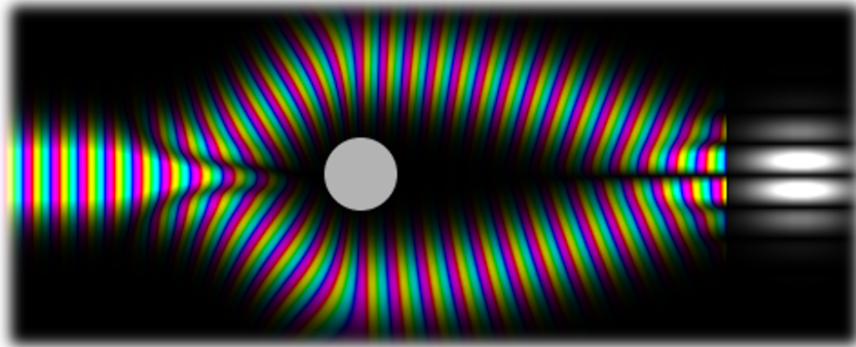




Physique Quantique Avancée

PHY41030

Manuel Joffre

Département de Physique de l'Ecole Polytechnique
et

Laboratoire d'Optique et Biosciences
Ecole Polytechnique, CNRS, INSERM
Palaiseau

Juillet 2025

Quelques valeurs numériques

Grandeur physique	Symbole	Valeur
Constante de Planck	h	6.626×10^{-34} J·s
Constante de Planck réduite	$\hbar$	1.055×10^{-34} J·s
Vitesse de la lumière	c	2.998×10^8 m/s
Constante de Boltzmann	k_B	1.381×10^{-23} J/K
Charge élémentaire	q	1.602×10^{-19} C
Masse de l'électron	m_e	9.11×10^{-31} kg
Masse du proton	m_p	1.673×10^{-27} kg
Masse du neutron	m_n	1.675×10^{-27} kg
Rapport gyromagnétique de l'électron	γ_e	$-2.0023 \frac{ q }{2m_e} \quad \frac{\gamma_e}{2\pi} \approx -28.0$ GHz/T
Rapport gyromagnétique du proton	γ_p	$5.59 \frac{ q }{2m_p} \quad \frac{\gamma_p}{2\pi} \approx 42.6$ MHz/T
Rapport gyromagnétique du neutron	γ_n	$-3.83 \frac{ q }{2m_n} \quad \frac{\gamma_n}{2\pi} \approx -29.1$ MHz/T
Constante de structure fine	$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$	1/137
Energie d'ionisation de l'hydrogène	E_I	13.6 eV
Rayon de Bohr	a_1	0.053 nm

Table des matières

Avant-Propos	9
1 Principes fondamentaux	11
1.1 Etat quantique d'un système	11
1.1.1 Espace des états	11
1.1.2 Espace des états pour une particule ponctuelle sans spin à une dimension . .	12
1.1.3 Distribution de Dirac	13
1.1.4 Produit tensoriel	16
1.2 Mesure	16
1.3 Evolution temporelle	19
1.4 Commutation des observables	20
1.4.1 Deux observables qui commutent	21
1.4.2 Ensemble Complet d'Observables qui Commutent	22
1.4.3 Deux observables qui ne commutent pas	22
1.4.4 Théorème d'Ehrenfest généralisé	23
1.5 La première révolution quantique	24
2 Symétries et physique quantique	27
2.1 Opérateur d'évolution	27
2.1.1 Définition	27
2.1.2 Linéarité	27
2.1.3 Composition	28
2.1.4 Évolution temporelle	28
2.1.5 Unitarité de l'opérateur d'évolution	29
2.1.6 Cas d'un système isolé	29
2.2 Invariance et commutation	30
2.2.1 Groupe de symétrie	30
2.2.2 Effet d'une isométrie dans l'espace de Hilbert	31
2.2.3 Relation de commutation entre $\hat{R}$ et $\hat{H}$	32
2.2.4 Générateur infinitésimal	33
2.3 Parité	34
2.3.1 Systèmes invariants par parité	34
2.3.2 Opérateur parité	34

2.3.3	Diagonalisation de l'opérateur parité	35
2.3.4	Conséquence de l'invariance par parité	35
2.4	Translations	36
2.4.1	Systèmes invariants par translation	36
2.4.2	Translation dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$	36
2.4.3	Translation dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$	37
2.4.4	Une nouvelle définition de l'observable impulsion	38
2.4.5	Diagonalisation de l'opérateur translation dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$	39
2.4.6	Conséquence de l'invariance par translation	40
2.5	Théorème de Bloch	41
2.5.1	Théorème de Bloch à une dimension	41
2.5.2	Recherche des fonctions propres	43
2.5.3	Bandes d'énergie	44
2.5.4	Réseau périodique à trois dimensions	46
3	Méthodes d'approximation	49
3.1	Méthode des perturbations	49
3.1.1	Principe	49
3.1.2	Cas d'un niveau non dégénéré	50
3.1.3	Cas d'un niveau dégénéré	53
3.1.4	Domaine de validité	55
3.1.5	Cas quasi-dégénéré	55
3.2	Méthode variationnelle	56
3.2.1	Majoration de l'énergie du niveau fondamental	56
3.2.2	La méthode variationnelle	57
3.2.3	Exemple	58
3.2.4	Méthode variationnelle linéaire	59
4	Le moment cinétique	61
4.1	Rotations et moment cinétique	61
4.1.1	Définition du moment cinétique	61
4.1.2	Relations de commutation entre les observables $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ et $\hat{J}_z$	62
4.1.3	L'observable $\hat{J}^2$	62
4.1.4	Cas d'un système invariant par rotation	63
4.2	Théorie générale du moment cinétique	63
4.2.1	Introduction des paramètres j et m	63
4.2.2	Les opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$	64
4.2.3	Action des opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$	64
4.2.4	Valeurs autorisées pour j et m	65
4.2.5	Base standard des observables $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$	66
4.3	Cas d'une particule de spin $1/2$	66
4.4	Moment cinétique orbital	68

4.4.1	Définition du moment cinétique orbital	68
4.4.2	Expression des opérateurs différentiels en coordonnées sphériques	68
4.4.3	Recherche des fonctions propres communes de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$	70
4.4.4	Propriétés des harmoniques sphériques	72
4.5	Rotation d'une molécule diatomique	76
4.5.1	Modèle du rotateur rigide	76
4.5.2	Traitement classique	77
4.5.3	Traitement quantique	78
5	L'atome d'hydrogène	81
5.1	Le modèle de Bohr	81
5.2	Mouvement dans un potentiel central	83
5.3	Cas du potentiel coulombien	86
5.4	Représentation des orbitales atomiques	88
5.5	Evolution temporelle	90
6	Particule chargée dans un champ magnétique	91
6.1	Le potentiel vecteur	92
6.1.1	Potentiels	92
6.1.2	Choix de jauge	93
6.1.3	Jauge de Landau et jauge symétrique	93
6.2	Hamiltonien en présence d'un champ magnétique	95
6.2.1	Impulsion et quantité de mouvement	95
6.2.2	Force de Lorentz	97
6.2.3	Moment magnétique orbital	98
6.3	Invariance de jauge	99
6.4	L'effet Aharonov-Bohm	101
6.4.1	Principe de l'expérience	101
6.4.2	Interprétation	102
7	De l'addition de deux spins 1/2 aux horloges atomiques	105
7.1	Addition de deux spins 1/2	106
7.2	Addition de deux moments cinétiques quelconques	109
7.3	Interaction spin-orbite	110
7.4	Structure hyperfine de l'hydrogène	112
7.5	Horloges atomiques	115
8	Particules indiscernables	117
8.1	Echange de deux particules	118
8.1.1	Opérateur d'échange	118
8.1.2	Opérateurs de symétrisation et d'antisymétrisation	119
8.1.3	Invariance de l'hamiltonien	120
8.2	Postulat de symétrisation	120

8.2.1	Enoncé du postulat	120
8.2.2	Cas des particules composites	121
8.3	Cas de 2 particules indépendantes	123
8.3.1	Hamiltonien d'un système de deux particules indépendantes	123
8.3.2	Système de deux bosons	123
8.3.3	Système de deux fermions	124
8.4	Cas de N particules indépendantes	126
8.4.1	Hamiltonien d'un système de N particules indépendantes	126
8.4.2	Système de N bosons	127
8.4.3	Système de N fermions	128
8.4.4	Structure électronique d'un solide cristallin	130
8.5	Structure électronique des atomes	132
9	Etats non stationnaires	135
9.1	Résolution directe de l'équation de Schrödinger	135
9.2	Méthode des perturbations dépendant du temps	136
9.3	Résultat au premier ordre	137
9.4	Cas d'une perturbation constante	138
9.5	Cas d'une perturbation sinusoïdale	141
9.6	Transition d'un état discret vers un continuum	143
9.6.1	Notion de densité d'états	143
9.6.2	Règle d'or de Fermi	144
9.6.3	Emission spontanée	146
10	La seconde révolution quantique	149
10.1	Circuits quantiques supraconducteurs	150
10.2	Photons individuels	151
10.3	Simulateurs quantiques	152
A	Rappels mathématiques	155
A.1	Fonction d'opérateur	155
A.2	Exponentielle d'opérateur	156
A.3	Equation différentielle linéaire du 1 ^{er} ordre à coefficients constants	156
A.4	Intégrales de fonctions exponentielles	157
A.5	Intégrales de fonctions gaussiennes	157
A.6	Intégrales de fonctions lorentziennes	159
A.7	Intégrale de la fonction sinus cardinal	159
B	Quelques démonstrations techniques	161
B.1	Unitarité de l'opérateur d'évolution	161
B.2	Développement en série entière de l'opérateur d'évolution	161
B.3	Unitarité de l'opérateur représentant l'effet d'une isométrie	162
B.4	Vitesse d'un électron dans un cristal	163

B.5	Méthode variationnelle linéaire	165
B.5.1	Minimisation dans un sous-espace vectoriel	165
B.5.2	Majoration des valeurs propres exactes	166
B.6	Relations de commutation entre les composantes de $\hat{\mathbf{J}}$	167
B.7	Dimension des espaces propres communs de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$	168
B.8	Opérateurs différentiels associés au moment cinétique orbital	169
B.9	Le problème à deux corps	171
B.10	Détermination des fonctions radiales de l'atome d'hydrogène	173
B.11	Théorème de Helmholtz-Hodge	176
B.12	Calcul de l'hamiltonien de structure hyperfine	178
B.13	Construction de la base couplée dans le cas général	179
C	Exercices	183
C.1	Base continue	183
C.2	Calcul de quelques commutateurs	183
C.3	Théorème du Viriel	183
C.4	Théorème d'Ehrenfest	184
C.5	Propagation d'un paquet d'ondes libre	184
C.6	Inégalité de Heisenberg généralisée	184
C.7	Théorème de non clonage	185
C.8	Méthode numérique de calcul des bandes d'énergie	185
C.9	Déplacement du niveau fondamental	186
C.10	Méthode variationnelle appliquée à l'oscillateur harmonique	186
C.11	Méthode variationnelle appliquée à l'atome d'hydrogène	187
C.12	Moment cinétique orbital	188
C.13	Construction des premières harmoniques sphériques	188
C.14	Parité des harmoniques sphériques	189
C.15	Atomes hydrogénoïdes	190
C.16	Reconnaître une orbitale atomique	190
C.17	Invariance de jauge	190
C.18	Niveaux de Landau	190
C.19	Evolution d'un système à deux niveaux	191
C.20	Désexcitation d'un état couplé à un continuum	191
D	Correction des exercices	193
D.1	Base continue	193
D.2	Calcul de quelques commutateurs	193
D.3	Théorème du Viriel	194
D.4	Théorème d'Ehrenfest	195
D.5	Propagation d'un paquet d'ondes libre	196
D.6	Inégalité de Heisenberg généralisée	198
D.7	Théorème de non clonage	199

D.8	Méthode numérique de calcul des bandes d'énergie	199
D.9	Déplacement du niveau fondamental	200
D.10	Méthode variationnelle appliquée à l'oscillateur harmonique	201
D.11	Méthode variationnelle appliquée à l'atome d'hydrogène	202
D.12	Moment cinétique orbital	203
D.13	Construction des premières harmoniques sphériques	204
D.14	Parité des harmoniques sphériques	206
D.15	Atomes hydrogénoïdes	207
D.16	Reconnaître une orbitale atomique	207
D.17	Invariance de jauge	208
D.18	Niveaux de Landau	208
D.19	Evolution d'un système à deux niveaux	210
D.20	Désexcitation d'un état couplé à un continuum	211

Avant-Propos

L'objectif de l'enseignement de physique quantique avancée, dispensé en deuxième année du cycle ingénieur de l'Ecole Polytechnique, est de poursuivre l'apprentissage de la mécanique quantique entamé en première année. En nous appuyant sur les principes fondamentaux déjà acquis, nous pourrions découvrir de nouvelles méthodes exploitant au mieux les symétries du problème étudié ou mettant en œuvre les approximations appropriées. A l'aide d'un nouveau postulat permettant de traiter le cas des particules indiscernables, il deviendra alors possible d'aborder des systèmes plus complexes comme les atomes, les molécules et les solides. Quelques technologies quantiques menant à la seconde révolution quantique seront enfin évoquées. Les élèves souhaitant approfondir cet enseignement pourront consulter les excellents ouvrages de Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard [1], Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Lalœ [2] et Michel Le Bellac [3].

