$  est optimisé.

1. Calculer la valeur moyenne  $\langle V \rangle$  de l'énergie potentielle en utilisant  $\int_0^\infty r^3 \exp(-r^2) dr / \int_0^\infty r^2 \exp(-r^2) dr = 2/\sqrt{\pi}$ .
2. Calculer la valeur moyenne  $\langle T \rangle$  de l'énergie cinétique.
3. Est-il nécessaire de séparer le mouvement du centre de masse ?
4. Montrer qu'au minimum, l'énergie variationnelle possède la bonne dépendance  $\propto \mu^{-1/3} \lambda^{2/3}$  vis-à-vis de la masse réduite et du couplage.
5. Montrer qu'au minimum, l'énergie variationnelle possède la bonne proportion  $\langle V \rangle = 2 \langle T \rangle$  entre les deux formes d'énergies, c'est-à-dire satisfait le théorème du viriel.

**Formule de Schwinger** Soit  $-u''(r) + V(r)u(r) = Eu(r)$  l'équation radiale pour un état lié d'onde  $S$ . On s'intéresse à la fonction d'onde à l'origine. Montrer que  $|\psi(0)|^2 \propto |u'(0)|^2$  et que  $u'(0)^2 = \int_0^\infty \infty u(r)^2 V'(r) dr$ . Application : quelle est la dépendance en  $n$  de  $|\psi_n(0)|^2$  pour un potentiel linéaire et pour un potentiel coulombien.

**Défaut quantique** Sachant que  $|\psi_n(0)|^2 \propto n^{-3}$  pour les états  $ns$  dans un potentiel coulombien, montrer qu'on peut résumer la correction d'énergie due à un terme de courte portée par  $-1/n^2 \rightarrow -1/(n + \delta)^2$  où  $\delta$  est approximativement indépendant de  $n$  est appelé le défaut quantique.

**Stabilité de  $(M^+, m_1^-, m_2^-)$**  Le système  $(M^+, m_1^-, m_2^-)$ , en interaction purement coulombienne, n'est pas toujours stable vis-à-vis de la dissociation en  $[M^+, \max(m_1^-, m_2^-)] + \min(m_1^-, m_2^-)$ , mais la stabilité est garantie pour  $m_1 = m_2$ . Peut-on trouver un argument physique pour expliquer cette propriété ?

## A Défaut quantique

Nous donnons ici la justification détaillée de la notion de défaut quantique. Pour un système à deux corps avec une interaction coulombienne modifiée par un terme de courte portée, soit, après changement d'unité de longueur et d'unité d'énergie,

$$H = -\Delta - \frac{1}{r} + V(r), \quad (\text{A.1})$$

dont l'énergie non perturbée pour les états  $nS$  est  $E_n^{(0)} = -1/(4n^2)$ , on constate que les énergies  $nS$  de  $H$  sont bien reproduites par une formule du type

$$E_{ns} = -\frac{1}{4(n + \delta)^2}, \quad (\text{A.2})$$

où  $\delta$ , appelé *défaut quantique* est pratiquement **indépendant** de  $n$ , surtout pour  $n$  grand. Les exemples sont nombreux :

- atomes alcalins, à courte distance l'électron périphérique ressent une attraction plus forte, car il pénètre sous les électrons des couches internes,
- atomes muoniques. Un muon  $\mu^-$  est liée par un noyau de charge  $Z$ . QUand il est à l'intérieur du noyau, il ne voit qu'une fraction de la charge qui l'attire.

- autres atomes exotiques, où l'électron est remplacé par un hadron chargé négativement, qui ressent une interaction forte à courte distance.

Le cas des atomes exotiques est un peu plus délicat, car l'interaction est tellement violente à courte distance que la théorie des perturbations ne s'applique pas, mais il reste vrai que la correction d'énergie se comporte comme  $n^{-3}$ .