Je remercie chaleureusement Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard et Philippe Grangier dont l'enseignement à l'Ecole Polytechnique et les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués ont largement inspiré ce document. Ce dernier est aussi le fruit d'un travail collectif résultant de nombreuses années d'enseignement et d'optimisations successives, auxquelles ont notamment participé tous les professeurs de petites classes. Je tiens à citer ici toutes celles et tous ceux avec qui j'ai eu le privilège de collaborer depuis que j'ai succédé à Jean Dalibard en 2011, à savoir Adel Bilal, Giulio Biroli, Jacqueline Bloch, Guillaume Bossard, Landry Bretheau, Fabian Cadiz, Frédéric Chevy, Maxime Dahan, Emilian Dudas, Jérôme Faure, Riad Haidar, Karyn Le Hur, Danijela Marković, Mathis Plapp, Luca Perfetti, Jean-Damien Pillet, Marco Schiro, Laurent Sanchez-Palencia, Marie-Claire Schanne-Klein, Pascale Senellart, Massimo Vergassola et Jean-Eric Wegrowe. Leurs nombreuses remarques sur les cours magistraux ainsi que leurs suggestions d'exercices ont grandement contribué à la production de ce texte. Je remercie de plus Jean-Damien Pillet, Pascale Senellart et Marie-Claire Schanne-Klein pour leur lecture attentive de la toute première version de ce document et pour leurs remarques nombreuses et fort pertinentes en vue de son amélioration.

Je n'oublie pas les élèves, et notamment les kessiers chargés de l'enseignement, dont les nombreuses propositions ont largement contribué à l'évolution du cours. Il reste bien entendu beaucoup à faire, aussi toute nouvelle remarque ou suggestion de la part des élèves sera vivement appréciée. Je remercie en particulier Louis Hennecart, X2017, Jacques Ding et Aurélien Legoupil, X2019, et Maxime Puech, X2023, qui m'ont signalé quelques erreurs figurant dans des versions antérieures de ce document.

Chapitre 1

Principes fondamentaux

Ce premier chapitre constitue un rappel succinct des principes fondamentaux de la physique quantique tels qu'ils ont été introduits au chapitre 5 du cours de mécanique quantique (PHY3X061). Il sera utile de relire au préalable ce dernier chapitre, de même que le chapitre 8 du cours PHY3X061 introduisant les notions de produit tensoriel et d'intrication. Quelques notions nouvelles sont toutefois introduites ici, notamment l'utilisation des distributions de Dirac pour décrire les bases continues (1.1.3), ainsi que les conséquences de la commutation – ou non-commutation – entre deux observables. On évoquera enfin la première révolution quantique, la seconde révolution quantique faisant quant à elle l'objet du chapitre 10.

1.1 Etat quantique d'un système

1.1.1 Espace des états

Rappelons tout d'abord le premier principe de la physique quantique :

Principe 1 : Espace des états

À chaque système physique est associé un espace de Hilbert approprié $\mathcal{E}_H$, l'état physique du système étant défini par un vecteur normé – appelé ket et noté $|\psi\rangle$ – appartenant à cet espace.

Nous nous limiterons dans ce cours au cas d'un espace de Hilbert *séparable*, ce qui signifie qu'il admet au moins un ensemble dénombrable (éventuellement infini) de kets $|\psi_n\rangle$ (avec $n \in \mathbb{N}$) constituant une base orthonormée de l'espace. A l'aide d'une telle base, que l'on appellera base hilbertienne, tout état $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$ pourra donc s'écrire selon l'expression

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

où les c_n sont des coefficients complexes. La base $\{|\psi_n\rangle\}$ étant orthonormée, chaque coefficient c_n peut être déterminé comme le produit scalaire hermitien de $|\psi\rangle$ avec le vecteur de base correspondant, soit $c_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$. En outre, le produit scalaire hermitien entre le ket $|\psi\rangle$ et le ket

$|\psi'\rangle = \sum_n c'_n |\psi_n\rangle$ s'écrit

$$\langle\psi|\psi'\rangle = (c_0^* \ c_1^* \ \cdots) \begin{pmatrix} c'_0 \\ c'_1 \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_n c_n^* c'_n. \quad (1.2)$$

La notation de Dirac employée ci-dessus consiste à introduire le bra $\langle\psi|$, conjugué hermitien du ket $|\psi\rangle$, et que l'on peut interpréter comme le vecteur ligne $(c_0^* \ c_1^* \ \cdots)$. Cette notation permet de faire un usage très naturel de l'associativité du produit de matrices (carrées ou non). Par exemple, l'éq. 1.1 peut encore s'écrire

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi_n|\psi\rangle |\psi_n\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n|\psi\rangle = \left(\sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| \right) |\psi\rangle \quad (1.3)$$

ce qui permet d'écrire l'opérateur identité sous la forme ci-dessous, appelée relation de fermeture

$$\hat{I} = \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n|, \quad (1.4)$$

où l'opérateur $|\psi_n\rangle \langle\psi_n|$ est le projecteur sur l'état $|\psi_n\rangle$.

1.1.2 Espace des états pour une particule ponctuelle sans spin à une dimension

L'espace de Hilbert approprié pour décrire le mouvement à une dimension d'une particule ponctuelle sans spin est l'espace noté $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ des fonctions de $\mathbb{R}$ vers $\mathbb{C}$ dont le carré est sommable. Cet espace est naturellement de dimension infinie. Le ket $|\psi\rangle$ correspond alors à une fonction d'onde qui à la coordonnée x de la particule associe la grandeur complexe $\psi(x)$, dont le module élevé au carré, $|\psi(x)|^2$, représente la densité de probabilité de présence. Le produit scalaire hermitien est dans ce cas défini par l'intégrale

$$\langle\psi|\psi'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi'(x) dx. \quad (1.5)$$

La condition de normalisation de notre état s'écrit alors $\langle\psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$. Considérons une base hilbertienne $\{|\psi_n\rangle\}$ de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, par exemple les fonctions propres de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique. Traduite en termes de fonctions d'onde, l'éq. 1.1 devient

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (1.6)$$

avec

$$c_n = \langle\psi_n|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \psi(x) dx. \quad (1.7)$$

Introduisons maintenant la transformée de Fourier

$$\varphi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ip_x x/\hbar} dx. \quad (1.8)$$

Nous pouvons alors exprimer la fonction d'onde $\psi(x)$ à l'aide de la transformée de Fourier inverse

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x) e^{ip_x x/\hbar} dp_x. \quad (1.9)$$

Cette dernière équation peut encore s'écrire

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x) \frac{e^{ip_x x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp_x \quad (1.10)$$

qui présente une structure similaire à celle de l'éq. 1.6, à savoir une décomposition de $\psi(x)$ sur une base, sauf qu'il s'agit ici non pas d'une base dénombrable mais d'une base continue. En effet, si on appelle $|p_x\rangle$ la fonction qui à x associe $e^{ip_x x/\hbar}/\sqrt{2\pi\hbar}$, alors l'éq. 1.10 peut s'écrire

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x) |p_x\rangle dp_x \quad (1.11)$$

ce qui correspond bien à la décomposition du ket $|\psi\rangle$ sur la base continue $\{|p_x\rangle\}$, l'ensemble continu des valeurs $\varphi(p_x)$ jouant ici le rôle des coefficients c_n . De plus, le coefficient $\varphi(p_x)$ s'exprime lui aussi comme un produit scalaire hermitien puisqu'on peut reformuler l'éq. 1.8 sous la forme

$$\varphi(p_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ip_x x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) dx = \langle p_x | \psi \rangle. \quad (1.12)$$

Rappelons que les vecteurs de base $\{|p_x\rangle\}$ sont les vecteurs propres de l'opérateur impulsion

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (1.13)$$

puisque

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \frac{e^{ip_x x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \frac{\hbar}{i} \frac{ip_x}{\hbar} \frac{e^{ip_x x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = p_x \frac{e^{ip_x x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (1.14)$$

soit

$$\hat{p}_x |p_x\rangle = p_x |p_x\rangle. \quad (1.15)$$

Enfin, la grandeur $|\varphi(p_x)|^2$ représente la densité de probabilité associée à l'impulsion. Il faut toutefois souligner une difficulté de taille, à savoir que les vecteurs propres $|p_x\rangle$ n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert. En effet, le module de la fonction d'onde correspondante est constant et celle-ci ne saurait donc être de carré sommable. Comme on peut le vérifier avec l'exercice C.1, cette propriété est une conséquence inéluctable de la nature continue du spectre de l'opérateur $\hat{p}_x$.

1.1.3 Distribution de Dirac

Compte tenu de la symétrie entre transformée de Fourier et transformée de Fourier inverse, il est clair que les fonctions $\psi(x)$ et $\varphi(p_x)$ sont deux manières parfaitement équivalentes de représenter l'information contenue dans le ket $|\psi\rangle$. Si la fonction $\varphi(p_x) = \langle p_x | \psi \rangle$ peut s'interpréter comme la décomposition du ket $|\psi\rangle$ dans la base continue $\{|p_x\rangle\}$, la symétrie entre les deux représentations nous incite à chercher une décomposition similaire pour la fonction d'onde $\psi(x)$. Pour y parvenir, introduisons pour $\epsilon > 0$ la fonction représentée Fig. 1.1 qui à x' associe $\delta_x^{(\epsilon)}(x') = \delta^{(\epsilon)}(x' - x)$, par définition égale à $1/\epsilon$ pour $|x' - x| \leq \epsilon/2$ et nulle à l'extérieur de cet intervalle (la fonction $\delta^{(\epsilon)}$ étant quant à elle une fonction paire centrée sur l'origine). La fonction $\delta_x^{(\epsilon)}$, dont l'intégrale est égale à 1, permet de calculer la valeur moyenne prise par toute fonction dans un petit voisinage autour du

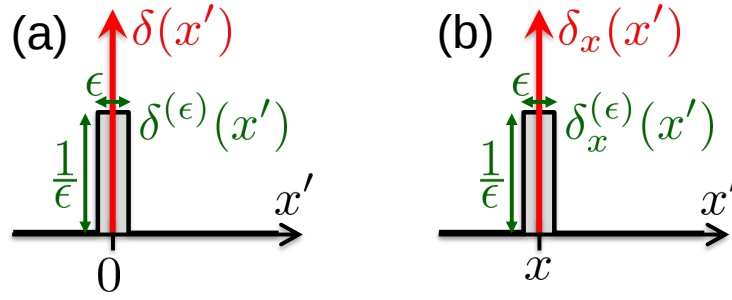


FIGURE 1.1 – Représentation de la fonction qui à x' associe (a) $\delta^{(\epsilon)}(x')$ et (b) $\delta_x^{(\epsilon)}(x') = \delta^{(\epsilon)}(x' - x)$. Les flèches verticales correspondent à la représentation schématique de la limite de ces fonctions lorsque ϵ tend vers 0.

point x à l'aide du produit scalaire hermitien

$$\langle \delta_x^{(\epsilon)} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_x^{(\epsilon)}(x') \psi(x') dx' = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(\epsilon)}(x' - x) \psi(x') dx' = \frac{1}{\epsilon} \int_{x-\epsilon/2}^{x+\epsilon/2} \psi(x') dx'. \quad (1.16)$$

La Fig. 1.2 représente cette moyenne glissante, qui est proche de $\psi(x)$ dès lors que ϵ est suffisamment petit. On peut en effet observer sur la figure que la fonction initiale est assez bien reproduite, même si ses variations les plus rapides sont lissées sous l'effet du produit de convolution.

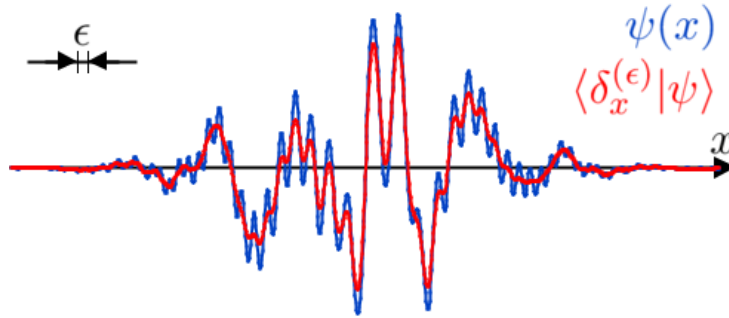


FIGURE 1.2 – Représentation de la fonction $\psi(x)$ (en bleu) et de $\langle \delta_x^{(\epsilon)} | \psi \rangle$ (en rouge) en fonction de x .

On peut montrer que lorsque la grandeur ϵ tend vers zéro, cette moyenne glissante sur un intervalle de plus en plus petit va converger vers la valeur exacte de la fonction $\psi(x)$, ce que l'on peut écrire sous la forme

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle \delta_x^{(\epsilon)} | \psi \rangle = \psi(x). \quad (1.17)$$

On peut ainsi introduire le bra $\langle \delta_x |$ défini de la manière suivante

$$\langle \delta_x | = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle \delta_x^{(\epsilon)} |, \quad (1.18)$$

tel que pour tout état $|\psi\rangle$, on ait la relation

$$\langle \delta_x | \psi \rangle = \psi(x). \quad (1.19)$$

Ce bra correspond à ce qu'on appelle en mathématiques la distribution de Dirac (voir le cours

FMA42032). Considérons maintenant le ket $|\delta_x\rangle$ correspondant. La fonction associée à ce ket s'écrit *a priori*

$$\delta_x(x') = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta_x^{(\epsilon)}(x'). \quad (1.20)$$

Le problème est que cette fonction n'en est pas une. En effet, la grandeur $\delta_x(x')$ est nulle dans tout l'espace, sauf en $x' = x$ où elle prend une valeur infinie (c'est à dire qu'elle n'est pas définie au seul point où elle est non nulle). Un usage largement répandu en physique consiste néanmoins à faire *comme si* la distribution de Dirac était une fonction comme une autre. Ainsi, on écrira l'éq. 1.19 sous la forme d'une simple intégrale

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_x(x') \psi(x') dx' = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x' - x) \psi(x') dx' \quad (1.21)$$

où

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta^{(\epsilon)}(x) \quad (1.22)$$

est la fonction de Dirac centrée sur l'origine. Cette fonction de Dirac peut encore être définie de manière unique par la relation

$$\psi(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) \psi(x) dx, \quad (1.23)$$

valable pour toute fonction $\psi(x)$. Dans toute la suite, le bra $\langle \delta_x |$ et le ket $|\delta_x\rangle$ seront notés respectivement $\langle x |$ et $|x\rangle$, ce qui nous permettra de reformuler l'éq. 1.19 de façon plus intuitive

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle. \quad (1.24)$$

L'équation ci-dessus est ainsi parfaitement analogue à la formulation correspondante pour la transformée de Fourier $\varphi(p_x) = \langle p_x | \psi \rangle$. L'analogie va plus loin car on peut remarquer que $x' \delta_x(x') = x \delta_x(x')$, puisque $\delta_x(x')$ est nul pour $x' \neq x$. Cette équation montre que la fonction de Dirac $x' \mapsto \delta_x(x')$ est une fonction propre de l'opérateur position puisque son produit par la fonction $x' \mapsto x'$ revient simplement à la multiplier par la constante x . En d'autres termes, on a

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (1.25)$$

Calculons la transformée de Fourier de la distribution de Dirac, $\langle p_x | x \rangle$. Nous pouvons soit faire le calcul explicitement

$$\langle p_x | x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x' - x) e^{-ip_x x' / \hbar} dx' = \frac{e^{-ip_x x / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad (1.26)$$

soit remarquer que la quantité recherchée est le complexe conjugué d'une quantité déjà connue

$$\langle p_x | x \rangle = (\langle x | p_x \rangle)^* = \left(\frac{e^{ip_x x / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right)^* = \frac{e^{-ip_x x / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad (1.27)$$

les deux méthodes donnant bien entendu le même résultat. Si la transformée de Fourier de la fonction de Dirac est la fonction $e^{-ip_x x / \hbar} / \sqrt{2\pi\hbar}$, on peut en déduire d'après l'éq. 1.9 que la transformée de

Fourier inverse de cette dernière fonction redonne la fonction de Dirac, soit

$$\delta_x(x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ip_x x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_x x'/\hbar} dp_x \quad (1.28)$$

ou encore

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ip_x x/\hbar} dp_x, \quad (1.29)$$

qui est une autre façon de définir la fonction de Dirac. Enfin, la fonction de Dirac permet d'écrire le produit scalaire entre deux éléments d'une base continue (voir exercice C.1). On écrit ainsi

$$\langle x|x'\rangle = \delta_{x'}(x) = \delta(x - x') = \delta(x' - x) \quad (1.30)$$

qui est la définition même du ket $|x'\rangle$, et

$$\langle p_x|p'_x\rangle = \delta(p_x - p'_x) = \delta(p'_x - p_x). \quad (1.31)$$

La fonction de Dirac nous permet ainsi de disposer d'une notation mettant clairement en évidence la symétrie parfaite entre position et impulsion, comme résumé dans le tableau ci-dessous.

Position	Impulsion
$\psi(x) = \langle x \psi\rangle$	$\varphi(p_x) = \langle p_x \psi\rangle$
$\hat{x} x\rangle = x x\rangle$	$\hat{p}_x p_x\rangle = p_x p_x\rangle$
$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$	$\hat{p}_x\varphi(p_x) = p_x\varphi(p_x)$
$\hat{p}_x\psi(x) = (\hbar/i)d\psi/dx$	$\hat{x}\varphi(p_x) = i\hbar d\varphi/dp_x$
$\langle x x'\rangle = \delta(x - x')$	$\langle p_x p'_x\rangle = \delta(p_x - p'_x)$
$\hat{I} = \int x\rangle\langle x dx$	$\hat{I} = \int p_x\rangle\langle p_x dp_x$

1.1.4 Produit tensoriel

L'espace de Hilbert approprié s'écrit souvent sous la forme d'un *produit tensoriel* d'autres espaces, notamment lorsque le système considéré est un système composite constitué de deux sous-systèmes ou plus (voir section 8.2 du cours PHY3X061).

1.2 Mesure

Le second principe de la physique quantique porte sur le problème de la mesure. L'encadré ci-dessous énonce ce principe dans le cas d'une observable de spectre discret, les valeurs propres pouvant être éventuellement dégénérées.

Principe 2 : Mesure

- (i) À toute grandeur physique A on associe un opérateur auto-adjoint $\hat{A}$ appelé *observable* et agissant dans l'espace de Hilbert.
- (ii) Une mesure de la grandeur physique A ne peut donner comme résultat que l'une des valeurs propres a_n de l'observable $\hat{A}$.
- (iii) Pour un système se trouvant dans l'état $|\psi\rangle$ juste avant la mesure, la probabilité de mesurer la valeur a_n s'écrit

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = ||\hat{P}_n |\psi\rangle||^2 \quad (1.32)$$

où $\hat{P}_n$ est le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a_n .

- (iv) Si la mesure de A donne le résultat a_n , alors juste après la mesure le système est dans l'état

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_n |\psi\rangle}{||\hat{P}_n |\psi\rangle||}. \quad (1.33)$$

Le *théorème spectral* stipule que les vecteurs propres d'un opérateur auto-adjoint forment une base de l'espace de Hilbert. Si ce théorème ne pose pas de difficulté dans un espace de Hilbert de dimension finie, son application est parfois plus délicate en dimension infinie. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, dans le cas d'un spectre continu les vecteurs de base n'appartiennent pas à l'espace, qu'ils peuvent pourtant engendrer dans sa totalité. Dans un premier temps, nous allons supposer que le spectre de l'observable $\hat{A}$ est discret et nous appelons $\{a_n\}$ l'ensemble de ses valeurs propres. Pour prendre en compte explicitement la possibilité de valeurs propres dégénérées, appelons $|\psi_{n,r}\rangle$ les vecteurs propres associés aux valeurs propres a_n , où l'indice r peut prendre g_n valeurs différentes, g_n étant la dégénérescence de la valeur propre a_n . L'ensemble des vecteurs propres $\{|\psi_{n,r}\rangle\}$ constituant une base orthonormée de l'espace de Hilbert, tout état $|\psi\rangle$ pourra s'écrire

$$|\psi\rangle = \sum_{n,r} c_{n,r} |\psi_{n,r}\rangle, \quad (1.34)$$

où $c_{n,r} = \langle \psi_{n,r} | \psi \rangle$. La matrice de l'observable $\hat{A}$ étant diagonale dans la base $\{|\psi_{n,r}\rangle\}$, on peut écrire

$$\hat{A} = \sum_{n,r} a_n |\psi_{n,r}\rangle \langle \psi_{n,r}|, \quad (1.35)$$

ou encore

$$\hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n, \quad (1.36)$$

où

$$\hat{P}_n = \sum_r |\psi_{n,r}\rangle \langle \psi_{n,r}| \quad (1.37)$$

est le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a_n . Avec ces notations, la

relation de fermeture (eq. 1.4) peut s'écrire

$$\hat{I} = \sum_{n,r} |\psi_{n,r}\rangle \langle \psi_{n,r}| = \sum_n \hat{P}_n. \quad (1.38)$$

Le point (i) du principe de la mesure permet d'affirmer que toute valeur propre a de l'observable $\hat{A}$ est bien réelle (et donc, d'après (ii), qu'il en va de même pour tout résultat de mesure). En effet, pour un vecteur propre $|\psi\rangle$ associé à la valeur propre a , on peut écrire

$$a = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = (\langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle)^* = (\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle)^* = a^*. \quad (1.39)$$

Le point (ii), en association avec (iii) et (iv), permet d'assurer la reproductibilité de mesures successives. En effet, si on a obtenu le résultat a_n , alors le système est d'après (iv) projeté dans l'état $|\psi'\rangle$ donné par l'éq. 1.33. Si on mesure immédiatement après la même grandeur, on a alors d'après (iii)

$$\mathcal{P}(a_n) = \|\hat{P}_n |\psi'\rangle\|^2 = \frac{\|\hat{P}_n^2 |\psi\rangle\|^2}{\|\hat{P}_n |\psi\rangle\|^2} = 1 \quad (1.40)$$

car $\hat{P}_n^2 = \hat{P}_n$ (puisque $\hat{P}_n$ est un projecteur). On est donc bien certain de retrouver le même résultat si la seconde mesure suit immédiatement la première (*i.e.* sans que le système n'ait le temps d'évoluer entre les deux mesures).

La valeur moyenne $\langle A \rangle$ de la grandeur physique peut être évaluée à l'aide du point (iii) du principe de la mesure :

$$\langle A \rangle = \sum_n \mathcal{P}(a_n) a_n = \sum_n a_n \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\sum_n a_n \hat{P}_n \right) | \psi \rangle, \quad (1.41)$$

soit

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (1.42)$$

On peut remarquer que le projecteur $\hat{P}_n$ est un opérateur auto-adjoint qui a, d'après l'éq. 1.37, une structure très similaire à celle de l'observable $\hat{A}$ (eq. 1.35). $\hat{P}_n$ peut en effet être représenté dans la base propre de $\hat{A}$ comme une matrice diagonale, les éléments diagonaux de $\hat{A}$ ayant été remplacés par 0 lorsqu'ils sont différents de a_n et par 1 lorsqu'ils sont égaux à a_n . Ainsi, $\hat{P}_n$ peut être considéré comme une observable binaire répondant à la question "la mesure de A a-t-elle donné le résultat a_n ?". Il n'est donc pas surprenant que la probabilité de mesurer a_n soit égale à la valeur moyenne de l'observable $\hat{P}_n$ dans l'état $|\psi\rangle$ (eq. 1.32).