La propriété intéressante de (A.2) est que

$$E_{ns} - E_{ns}^{(0)} = \frac{1}{2} \frac{\delta}{n^3} + \dots \quad (\text{A.3})$$

Or si on applique la théorie des perturbations, en partant des fonctions radiales réduites non perturbées,

$$E_{ns} - E_{ns}^{(0)} \simeq \int_0^\infty u_{ns}^2 V(r) dr, \quad (\text{A.4})$$

et pour une correction de courte portée, seul le comportement à l'origine de  $u_{ns}$  va compter, soit  $u_{ns}(r) = u'_{ns}(0)r + \dots$ , donnant

$$E_{ns} - E_{ns}^{(0)} \simeq u'_{ns}(0)^2 \int_0^\infty r^2 V(r) dr = 4\pi \phi_{ns}(0)^2 \int_0^\infty r^2 V(r) dr, \quad (\text{A.5})$$

où la dernière égalité résulte de la relation  $\phi = u(r)/(r\sqrt{4\pi})$  entre fonction d'onde et fonction d'onde radiale réduite.

Il reste donc à démontrer que

$$\phi_{ns}(0)^2 = \frac{1}{4\pi} u'_{ns}(0)^2 \propto \frac{1}{n^3}. \quad (\text{A.6})$$

On le constate si on examine la suite des fonctions d'onde

$$u_{ns} = \left\{ \frac{r}{\sqrt{2}} \exp(-r/2), \frac{r}{8} \exp(-r/4) \left(2 - \frac{r}{2}\right), \frac{r(r^2 - 18r + 54)}{162\sqrt{6}} \exp(-r/6), \dots \right\}, \quad (\text{A.7})$$

Si on considère que l'essentiel de la fonction d'onde se situe dans la queue exponentielle, soit  $u_{ns} \simeq N_n r \exp[-r/(2n)]$ , alors la normalisation impose  $N_n = 2^{-1/2} n^{-3/2}$  ce qui donne le résultat demandé.

On peut faire un calcul plus rigoureux. Pour une équation de Schrödinger radiale  $-u''(r) + v(r)u(r) = E u(r)$ , en multipliant par  $u'(r)$ , et en intégrant de 0 à  $+\infty$ , avec une intégration par partie, on arrive à la formule dite de Schwinger

$$u'(0)^2 = \int_0^\infty u(r)^2 v'(r) dr, \quad (\text{A.8})$$

qui est utile pour les calculs numériques : une fonction d'onde calculée numériquement peut être défailante en un point, mais est souvent meilleure pour calculer des valeurs moyennes. Dans le cas coulombien, on voit que

$$u'_{ns}(0)^2 = \int_0^\infty u(r)^2 r^{-2} dr = \langle r^{-2} \rangle_{ns}, \quad (\text{A.9})$$

Reste à calculer ce  $\langle r^{-2} \rangle_{ns}$ . Si on perturbe un potentiel coulombien par  $\epsilon/r^2$ , ce sera la correction au premier ordre, le coefficient de  $\epsilon$ . Mais on connaît le résultat exact pour une addition  $\epsilon(\epsilon + 1)/r^2 \simeq \epsilon/r^2$ , qui est

$$\mathcal{E}_{ns} = -\frac{1}{4(n + \epsilon)^2} \simeq -\frac{1}{4n^2} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon}{n^3} + \dots \quad (\text{A.10})$$

donc en comparant

$$\langle r^{-2} \rangle_{ns} = \frac{1}{2n^3}. \quad (\text{A.11})$$

qui est le résultat recherché.

Il faut noter que le comportement (A.3) s'étend au delà de la théorie des perturbations, pour toute modification de courte portée d'un potentiel coulombien, soit

$$H = -\Delta - \frac{1}{r} + V(r) = H_0 + V(r), \quad (\text{A.12})$$

où  $V(r)$  est de courte portée, qui peut être très intense. Par exemple, si on applique un coeur dur de rayon  $R$  beaucoup plus petit que le rayon de Bohr, on ne change que très peu l'énergie en changeant la condition limite  $u(0) = 0$  en  $u(R) = 0$ , mais la théorie des perturbations est inapplicable, qui donnerait une correction infinie au premier ordre. On démontre que (A.3) est valable, mais  $\delta$  est donnée par la longueur de diffusion  $a$  dans le potentiel  $V(r)$ .