Concernant le point (iv), on peut remarquer que l'expression postulée permet d'assurer que l'état $|\psi'\rangle$ après la mesure appartient bien au sous-espace propre (ce qui est indispensable pour que la mesure soit reproductible) tout en perturbant le moins possible le système par rapport à son état initial $|\psi\rangle$. En effet, l'opération de projection $|\psi\rangle \mapsto \hat{P}_n |\psi\rangle$ se contente d'annuler tous les coefficients qui doivent disparaître ($c_{n',r_{n'}}$ pour $n' \neq n$) tout en laissant inchangés les coefficients que l'on peut conserver ($c_{n,r}$).

Dans le cas où la valeur propre a_n n'est pas dégénérée, le vecteur propre associé peut s'écrire

simplement $|\psi_n\rangle$ et le projecteur devient alors $\hat{P}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$. On a ainsi

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle\psi|(|\psi_n\rangle\langle\psi_n|)|\psi\rangle = |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 \quad (1.43)$$

ce qui nous permet de formuler plus simplement les deux derniers points du principe de la mesure.

Principe 2 : Mesure (cas d'une valeur propre non dégénérée)

- (iii) Pour un système placé dans l'état $|\psi\rangle$ juste avant la mesure, la probabilité de mesurer la valeur a_n s'écrit $\mathcal{P}(a_n) = |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2$, où $|\psi_n\rangle$ est le vecteur propre associé à la valeur propre a_n .
- (iv) Si la mesure de A donne le résultat a_n , alors juste après la mesure le système est dans l'état $|\psi_n\rangle$.

Pour l'état du système après la mesure (iv), on s'autorise ici à ne pas conserver le facteur de phase $\langle\psi_n|\psi\rangle / |\langle\psi_n|\psi\rangle|$ qui devrait normalement apparaître devant $|\psi_n\rangle$ suite à l'application du projecteur $\hat{P}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ (éq. 1.33). Cette simplification est sans conséquence puisque, d'après le principe de la mesure dans sa version la plus générale, aucune mesure physique n'est sensible à un facteur de phase *global*. En effet, en remplaçant $|\psi\rangle$ par $e^{i\theta}|\psi\rangle$, on obtient de manière générale

$$\langle\psi|e^{-i\theta}\hat{P}_ne^{i\theta}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{P}_n|\psi\rangle, \quad (1.44)$$

si bien que l'application de l'éq. 1.33 donne la même probabilité de mesure, avec ou sans facteur de phase. Aucune mesure physique⁽ⁱ⁾ ne pourra ainsi faire la distinction entre les états $|\psi\rangle$ et $e^{i\theta}|\psi\rangle$, qui sont donc également légitimes pour représenter l'état du système.

1.3 Evolution temporelle

Principe 3 : Évolution temporelle

L'évolution de l'état $|\psi(t)\rangle$ du système est gouvernée par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle \quad (1.45)$$

où $\hat{H}(t)$ est l'hamiltonien du système.

On rappelle que dans le cas d'un système isolé, l'hamiltonien $\hat{H}$ ne dépend pas du temps et il devient fructueux de déterminer ses états propres $\{|n\rangle\}$ définis par

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle = \hbar\omega_n|n\rangle. \quad (1.46)$$

Pour une condition initiale

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0) |n\rangle, \quad (1.47)$$

⁽ⁱ⁾Bien entendu, cette remarque ne porte que sur un facteur de phase affectant la totalité du système. Un déphasage n'affectant qu'une partie du système pourra être mesuré en faisant interférer le terme considéré avec un chemin de référence non déphasé.

avec $c_n(t_0) = \langle n | \psi(t_0) \rangle$, la solution générale de l'équation de Schrödinger s'écrit

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-i\omega_n(t-t_0)} c_n(t_0) |n\rangle = \sum_n \exp\left(-i \frac{E_n(t-t_0)}{\hbar}\right) c_n(t_0) |n\rangle. \quad (1.48)$$

La valeur moyenne d'une quantité physique s'écrit alors

$$\langle A \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (1.49)$$

$$= \sum_{m,n} \langle m | e^{i\omega_m(t-t_0)} c_m^*(t_0) \hat{A} e^{-i\omega_n(t-t_0)} c_n(t_0) | n \rangle \quad (1.50)$$

$$= \sum_{m,n} c_m^*(t_0) c_n(t_0) e^{-i\omega_{nm}(t-t_0)} \langle m | \hat{A} | n \rangle \quad (1.51)$$

où

$$\omega_{nm} = \omega_n - \omega_m = \frac{E_n - E_m}{\hbar}. \quad (1.52)$$

L'évolution temporelle d'une grandeur physique, quelle qu'elle soit, est donc une superposition de fonction périodiques associées aux fréquences $\omega_{nm}/(2\pi)$. En particulier, dans le cas d'un système à deux niveaux, l'évolution temporelle de n'importe quelle grandeur physique sera toujours sinusoïdale.

Rappelons enfin que dans le cas particulier où l'état initial est un état propre de l'hamiltonien, *i.e.* $\hat{H} |\psi(t_0)\rangle = E |\psi(t_0)\rangle$, alors le ket

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle \quad (1.53)$$

est l'unique solution de l'équation de Schrödinger. L'évolution temporelle se résume alors à un facteur de phase global, dont nous avons vu plus haut qu'il n'avait pas d'effet sur les valeurs moyennes des grandeurs physiques. La valeur moyenne $\langle A \rangle$ est alors indépendante du temps, conformément à l'éq. 1.51 lorsqu'un seul coefficient $c_n(t_0)$ est non nul. Pour cette raison, un tel état est appelé *état stationnaire*.

1.4 Commutation des observables

De manière générale, les opérateurs intervenant en physique quantique (par exemple la position et l'impulsion d'une particule, ou encore deux composantes cartésiennes du moment cinétique) ne commutent pas nécessairement entre eux. On caractérise cette propriété à l'aide du *commutateur*

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (1.54)$$

Rappelons que le calcul d'un commutateur se trouvera simplifié en exploitant sa bilinéarité – qui pourra souvent éviter un développement fastidieux. On donne également les identités bien utiles

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \quad (1.55)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}. \quad (1.56)$$

1.4.1 Deux observables qui commutent

Dans le cas où deux opérateurs commutent ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), on peut affirmer que tout sous-espace propre de $\hat{A}$ est stable sous l'action de $\hat{B}$. En effet, soit $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$, où $\mathcal{E}_a$ est le sous-espace propre de $\hat{A}$ associé à la valeur propre a . On a alors $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ et on peut écrire

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}a|\psi\rangle = a(\hat{B}|\psi\rangle) \quad (1.57)$$

ce qui signifie que $\hat{B}|\psi\rangle \in \mathcal{E}_a$. L'espace $\mathcal{E}_a$ est donc bien stable sous l'action de l'opérateur $\hat{B}$.

On peut en déduire une propriété très importante : il existe une **base propre commune** aux deux observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$. En effet, comme $\mathcal{E}_a$ est stable par $\hat{B}$, on peut se placer à l'intérieur de cet espace et y diagonaliser la restriction de $\hat{B}$ pour construire une base propre de $\mathcal{E}_a$ pour les restrictions de $\hat{A}$ (qui dans cet espace est proportionnelle à l'identité) et de $\hat{B}$. En répétant cette opération pour chaque sous-espace propre de $\hat{A}$, on construit ainsi une base propre commune à ces deux observables pour l'ensemble de l'espace. En appelant a_m et b_n les valeurs propres de $\hat{A}$ et $\hat{B}$, on peut noter la base propre commune $\{|\psi_{m,n,p}\rangle\}$, avec

$$\hat{A}|\psi_{m,n,p}\rangle = a_m|\psi_{m,n,p}\rangle \quad (1.58)$$

$$\hat{B}|\psi_{m,n,p}\rangle = b_n|\psi_{m,n,p}\rangle \quad (1.59)$$

L'indice p est nécessaire car les espaces propres communs à $\hat{A}$ et $\hat{B}$ pour un couple donné de valeurs propres (a_m, b_n) peuvent *a priori* être de dimension supérieure à 1.

On dit de deux observables qui commutent entre elles qu'elles sont *compatibles*, ce qui signifie qu'il est possible d'avoir simultanément connaissance des valeurs prises par les deux grandeurs physiques associées. En effet, supposons que le système soit dans l'état initial

$$|\psi\rangle = \sum_{m,n,p} c_{m,n,p} |\psi_{m,n,p}\rangle. \quad (1.60)$$

Mesurons dans un premier temps la grandeur A et supposons que l'on obtienne le résultat a_m . À l'issue de cette mesure, le postulat de la mesure stipule que le système est projeté dans le sous-espace propre associé à la valeur propre a_m , de sorte que l'état après la mesure est proportionnel à

$$|\psi'\rangle = \sum_{n,p} c_{m,n,p} |\psi_{m,n,p}\rangle. \quad (1.61)$$

Si l'on mesure maintenant la grandeur B et que l'on obtient le résultat b_n , on va projeter le vecteur $|\psi'\rangle$ dans le sous-espace propre associé à la valeur propre b_n , ce qui – après normalisation – nous donne l'état

$$|\psi''\rangle = \frac{\sum_p c_{m,n,p} |\psi_{m,n,p}\rangle}{\sum_p |c_{m,n,p}|^2}. \quad (1.62)$$

Pour un même couple (a_m, b_n) de valeurs mesurées, l'état obtenu aurait évidemment été le même si on avait mesuré les deux grandeurs physiques dans l'ordre inverse. Par abus de langage, on pourra donc dire que l'on a mesuré les deux grandeurs simultanément. L'état $|\psi''\rangle$ est un état propre commun aux deux observables, ce qui signifie qu'une nouvelle mesure de A et B effectuée immédiatement

après donnerait avec certitude les mêmes valeurs a_m et b_n . Comme annoncé plus haut, on a donc bien une connaissance simultanée des deux grandeurs. Comme on le verra plus loin, la situation sera très différente pour deux observables qui ne commutent pas.

1.4.2 Ensemble Complet d'Observables qui Commutent

Un ensemble $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ d'observables est appelé Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC) lorsque les deux propriétés ci-dessous sont vérifiées :

- Les observables de l'ECOC commutent entre elles deux à deux.
- Leurs espaces propres communs sont de dimension égale à 1.

Compte tenu de la définition même d'un ECOC, il existe une et une seule base propre commune à toutes les observables de l'ECOC. Par exemple, pour un ECOC $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\}$ constitué de trois observables, on pourra écrire

$$\hat{A}|\psi_{m,n,p}\rangle = a_m|\psi_{m,n,p}\rangle \quad (1.63)$$

$$\hat{B}|\psi_{m,n,p}\rangle = b_n|\psi_{m,n,p}\rangle \quad (1.64)$$

$$\hat{C}|\psi_{m,n,p}\rangle = c_p|\psi_{m,n,p}\rangle \quad (1.65)$$

où les vecteurs de base $|\psi_{m,n,p}\rangle$ sont définis de manière unique (chacun à une phase près). La notion d'ECOC est importante d'un point de vue expérimental car elle nous donne une procédure pour préparer le système dans un état parfaitement déterminé. En effet, à l'issue d'une mesure de toutes les grandeurs physiques associées aux observables de l'ECOC, compatibles entre elles d'après ce que nous avons vu plus haut, on disposera d'un triplet de nombre (a_m, b_n, c_p) nous indiquant avec certitude que le système est dans l'état $|\psi_{m,n,p}\rangle$. En d'autres termes, pour préparer le système dans un état donné (choisi bien entendu parmi les états propres commun de l'ECOC), il suffit de répéter la mesure des observables jusqu'à obtenir l'ensemble de valeurs propres souhaitées.

1.4.3 Deux observables qui ne commutent pas

A l'inverse de la situation discutée en 1.4.1, deux observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ qui ne commutent pas sont associées à des grandeurs physiques *incompatibles*. En d'autres termes, il ne sera pas possible de connaître avec certitude les deux grandeurs physiques associées. En effet, une mesure de $\hat{A}$ projette l'état initial $|\psi\rangle$ dans un état $|\psi'\rangle$, état propre de $\hat{A}$ pour la valeur mesurée a . Une mesure ultérieure de $\hat{B}$ va projeter l'état $|\psi'\rangle$ dans un état $|\psi''\rangle$, état propre de $\hat{B}$ pour la valeur mesurée b . Mais comme $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, l'état $|\psi''\rangle$ n'a *a priori* aucune raison d'être un état propre de l'observable $\hat{A}$. La mesure de $\hat{B}$ pourra donc nous faire perdre tout ou partie de l'information dont nous disposions à l'issue de la mesure de $\hat{A}$.

On peut formaliser cette incompatibilité à l'aide d'une version généralisée de la relation d'incertitude de Heisenberg, que l'on peut écrire

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|. \quad (1.66)$$

Cette relation, dont la démonstration fait l'objet de l'exercice C.6, peut s'interpréter de la manière suivante. Préparons le système de manière reproductible un grand nombre N de fois dans l'état $|\psi\rangle$ et mesurons $N/2$ fois la grandeur A , et $N/2$ fois la grandeur B . On obtient alors deux histogrammes de valeurs mesurées nous permettant de déterminer les valeurs moyennes $\langle A \rangle$ et $\langle B \rangle$ ainsi que les écarts quadratiques moyens Δa et Δb . A la limite où N est suffisamment grand, le produit $\Delta a \Delta b$ sera contraint par l'inégalité donnée par l'éq. 1.66, que l'on appelle souvent *inégalité de Heisenberg généralisée*.

Par exemple, dans le cas des observables position et impulsion, on a le commutateur

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \hat{I} \quad (1.67)$$

comme établi à l'exercice C.2. L'éq. 1.66 nous permet alors de retrouver l'inégalité de Heisenberg

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.68)$$

1.4.4 Théorème d'Ehrenfest généralisé

Intéressons-nous à l'évolution temporelle de la valeur moyenne $\langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle$ d'un opérateur $\hat{A}(t)$. Cette variation au cours du temps peut avoir deux origines. D'une part, même pour un opérateur indépendant du temps, la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de cet opérateur peut dépendre du temps lorsque l'état $|\psi(t)\rangle$ du système n'est pas un état stationnaire. D'autre part, l'opérateur $\hat{A}(t)$ peut lui-même dépendre *explicitement* du temps. A titre d'exemple, l'opérateur position $\hat{x}$ ne dépend pas explicitement du temps, même si la position moyenne $\langle x \rangle$ d'une particule peut dépendre du temps par l'intermédiaire de l'évolution temporelle de l'état du système. Mais si nous plaçons cette particule dans un champ électrique oscillant dérivant du potentiel électrique $U(x, t)$, alors l'opérateur énergie potentielle $V(\hat{x}, t) = qU(\hat{x}, t)$ est un opérateur qui dépend explicitement du temps. La dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne comprendra ainsi trois termes :

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle = \frac{d \langle \psi(t) |}{dt} \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A}(t) \frac{d | \psi(t) \rangle}{dt} + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi(t) \rangle \quad (1.69)$$

où on écrit par convention la dérivée de l'opérateur par rapport au temps comme une dérivée partielle, pour souligner le fait que ce n'est pas la seule contribution à la variation de la valeur moyenne. L'équation de Schrödinger nous permet de calculer la dérivée du ket par rapport au temps, $d | \psi(t) \rangle / dt = 1/(i\hbar) \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle$. Par conjugaison, on obtient la dérivée du bra $d \langle \psi(t) | / dt = -1/(i\hbar) \langle \psi(t) | \hat{H}(t)$. En remplaçant dans l'éq. 1.69, on obtient

$$\frac{d \langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left(- \langle \psi(t) | \hat{H}(t) \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A}(t) \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle \right) + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi(t) \rangle \quad (1.70)$$

ce qui nous permet d'établir le *théorème d'Ehrenfest généralisé* :

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{A}(t), \hat{H}(t)] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi(t) \rangle. \quad (1.71)$$

Dans le cas d'un opérateur $\hat{A}$ ne dépendant pas explicitement du temps, on écrira simplement

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{A}, \hat{H}(t)] | \psi(t) \rangle. \quad (1.72)$$

Ce théorème permet d'établir facilement plusieurs résultats importants :

- Toute grandeur physique associée à une observable $\hat{A}$ ne dépendant pas explicitement du temps et commutant avec l'hamiltonien se conserve. En effet, pour une observable $\hat{A}$ telle que $[\hat{A}, \hat{H}(t)] = 0$, l'éq. 1.72 nous donne directement $d\langle A \rangle / dt = 0$. Ce résultat important sera exploité dès le prochain chapitre.
- Pour un système isolé, l'énergie se conserve. Il s'agit d'un cas particulier du résultat précédent, puisque pour un système isolé l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps et commute évidemment avec lui-même.
- Pour une particule dont le mouvement unidimensionnel est gouverné par l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{p}_x^2 / (2m) + V(\hat{x})$, on peut montrer (exercice C.4)

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p_x \rangle}{m} \quad (1.73)$$

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle \quad (1.74)$$

Ce sont en fait ces deux relations, effectivement dues à Ehrenfest, que l'on appelle *théorème d'Ehrenfest* au sens strict, tandis que le résultat que nous avons appelé théorème d'Ehrenfest généralisé est dû à Heisenberg. Les deux relations ci-dessus ressemblent beaucoup aux équations classiques d'Hamilton-Jacobi, sans donner toutefois exactement le même résultat puisque la valeur moyenne de la force n'est pas égale à la force appliquée à la position moyenne.

1.5 La première révolution quantique

L'avènement de la physique quantique a donné lieu à une véritable révolution conceptuelle, remettant en cause une grande part de nos intuitions classiques, comme les notions de trajectoire et de déterminisme en mécanique classique. Cette remise en cause, rendue incontournable par l'accumulation de faits expérimentaux, a permis une nouvelle compréhension du monde physique, en particulier à l'échelle nanométrique. La plupart des champs thématiques de la physique s'en sont trouvés bouleversés. Ainsi, en physique des hautes énergies, la radioactivité, la fusion thermonucléaire comme la nucléosynthèse primordiale sont des conséquences directes de l'effet tunnel. De même, la physique quantique a permis une compréhension intime des atomes et des molécules, associée à une précision quantitative remarquable au niveau théorique comme au niveau expérimental.

Cette révolution conceptuelle s'est accompagnée d'une révolution technologique, la plupart des technologies modernes étant de fait issues de la physique quantique. Les moyens importants investis dans ces nouvelles technologies ont permis un contrôle sans précédent de la qualité des matériaux utilisés, comme par exemple le silicium (pour le développement de l'électronique) ou la silice (pour le développement des télécommunications par fibre optique). L'augmentation exponentielle de la densité de transistors dans les circuits intégrés [4] est allée de pair avec l'essor des nanotechnologies.

Des techniques comme l'épitanie par jet moléculaire permettent désormais de contrôler la croissance de matériaux semiconducteurs couche atomique par couche atomique, comme illustré Fig. 1.3, ce qui rend possible la fabrication de systèmes à puits ou à boîtes quantiques optimisés pour des applications très diverses. La physique quantique est ainsi devenue un outil indispensable pour la conception de nouveaux dispositifs électroniques ou opto-électroniques.

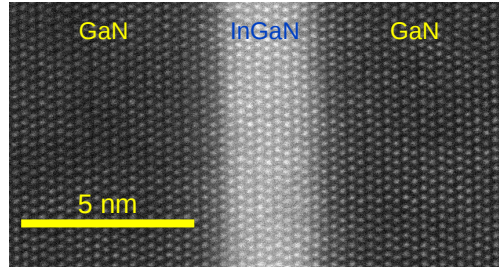


FIGURE 1.3 – Structure à puits quantique constituée de l'empilement de deux matériaux semiconducteurs, GaN et InGaN, observée par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM). Image fournie par Gilles Patriarche (Centre de Nanosciences et Nanotechnologies, CNRS - Université Paris-Saclay).

Pour illustrer ce concept d'ingénierie quantique, considérons l'exemple du laser à cascade quantique [5], dispositif à semiconducteur pouvant émettre de manière efficace un rayonnement laser dans le domaine spectral de l'infrarouge. Il s'agit d'un problème *a priori* difficile car l'énergie hc/λ d'un photon infrarouge est faible en raison de la grande valeur de la longueur d'onde λ , de sorte qu'un laser semiconducteur conventionnel (pour lequel un électron ne produit qu'un seul photon) aurait un rendement énergétique trop faible. Pour pallier cette difficulté, la structure à puits quantiques représentée Fig. 1.4 permet de recycler un même électron en lui faisant émettre plusieurs photons infrarouges. A la manière de cascades successives, le système consiste en un empilement périodique de deux zones appelées respectivement *région active* et *injecteur*. L'émission stimulée

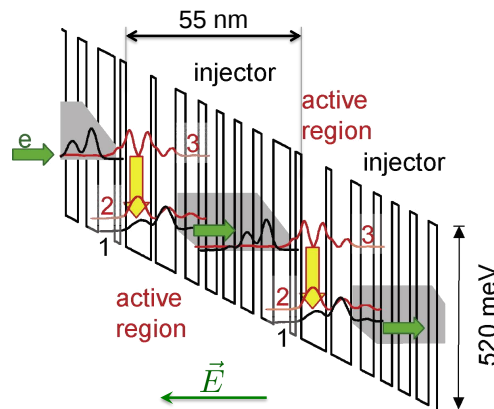


FIGURE 1.4 – Schéma de principe d'un laser à cascade quantique, représentant l'énergie potentielle résultant d'une part de l'alternance de deux alliages semiconducteurs (AlInAs et GaInAs) et d'autre part d'un terme linéaire dû au champ électrique $\vec{E}$ appliqué pour faire circuler un courant électrique dans le dispositif [6].

a lieu dans la région active, qui consiste en un double puits conçu de sorte à maximiser le dipôle électrique impliqué dans la transition optique. L'injecteur consiste quant à lui en une succession de puits quantiques de largeurs de plus en plus petites, afin de compenser la pente résultant de

la présence du champ électrique accélérant l'électron. On obtient ainsi une quasi-dégénérescence entre les niveaux des différents puits, ce qui permet d'obtenir une *mini-bande* (représentée en gris) grâce au couplage par effet tunnel entre les différents puits. Cette mini-bande, similaire aux bandes d'énergies qui seront étudiées en 2.5.3, assure une conduction efficace de l'électron vers la zone active suivante, où un nouveau photon pourra être émis.

Un laser à cascade quantique constitue une source laser accordable pouvant couvrir l'essentiel du spectre infrarouge. Les différents systèmes démontrés couvrent en effet des longueurs d'onde pouvant s'étendre de 3.5 à 19 μm [6]. Les nombreuses applications portent notamment sur la spectroscopie

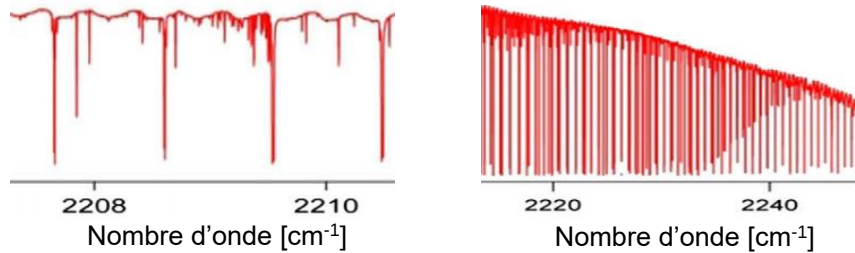


FIGURE 1.5 – Deux extraits (avec des échelles horizontales différentes) du spectre de transmission du gaz N_2O , mesuré en balayant la longueur d'onde λ d'un laser à cascade quantique [6]. L'axe horizontal représente le nombre d'onde $1/\lambda$.

moléculaire, comme illustré par la Fig. 1.5 qui représente une portion du spectre infrarouge de la molécule de protoxyde d'azote, N_2O . Il s'agit d'une molécule linéaire, l'atome d'oxygène étant situé à l'une des extrémités de la molécule. Le spectre observé peut s'interpréter comme résultant d'une combinaison d'un mouvement de vibration de la molécule (associé à un mode correspondant à un nombre d'onde de 2282 cm^{-1}) et du mouvement d'un rotateur rigide comme celui discuté en 4.5 dans le cas d'une molécule diatomique. Le spectre infrarouge constitue une véritable *empreinte digitale* de la molécule considérée, qui pourra être identifiée à distance par spectroscopie infrarouge. En résumé, cet exemple illustre comment la physique quantique intervient de manière essentielle tant dans la conception du dispositif laser que dans l'interprétation des spectres infrarouges ainsi mesurés.