Ce résultat a été obtenu historiquement pour les atomes hadroniques. Un hadron chargé négativement (pion, kaon, antiproton) remplace un électron. À grande distance, il subit un potentiel coulombien. À très courte distance, c'est l'interaction forte avec le noyau qui prend le dessus. Mais le scénario est beaucoup plus général d'une potentiel de longue portée,  $V_{LR}$  auquel est ajouté un potentiel de courte portée  $V_{SR}$ . Les énergies  $E_n^{(0)}$  des états  $s$  de  $V_{LR}$  sont modifiées en première approximation de  $\delta E_n^{(0)} = |u_n'(0)|^2 a$ , où  $a$  est la longueur d'onde dans  $V_{SR}$  et  $a$  le carré de la fonction d'onde à l'origine (fois  $4\pi$ ) dans  $V_{LR}$  seul, une remarquable factorisation des rôles.

## Références

- [1] F. Ferlino, A. Zenesini, M. Berninger, B. Huang, H. Nägerl, and R. Grimm. Efimov resonances in ultracold quantum gases. *Few-Body Systems*, 51 :113–133, 2011. 10.1007/s00601-011-0260-7.
- [2] R. K. Bhaduri, A. Chatterjee, and B. P. van Zyl. An elementary exposition of the Efimov effect. *American Journal of Physics*, 79 :274–281, March 2011.
- [3] E. Braaten and H.-W. Hammer. Universality in few-body systems with large scattering length. *Phys. Rep.*, 428 :259–390, June 2006.
- [4] F. Ferlino and R. Grimm. Forty years of Efimov physics : How a bizarre prediction turned into a hot topic. *Physcs Online Journal*, 3 :9–+, January 2010.
- [5] L. H. Thomas. The interaction between a neutron and a proton and the structure of  $h^3$ . *Phys. Rev.*, 47(12) :903–909, Jun 1935.
- [6] C. M. G. Lattes, G. P. S. Occhialini, and C. F. Powell. Observations on the Tracks of Slow Mesons in Photographic Emulsions. *Nature*, 160 :453–456, October 1947.
- [7] William Rarita and Julian Schwinger. On the neutron-proton interaction. *Phys. Rev.*, 59(5) :436–452, Mar 1941.
- [8] Sergio De Benedetti. *Nuclear interactions*. Wiley, New York, NY, 1964.
- [9] K. Yang and M. de Llano. Simple variational proof that any two-dimensional potential well supports at least one bound state. *American Journal of Physics*, 57(1) :85–86, 1989.
- [10] Harald Grosse and André Jean Martin. *Particle Physics and the Schrödinger Equation; new ed.* Cambridge monographs on particle physics, nuclear physics, and cosmology. Cambridge Univ., Cambridge, 2005.
- [11] M. Klaus and B. Simon. Coupling constant thresholds in nonrelativistic quantum mechanics. I. Short-range two-body case. *Annals of Physics*, 130 :251–281, December 1980.
- [12] M. Klaus and B. Simon. Coupling constant thresholds in nonrelativistic quantum mechanics : II. Two cluster thresholds in  $N$ -body systems. *Communications in Mathematical Physics*, 78 :153–168, December 1980.
- [13] John M. Blatt and J. David Jackson. On the interpretation of neutron-proton scattering data by the schwinger variational method. *Phys. Rev.*, 76(1) :18–37, Jul 1949.
- [14] John M Blatt and Victor Frederick Weisskopf. *Theoretical nuclear physics*. Springer, New York, NY, 1979.