On pourrait multiplier les exemples de telles technologies quantiques, en citant notamment les horloges atomiques (voir 7.5), qui ont rendu possibles des méthodes de géolocalisation aujourd'hui omniprésentes, ou encore la magnétorésistance géante, phénomène quantique à l'origine du développement de la spintronique et qui a permis une amélioration spectaculaire de la densité des têtes de lecture des disques durs [7].

Chapitre 2

Symétries et physique quantique

Dans tous les domaines de la physique, il est très souvent utile de tirer parti des propriétés de symétrie, ou d'invariance, du problème considéré. Par exemple, en mécanique céleste, l'invariance par rotation du problème de Kepler nous permet d'affirmer que le moment cinétique se conserve et donc que les trajectoires des planètes sont planes. La physique quantique pourra elle-aussi bénéficier de cette approche, qui permettra non seulement de simplifier considérablement la résolution d'un problème donné mais aussi de mieux comprendre l'origine profonde des propriétés physiques du système étudié.

2.1 Opérateur d'évolution

2.1.1 Définition

L'équation de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle, \quad (2.1)$$

est une équation différentielle linéaire du premier ordre par rapport au temps. Nous savons donc que si l'état $|\psi(t_0)\rangle$ du système est connu à l'instant t_0 , il existe une et une seule solution $|\psi(t)\rangle$ à un instant t quelconque. Le fait que $|\psi(t)\rangle$ soit déterminé de manière unique à partir de $|\psi(t_0)\rangle$ nous permet d'introduire un opérateur, noté $\hat{U}(t, t_0)$ et appelé opérateur d'évolution, défini par la relation

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (2.2)$$

On a évidemment la relation triviale

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I}. \quad (2.3)$$

2.1.2 Linéarité

L'équation de Schrödinger étant une équation différentielle linéaire, l'opérateur d'évolution est bien entendu un opérateur linéaire. Cette linéarité de l'opérateur d'évolution permet notamment de retrouver le principe de superposition linéaire : si un état $|\psi_1(t_0)\rangle$ évolue vers l'état $|\psi_1(t)\rangle$, et si un état $|\psi_2(t_0)\rangle$ évolue vers l'état $|\psi_2(t)\rangle$, alors la superposition linéaire $c_1|\psi_1(t_0)\rangle + c_2|\psi_2(t_0)\rangle$ évoluera

vers l'état

$$\hat{U}(t, t_0) (c_1|\psi_1(t_0)\rangle + c_2|\psi_2(t_0)\rangle) = c_1\hat{U}(t, t_0)|\psi_1(t_0)\rangle + c_2\hat{U}(t, t_0)|\psi_2(t_0)\rangle \quad (2.4)$$

$$= c_1|\psi_1(t)\rangle + c_2|\psi_2(t)\rangle. \quad (2.5)$$

2.1.3 Composition

La composition de deux opérateurs d'évolution portant sur des intervalles de temps consécutifs $[t_0, t_1]$ et $[t_1, t_2]$ obéit à la relation

$$\hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_2, t_0). \quad (2.6)$$

Il suffit pour s'en convaincre de faire agir le membre de gauche de l'équation ci-dessus sur un état $|\psi(t_0)\rangle$ quelconque

$$\hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle = \hat{U}(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle \quad (2.7)$$

$$= |\psi(t_2)\rangle \quad (2.8)$$

$$= \hat{U}(t_2, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (2.9)$$

Cette relation étant valable pour tout état initial $|\psi(t_0)\rangle$, on en déduit la validité de la relation de composition exprimée par l'éq. 2.6. Une conséquence immédiate de cette relation et de l'éq. 2.3 est naturellement que

$$\hat{U}(t_0, t_1) = \hat{U}(t_1, t_0)^{-1}. \quad (2.10)$$

2.1.4 Évolution temporelle

En remplaçant $|\psi(t)\rangle$ par l'expression 2.2 dans l'équation de Schrödinger (eq. 2.1), on obtient

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} |\psi(t_0)\rangle = \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (2.11)$$

L'égalité ci-dessus étant valable pour tout état $|\psi(t_0)\rangle$, elle implique que les deux opérateurs agissant sur $|\psi(t_0)\rangle$ de part et d'autre de l'égalité sont identiques, ce qui nous donne l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0). \quad (2.12)$$

ou encore

$$\frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0). \quad (2.13)$$

Cette équation différentielle linéaire du premier ordre, associée à la condition initiale $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I}$ (eq. 2.3), gouverne l'évolution temporelle de l'opérateur d'évolution. Elle ressemble à s'y méprendre à l'équation de Schrödinger, à ceci près qu'elle porte sur un opérateur et non sur un vecteur d'état.

2.1.5 Unitarité de l'opérateur d'évolution

Comme démontré à l'annexe B.1, l'opérateur d'évolution est un opérateur unitaire. Cela signifie que son adjoint est son propre inverse, propriété que l'on caractérise par la relation

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{I}. \quad (2.14)$$

Une conséquence importante est que l'évolution du vecteur d'état est unitaire. En d'autres termes, le produit scalaire entre deux vecteurs d'état se conserve au cours du temps :

$$\langle \psi_1(t) | \psi_2(t) \rangle = \langle \psi_1(t_0) | \hat{U}^\dagger(t_1, t_0) \hat{U}(t_1, t_0) | \psi_2(t_0) \rangle = \langle \psi_1(t_0) | \psi_2(t_0) \rangle. \quad (2.15)$$

Cette relation permet notamment de démontrer le théorème de non clonage (voir exercice C.7). En particulier, la norme du vecteur d'état est constante, ce qui est heureux puisque celle-ci doit être toujours égale à 1 pour un ket décrivant l'état d'un système physique.

2.1.6 Cas d'un système isolé

Dans le cas d'un système isolé, il est possible de calculer l'expression explicite de l'opérateur d'évolution en s'appuyant sur le fait que l'hamiltonien est alors indépendant du temps. On peut effectuer le calcul en se plaçant dans la base propre $\{|n\rangle\}$ de l'hamiltonien $\hat{H}$. D'après l'éq. 1.48, on peut alors écrire

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0) \exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}(t - t_0)\right) |n\rangle \quad (2.16)$$

où $c_n(t_0) = \langle n | \psi(t_0) \rangle$. En plaçant ce dernier coefficient à droite du ket $|n\rangle$ dans l'expression ci-dessus et en utilisant $|n\rangle c_n(t_0) = |n\rangle \langle n | \psi(t_0) \rangle = (|n\rangle \langle n|) |\psi(t_0)\rangle$, on obtient

$$|\psi(t)\rangle = \left(\sum_n \exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}(t - t_0)\right) |n\rangle \langle n| \right) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.17)$$

ce qui correspond bien à l'action d'un opérateur sur l'état initial $|\psi(t_0)\rangle$, l'opérateur en question s'écrivant

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_n \exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}(t - t_0)\right) |n\rangle \langle n| \quad (2.18)$$

ou encore, sous forme matricielle,

$$\hat{U}(t, t_0) = \begin{pmatrix} e^{-iE_0(t-t_0)/\hbar} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & e^{-iE_1(t-t_0)/\hbar} & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & e^{-iE_2(t-t_0)/\hbar} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Il s'agit là de l'expression dans la base propre d'une exponentielle d'opérateur (voir A.2), ce qui nous permet d'obtenir l'expression plus compacte

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t - t_0)\right). \quad (2.20)$$

Une seconde méthode, développée à l'annexe B.2, permet d'établir l'expression ci-dessus en vérifiant que cette dernière convient à l'aide d'un développement en série entière.

2.2 Invariance et commutation

2.2.1 Groupe de symétrie

Considérons le groupe des isométries de l'espace euclidien à trois dimensions, c'est à dire le groupe des transformations (rotations, symétries, translations) qui conservent le produit scalaire euclidien (donc les distances et les angles). A l'intérieur de ce groupe, on peut considérer le sous-ensemble des isométries laissant invariant le système physique considéré. Ce sous-ensemble constitue lui-même un groupe, que l'on appelle le groupe d'invariance ou encore le *groupe de symétrie* du système (même si ce groupe ne comprend pas que des symétries au sens strict du terme). En effet, si deux isométries $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ laissent le système invariant, alors la composition de ces deux transformations, $\mathcal{R}_2 \circ \mathcal{R}_1$, laisse également le système invariant. De plus, l'identité laisse trivialement le système invariant. On a donc bien un groupe au sens mathématique du terme. Ce groupe peut être

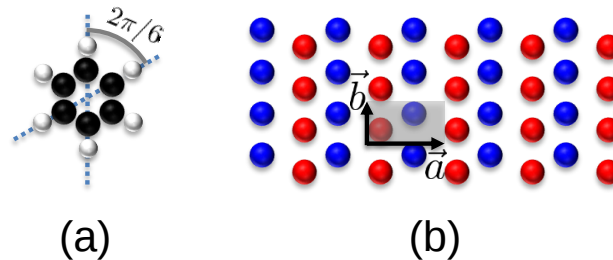


FIGURE 2.1 – (a) La molécule de benzène est invariante sous l'action des rotations d'angles multiples de $2\pi/6$ autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule. (b) Ce cristal bidimensionnel, défini comme la répétition périodique du motif grisé, est invariant sous l'action des translations de pas $m\vec{a} + n\vec{b}$, ou $(m, n) \in \mathbb{Z}^2$.

discret (fini ou infini) ou continu. A titre d'exemple, l'ensemble des six rotations d'angle $n \times 2\pi/6$, où $n \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$, constitue un groupe fini laissant la molécule de benzène inchangée (Fig. 2.1(a)). Un cristal, qui par définition est construit comme la répétition périodique d'un même motif, admet un groupe de symétrie infini mais discret (*i.e.* dénombrable), constitué de toutes les translations dont le pas est un multiple de la période du réseau cristallin (Fig. 2.1(b)). Citons enfin deux exemples de groupes continus : d'une part, le groupe des translations (de pas quelconque), qui est le groupe de symétrie approprié pour un système homogène, et d'autre part le groupe des rotations (voir chapitre 4), qui est le groupe de symétrie approprié pour un système totalement invariant par rotation, comme par exemple un atome. Pour de tels groupes continus, dont on peut montrer qu'ils sont différentiables par rapport à un paramètre continu (le pas de la translation ou l'angle de la rotation), on parlera de *groupes de Lie*.

D'après un théorème dû à Emmy Noether et qui dépasse le simple cadre de la physique quantique, à toute invariance du système on peut associer une quantité physique conservée. Comme nous pourrions le voir dans la suite de ce cours, l'invariance par translation donne ainsi lieu à la conservation de l'impulsion, tandis que l'invariance par rotation donne lieu à la conservation du moment

cinétique (chapitre 4). Il est donc judicieux de commencer l'étude d'un système par l'analyse de son groupe de symétrie afin d'identifier les quantités conservées.

2.2.2 Effet d'une isométrie dans l'espace de Hilbert

Intéressons nous à l'effet dans l'espace de Hilbert d'une isométrie $\mathcal{R}$ de l'espace euclidien. Par exemple, pour la parité (ou symétrie ponctuelle par rapport à l'origine), on aura simplement $\mathcal{R}\vec{r} = -\vec{r}$. Pour une translation de pas $\vec{a}$, on aura $\mathcal{R}\vec{r} = \vec{r} + \vec{a}$. Enfin, dans le cas d'une rotation, $\mathcal{R}$ pourra être caractérisé par la matrice de rotation 3×3 associée. Considérons alors l'opérateur $\hat{R}$ agissant dans l'espace de Hilbert permettant de caractériser l'effet de l'isométrie $\mathcal{R}$ sur l'état $|\psi\rangle$ du système. Ainsi, pour un système placé dans l'état $|\psi\rangle$, après application de l'isométrie $\mathcal{R}$, le système sera dans l'état $|\psi'\rangle = \hat{R}|\psi\rangle$. Comme le montre l'annexe B.3, l'opérateur $\hat{R}$ représentant cette isométrie dans l'espace de Hilbert est alors un opérateur *unitaire*, soit

$$\hat{R}\hat{R}^\dagger = \hat{R}^\dagger\hat{R} = \hat{I}. \quad (2.21)$$

Dans le cas particulier de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, on sait que le nouvel état $|\psi'\rangle$ exprimé dans le nouveau référentiel

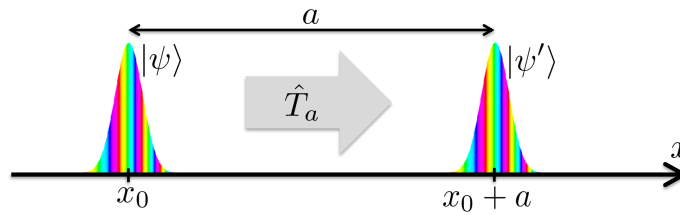


FIGURE 2.2 – Représentation d'un paquet d'ondes $|\psi\rangle$ centré en x_0 et d'un paquet d'ondes $|\psi'\rangle$ translaté de la quantité a sous l'action de l'opérateur translation $\hat{T}_a$. La fonction d'onde $\psi'(x) = \psi(x - a)$ est ainsi centrée en $x_0 + a$.

géométrique $\vec{r}' = \mathcal{R}\vec{r}$ s'exprimera à l'aide de la même fonction d'onde que la fonction d'onde initiale $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$. On peut donc écrire $\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})$, ou encore

$$\langle \mathcal{R}\vec{r} | \hat{R} |\psi\rangle = \langle \vec{r} | \psi \rangle. \quad (2.22)$$

En remplaçant $\vec{r}$ par $\mathcal{R}^{-1}\vec{r}$ dans l'équation ci-dessus, on en déduit

$$\langle \vec{r} | \hat{R} |\psi\rangle = \langle (\mathcal{R}^{-1}\vec{r}) | \psi \rangle = \psi(\mathcal{R}^{-1}\vec{r}), \quad (2.23)$$

ce qui est illustré Fig. 2.2 dans le cas de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, avec un opérateur $\hat{R}$ correspondant à une translation $\hat{T}_a$ de pas a . L'éq. 2.23 étant valable pour tout ket $|\psi\rangle$, on en déduit l'action de l'opérateur $\hat{R}$ sur le bra $\langle \vec{r} |$,

$$\langle \vec{r} | \hat{R} = \langle (\mathcal{R}^{-1}\vec{r})|. \quad (2.24)$$

En prenant l'adjoint de cette équation, on obtient $\hat{R}^{-1} |\vec{r}\rangle = |\mathcal{R}^{-1}\vec{r}\rangle$ puisque nous avons admis que l'opérateur $\hat{R}$ était unitaire. Sachant que l'opérateur $\hat{R}^{-1}$ représente l'isométrie $\mathcal{R}^{-1}$, on obtient après échange des rôles joués par $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}^{-1}$ l'expression

$$\hat{R} |\vec{r}\rangle = |\mathcal{R}\vec{r}\rangle. \quad (2.25)$$

Le ket $|\vec{r}\rangle$ représentant une fonction de Dirac centrée au point $\vec{r}$, il n'est en effet pas surprenant que $\hat{R}|\vec{r}\rangle$ soit une fonction de Dirac centrée au point $\mathcal{R}\vec{r}$.

2.2.3 Relation de commutation entre $\hat{R}$ et $\hat{H}$

On peut montrer de manière générale que pour tout système physique invariant par une isométrie $\mathcal{R}$, alors l'hamiltonien $\hat{H}(t)$ commute avec l'opérateur $\hat{R}$ représentant cette isométrie dans l'espace de Hilbert. Pour nous en convaincre, plaçons notre système à l'instant initial t_0 dans un état $|\psi(t_0)\rangle$ arbitraire, comme représenté Fig. 2.3 dans le cas d'un paquet d'ondes à une dimension. A un instant

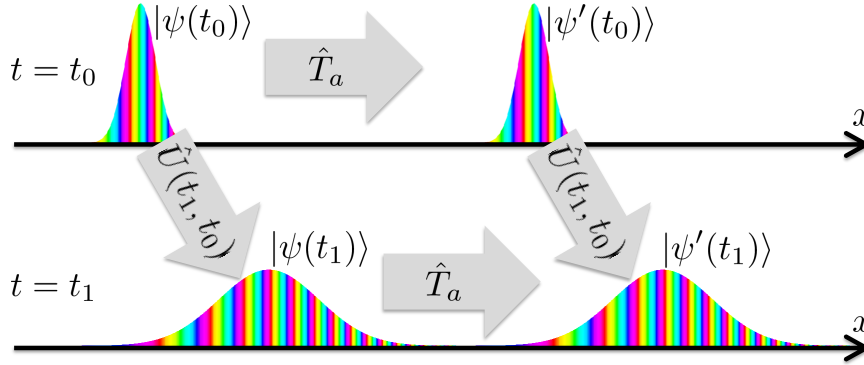


FIGURE 2.3 – Evolution temporelle dans un système invariant par translation de deux paquets d'ondes $|\psi(t)\rangle$ et $|\psi'(t)\rangle$ initialement traduits l'un par rapport à l'autre d'une quantité a .

ultérieur t_1 , le système aura évolué vers l'état $|\psi(t_1)\rangle = \hat{U}(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle$. Supposons maintenant que le système soit placé dans un autre état initial $|\psi'(t_0)\rangle = \hat{R}|\psi(t_0)\rangle$, obtenu sous l'action de l'opérateur $\hat{R}$. Comme l'illustre la Fig. 2.3 dans le cas d'un système invariant par translation, le paquet d'ondes initialement traduit évoluera exactement de la même manière qu'en l'absence de translation. L'état final $|\psi'(t_1)\rangle$ pourra donc être obtenu à l'aide d'une simple translation à partir de l'état final $|\psi(t_1)\rangle$ que l'on aurait obtenu sans translation préalable. De manière générale, on pourra donc écrire que

$$|\psi'(t_1)\rangle = \hat{R}|\psi(t_1)\rangle = \hat{R}\hat{U}(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (2.26)$$

Mais, comme l'illustre la Fig. 2.3, il est tout aussi légitime⁽ⁱ⁾ d'écrire l'état $|\psi'(t_1)\rangle$ en faisant agir l'opérateur d'évolution sur l'état initial traduit $|\psi'(t_0)\rangle$, ce qui nous donne

$$|\psi'(t_1)\rangle = \hat{U}(t_1, t_0)|\psi'(t_0)\rangle = \hat{U}(t_1, t_0)\hat{R}|\psi(t_0)\rangle. \quad (2.27)$$

De l'égalité entre les éq. 2.26 et 2.27, valable pour tout état initial $|\psi(t_0)\rangle$, on peut déduire la relation

$$\hat{R}\hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_1, t_0)\hat{R} \quad (2.28)$$

ou encore

$$[\hat{R}, \hat{U}(t_1, t_0)] = 0. \quad (2.29)$$

⁽ⁱ⁾Remarquons que la démarche proposée ici par souci de simplicité est un peu trop restrictive. On pourrait tout à fait imaginer que les deux chemins aboutissent à des états mathématiques différant par un facteur de phase, qui décriraient bien le même état physique. Une telle situation correspond par exemple au cas d'une particule chargée se déplaçant dans un champ électrique uniforme.

En dérivant cette dernière expression par rapport à t_1 , et en utilisant l'éq. 2.13, on en déduit la relation annoncée, à savoir la commutation des opérateurs $\hat{R}$ et $\hat{H}(t)$:

$$[\hat{R}, \hat{H}(t)] = 0. \quad (2.30)$$

Une conséquence immédiate de ce résultat est que la grandeur R se conserve au cours du temps. On peut s'en convaincre à l'aide du théorème d'Ehrenfest généralisé (eq. 1.72), ou bien en calculant directement la valeur moyenne $\langle R \rangle(t)$:

$$\langle \psi(t) | \hat{R} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{R} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (2.31)$$

$$= \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) \hat{R} | \psi(t_0) \rangle \quad (2.32)$$

$$= \langle \psi(t_0) | \hat{R} | \psi(t_0) \rangle. \quad (2.33)$$

On s'approche donc du théorème de Noether, sans y être tout à fait car l'opérateur unitaire $\hat{R}$ n'étant pas *a priori* auto-adjoint, il ne correspond pas directement à une quantité observable.

Lorsque l'hamiltonien est indépendant du temps, la recherche de ses états propres sera en outre simplifiée par le fait que l'éq. 2.30 nous permet d'affirmer que les opérateurs $\hat{R}$ et $\hat{H}$ peuvent être diagonalisés dans une même base⁽ⁱⁱ⁾. On en verra un exemple avec le théorème de Bloch (2.5.1).

2.2.4 Générateur infinitésimal

Considérons ici le cas d'un groupe de symétrie continu. On peut alors caractériser les éléments de ce groupe à l'aide d'une fonction continue, notée $\mathcal{R}_a$, dépendant d'un paramètre a (constitué d'un ou éventuellement plusieurs nombres réels). L'effet de l'isométrie dans l'espace de Hilbert sera noté $\hat{R}_a$. Dans le cas d'un groupe de Lie, on pourra différencier cet opérateur par rapport à a , et considérer la transformation associée à une variation infinitésimale da du paramètre a . Par définition, on appelle générateur infinitésimal l'opérateur $\hat{G}$ défini par la relation

$$\hat{R}_{da} = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{G} da. \quad (2.34)$$

Remarquons que l'adjoint de cet opérateur s'écrit

$$\hat{R}_{da}^\dagger = \hat{I} + \frac{i}{\hbar} \hat{G}^\dagger da \quad (2.35)$$

Pour satisfaire l'unitarité de l'opérateur $\hat{R}_{da}$ (eq. 2.21), il est donc nécessaire et suffisant que $\hat{G} = \hat{G}^\dagger$. Le générateur infinitésimal $\hat{G}$ est ainsi un opérateur auto-adjoint auquel on pourra associer une grandeur physique observable. A l'aide de l'éq. 2.34, on peut exprimer cette observable sous la forme

$$\hat{G} = i\hbar \frac{\partial R_a}{\partial a} (a = 0). \quad (2.36)$$

⁽ⁱⁱ⁾ Cette propriété, bien connue pour deux observables, est également vérifiée dans le cas où l'un des opérateurs est unitaire. En effet, en introduisant les observables $\hat{A} = (\hat{R} + \hat{R}^\dagger)/2$ et $\hat{B} = (\hat{R} - \hat{R}^\dagger)/(2i)$, on montre aisément que $\hat{H}$, $\hat{A}$ et $\hat{B}$ commutent entre elles et donc que $\hat{H}$, $\hat{A}$ et $\hat{B}$ sont codiagonalisables. Les opérateurs $\hat{H}$ et $\hat{R} = \hat{A} + i\hat{B}$ peuvent donc être diagonalisés dans une même base.

Le système physique étant supposé invariant sous l'action du groupe continu considéré, on en déduit $[\hat{R}_{da}, \hat{H}] = 0$, ce qui – compte tenu de l'éq. 2.34 – se ramène à la condition

$$[\hat{G}, \hat{H}] = 0. \quad (2.37)$$

La grandeur physique G associée à l'observable $\hat{G}$ est donc une constante du mouvement : c'est la version quantique du théorème de Noether.

2.3 Parité

2.3.1 Systèmes invariants par parité

Commençons notre étude des groupes de symétrie par une invariance très simple, à savoir la parité. On pourra par exemple s'intéresser à un problème à une dimension associé à un potentiel décrit par une fonction $V(x)$ paire, soit $V(-x) = V(x)$, comme représenté Fig. 2.4(a). Un autre exemple de système invariant par parité est la molécule représentée Fig. 2.4(b), qui est invariante sous l'action d'une symétrie par rapport au plan $x = 0$, consistant à changer x en $-x$ tout en gardant les coordonnées y et z inchangées. Un troisième exemple d'opération de type parité est l'inversion, ou symétrie par rapport à un point, consistant à changer $\vec{r}$ et $-\vec{r}$. A titre d'exemple, la molécule de benzène représentée Fig. 2.4(c) admet une telle invariance (parmi d'autres). On dit d'une molécule admettant un centre d'inversion qu'elle est centro-symétrique. Le groupe de symétrie associé à un système invariant par parité est un groupe fini constitué de seulement deux éléments, l'opération de parité elle-même et l'identité.