- [15] Charles Jean Joachain. *Quantum collision theory*. North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [16] R.G. Newton. *Scattering theory of waves and particles*. Dover books on physics. Dover Publications, 2002.
- [17] P G Averbuch. Zero energy divergence of scattering cross sections in two dimensions. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 19(12) :2325–2335, 1986.
- [18] N. N. Khuri, Andre Martin, J.-M. Richard, and Tai Tsun Wu. Low-energy potential scattering in two and three dimensions. *Journal of Mathematical Physics*, 50(7) :072105, 2009.
- [19] Irene A Stegun and Milton Abramowitz. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. Dover books on intermediate advanced mathematics. US. Nat. Bureau Stand., New York, NY, 1964.
- [20] William H. Nichols. Separable nonlocal potentials in quantum mechanics. *American Journal of Physics*, 33(6) :474–480, 1965.
- [21] W. van Dijk. Model analysis of the relationship between  ${}^3S_1$  scattering length and the root-mean-square radius of the deuteron. *Phys. Rev. C*, 40 :1437–1447, Sep 1989.
- [22] Y. Yamaguchi. Two-Nucleon Problem When the Potential Is Nonlocal but Separable. I. *Physical Review*, 95 :1628–1634, September 1954.
- [23] Amaury Mouchet. Bounding the ground-state energy of a many-body system with the differential method. *Nucl. Phys.*, A765 :319–341, 2006.
- [24] Jean-Marc Richard and Sonia Fleck. Limits on the domain of coupling constants for binding  $n$ -body systems with no bound subsystems. *Phys. Rev. Lett.*, 73(11) :1464–1467, Sep 1994.
- [25] Jerome Goy, Jean Marc Richard, and Sonia Fleck. Weakly bound three-body systems with no bound subsystems. *Phys. Rev.*, A52 :3511–3520, 1995.
- [26] Steven Moszkowski et al. Borromean Binding of Three or Four Bosons. *Phys. Rev.*, A62 :032504, 2000.
- [27] Y. Suzuki and K. Varga, *Stochastic Variational Approach to Quantum-Mechanical Few-Body Problems*, Lecture Notes in Physics (Springer-Verlag, Berlin, in press).
- [28] E. Hiyama, Y. Kino, and M. Kamimura. Gaussian expansion method for few-body systems. *Progress in Particle and Nuclear Physics*, 51 :223–307, 2003.
- [29] Yu. A. Simonov. The Three body problem. a complete system of angular functions. *Sov. J. Nucl. Phys.*, 3 :461–466, 1966.
- [30] Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld. *Atombau und Spektrallinien ; 2. Aufl.* Vieweg, Braunschweig, 1953.
- [31] P J E Peebles. *Quantum mechanics*. Princeton Univ. Press, Laurenceville, 1992.
- [32] Robert Nyden Hill. Proof that the  $H^-$  ion has only one bound state. Details and extension to finite nuclear mass. *Journal of Mathematical Physics*, 18(12) :2316–2330, 1977.
- [33] P. Ring and P. Schuck. *The Nuclear Many-Body Problem*. Texts and Monographs in Physics Series. Springer, 2005.
- [34] H. A. Bethe and E. E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, New York : Academic Press, 1957, 1957.
- [35] B H Bransden and C J Joachain. *Quantum mechanics ; 2nd ed.* Prentice-Hall, Harlow, 2000.
- [36] A. Messiah. *Mécanique quantique*. Number vol. 1 in Mécanique quantique. Dunod, 1959.
- [37] Charlotte Froese Fischer. A multiconfiguration hartree-fock approach to atomic structure calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 8(S8) :5–15, 1974.
- [38] M. Lacombe, B. Loiseau, J.M. Richard, R. Vinh Mau, J. Cote, et al. Parametrization of the Paris  $n n$  Potential. *Phys.Rev.*, C21 :861–873, 1980.
- [39] R. Machleidt and D.R. Entem. Chiral effective field theory and nuclear forces. *Phys.Rept.*, 503 :1–75, 2011.
- [40] D. Vautherin and D.M. Brink. Hartree-Fock calculations with Skyrme’s interaction. 1. Spherical nuclei. *Phys.Rev.*, C5 :626–647, 1972.