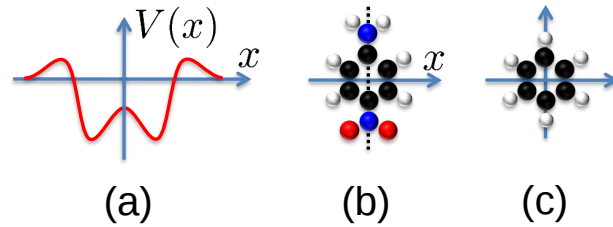


FIGURE 2.4 – (a) Exemple de puits de potentiel symétrique (ou pair). (b) Molécule de paranitroaniline $C_6H_4NH_2NO_2$. (c) Molécule de benzène C_6H_6 .

2.3.2 Opérateur parité

Dans le cas du mouvement d'une particule ponctuelle à une dimension, considérons l'opération de parité changeant x en $-x$. L'opérateur associé dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, noté $\hat{\Pi}_x$ et appelé opérateur parité, sera défini par son action sur une fonction d'onde $\psi(x)$ selon l'expression

$$(\hat{\Pi}_x \psi)(x) = \psi(-x). \quad (2.38)$$

L'opérateur $\hat{\Pi}_x$ a donc pour effet de retourner la fonction d'onde. On peut encore écrire l'expression ci-dessus sous la forme

$$\langle x | \hat{\Pi}_x | \psi \rangle = \langle -x | \psi \rangle \quad (2.39)$$

ce qui permet d'en déduire $\langle x | \hat{\Pi}_x = \langle -x |$. L'opérateur parité étant unitaire, et l'opération $x \mapsto -x$ étant sa propre inverse, on en déduit une autre définition de l'opérateur parité

$$\hat{\Pi}_x |x\rangle = |-x\rangle, \quad (2.40)$$

où nous reconnaissons l'application de l'éq. 2.25 au cas de l'opérateur parité, expression que nous aurions aussi pu prendre comme point de départ.

Dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, on peut distinguer la symétrie miroir $\hat{\Pi}_x$ correspondant à la symétrie par rapport au plan $x = 0$,

$$\left(\hat{\Pi}_x \psi\right)(x, y, z) = \psi(-x, y, z) \quad (2.41)$$

et l'inversion définie par $\hat{\Pi} = \hat{\Pi}_x \hat{\Pi}_y \hat{\Pi}_z$, ou encore par la relation

$$\left(\hat{\Pi} \psi\right)(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}) \quad (2.42)$$

Nous pouvons encore écrire l'action de ces opérateurs sur les fonctions de Dirac, ce qui nous donne

$$\hat{\Pi}_x |x, y, z\rangle = |-x, y, z\rangle \quad (2.43)$$

et

$$\hat{\Pi} |\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle. \quad (2.44)$$

2.3.3 Diagonalisation de l'opérateur parité

On peut facilement trouver dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ les valeurs propres de l'opérateur parité $\hat{\Pi}_x$ en remarquant que

$$\left(\hat{\Pi}_x^2 \psi\right)(x) = \left(\hat{\Pi}_x \psi\right)(-x) = \psi(x), \quad (2.45)$$

soit $\hat{\Pi}_x^2 = \hat{I}$. Les valeurs propres de l'opérateur $\hat{\Pi}_x$ sont donc les racines carrées de l'unité, soit ± 1 . Les états propres associés à la valeur propre $+1$, appelés états symétriques ou pairs, obéissent à la relation

$$\psi_S(-x) = \psi_S(x), \quad (2.46)$$

tandis que les états propres associés à la valeur propre -1 , appelés états antisymétriques ou impairs, obéissent à la relation

$$\psi_A(-x) = -\psi_A(x). \quad (2.47)$$

On pourrait procéder de même dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ pour trouver des fonctions propres symétriques et antisymétriques.

2.3.4 Conséquence de l'invariance par parité

Pour un système invariant par parité, la relation de commutation $[\hat{\Pi}_x, \hat{H}] = 0$ nous permet d'affirmer que $\hat{\Pi}_x$ et $\hat{H}$ peuvent être diagonalisés dans une même base. On peut donc chercher les états propres du système sous la forme d'états pairs ou impairs, démarche qui s'avère très utile pour rechercher les états propres associés à un puits de potentiel symétrique. De même, les états propres

d'une molécule invariante par parité comme celle représentée Fig. 2.4 pourront être cherchés sous la forme d'états symétriques ou antisymétriques.

2.4 Translations

2.4.1 Systèmes invariants par translation

Par système invariant par translation, on entend un système invariant par *toute* translation, quelle que soit la direction où l'amplitude de la translation considérée. Un tel système est donc nécessairement homogène puisque tous les points de l'espace jouent alors le même rôle.

2.4.2 Translation dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$

Considérons pour un problème à une dimension la translation $x \mapsto x + a$. D'après l'éq. 2.25, l'opérateur associé dans l'espace de Hilbert obéit à la relation

$$\hat{T}_a |x\rangle = |x + a\rangle \quad (2.48)$$

à savoir que $\hat{T}_a$ transforme une fonction de Dirac initialement centrée au point x en une fonction de Dirac centrée au point $x + a$. L'opérateur $\hat{T}_a$ étant unitaire, son adjoint $\hat{T}_a^\dagger$ n'est autre que la translation inverse $\hat{T}_a^{-1} = \hat{T}_{-a}$. On en déduit

$$\hat{T}_a^\dagger |x\rangle = \hat{T}_a^{-1} |x\rangle = \hat{T}_{-a} |x\rangle = |x - a\rangle \quad (2.49)$$

ce qui nous donne pour le bra correspondant

$$\langle x | \hat{T}_a = \langle x - a |. \quad (2.50)$$

On en déduit

$$\langle x | \hat{T}_a | \psi \rangle = \langle x - a | \psi \rangle = \psi(x - a) \quad (2.51)$$

ou encore

$$\left(\hat{T}_a \psi \right) (x) = \psi(x - a), \quad (2.52)$$

ce qui revient bien à décaler la fonction d'onde d'une quantité $+a$, comme représenté Fig. 2.2. Remarquons en outre que le groupe des translations est de nature *additive*, ce qui signifie

$$\hat{T}_{a+b} = \hat{T}_a \hat{T}_b = \hat{T}_b \hat{T}_a. \quad (2.53)$$

En effet, pour tout état $|x\rangle$, on peut écrire

$$\hat{T}_{a+b} |x\rangle = |x + (a + b)\rangle = |(x + a) + b\rangle = \hat{T}_b |x + a\rangle = \hat{T}_b \hat{T}_a |x\rangle. \quad (2.54)$$

On aurait pu montrer de même que $\hat{T}_{a+b} = \hat{T}_a \hat{T}_b$. En procédant comme en 2.2.4, on peut considérer la translation infinitésimale T_{da} . On a alors $\langle x | \hat{T}_{da} | \psi \rangle = \psi(x - da) = \psi(x) - (\partial\psi/\partial x)da$, soit

$$\langle x | \hat{T}_{da} | \psi \rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} da \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) \quad (2.55)$$

$$= \langle x | \left(\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x da \right) | \psi \rangle. \quad (2.56)$$

Cette dernière relation étant vérifiée pour tout état $|\psi\rangle$, on peut en déduire

$$\hat{T}_{da} = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x da. \quad (2.57)$$

L'impulsion $\hat{p}_x$ est donc le générateur infinitésimal du groupe des translations. En utilisant l'additivité établie plus haut, on peut alors écrire

$$\hat{T}_{a+da} = \hat{T}_{da} \hat{T}_a \quad (2.58)$$

$$= \left(\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x da \right) \hat{T}_a \quad (2.59)$$

$$= \hat{T}_a - \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \hat{T}_a da. \quad (2.60)$$

On en déduit

$$\frac{\hat{T}_{a+da} - \hat{T}_a}{da} = -\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \hat{T}_a \quad (2.61)$$

ou encore

$$\frac{d\hat{T}_a}{da} = -\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \hat{T}_a \quad (2.62)$$

Cette équation est parfaitement analogue à l'éq. 2.13 qui portait sur l'opérateur d'évolution. On peut donc en conclure que la solution sera similaire, à savoir une exponentielle d'opérateur (exactement comme si on avait affaire à une équation différentielle du premier ordre à coefficient constant portant sur une fonction scalaire). On peut donc écrire

$$\hat{T}_a = \exp \left(-\frac{i \hat{p}_x a}{\hbar} \right), \quad (2.63)$$

ce qui nous donne une expression explicite de l'opérateur translation à partir du générateur infinitésimal $\hat{p}_x$.

2.4.3 Translation dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$

Il est facile de généraliser la démarche précédente au cas d'un espace géométrique à trois dimensions. Dans ce cas, on peut en effet décomposer une translation selon le vecteur

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

comme la composition de trois translations selon les axes x , y et z , soit

$$\hat{T}_{\vec{a}} = \exp\left(-\frac{i\hat{p}_z a_z}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{p}_y a_y}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{p}_x a_x}{\hbar}\right). \quad (2.65)$$

En remplaçant le produit des exponentielles par l'exponentielle de la somme (eq. A.14), en vertu du fait que les opérateurs $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$ commutent entre eux, on obtient

$$\hat{T}_{\vec{a}} = \exp\left(-\frac{i(\hat{p}_x a_x + \hat{p}_y a_y + \hat{p}_z a_z)}{\hbar}\right). \quad (2.66)$$

On peut donc en déduire

$$\hat{T}_{\vec{a}} = \exp\left(-\frac{i\hat{\vec{p}} \cdot \vec{a}}{\hbar}\right) \quad (2.67)$$

Enfin, en développant au plus bas ordre l'éq. 2.66 dans le cas d'une translation infinitésimale, on obtient

$$\hat{T}_{d\vec{a}} = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x da_x - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_y da_y - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_z da_z. \quad (2.68)$$

En comparant avec l'éq. 2.34 étendue au cas tridimensionnel, on peut en déduire que les observables $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$ sont les générateurs infinitésimaux du groupe des translations.

2.4.4 Une nouvelle définition de l'observable impulsion

Partant de l'expression $\hat{\vec{p}} = (\hbar/i)\vec{\nabla}$, nous avons donc établi que, dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, les composantes cartésiennes de l'opérateur impulsion constituaient les générateurs infinitésimaux du groupe des translations. Mais nous pouvons renverser cette démarche, et définir directement l'opérateur impulsion comme le générateur infinitésimal du groupe des translations. L'avantage de cette nouvelle approche est qu'elle est plus générale et qu'elle peut donc s'appliquer à tout système physique.

Définition : Pour tout système physique, on appelle observable impulsion $\hat{\vec{p}}$ l'ensemble des trois opérateurs $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ définis comme les générateurs infinitésimaux du groupe des translations, de sorte qu'une translation infinitésimale $d\vec{a} = (da_x, da_y, da_z)$ du système soit représentée dans l'espace de Hilbert par l'opérateur

$$\hat{T}_{d\vec{a}} = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x da_x - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_y da_y - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_z da_z. \quad (2.69)$$

La translation $\hat{T}_{\vec{a}}$ de pas fini $\vec{a}$ est alors donnée par l'éq. 2.67.

Comme le groupe des translations est un groupe commutatif, on en déduit que les observables $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$ commutent entre elles. Dans le cas particulier où l'espace de Hilbert est $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, on peut chercher l'expression explicite de l'opérateur impulsion à partir de cette nouvelle définition en utilisant l'expression d'une translation infinitésimale

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{d\vec{a}} | \psi \rangle = \psi(\vec{r} - d\vec{a}) = \psi(\vec{r}) - \vec{\nabla} \psi \cdot d\vec{a} = \psi(\vec{r}) - \frac{i}{\hbar} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi \cdot d\vec{a} \quad (2.70)$$

En identifiant les termes de cette équation avec ceux de l'éq. 2.69, on retrouve à l'aide de notre

nouvelle définition l'expression bien connue de l'opérateur impulsion dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, soit

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (2.71)$$

Mais la définition donnée par l'éq. 2.69 présente l'avantage d'être plus générale que cette dernière équation, qui est limitée au cas de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Par exemple, dans le cas d'un système constitué d'un ensemble de N particules associé à l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{E}_N$, l'opérateur translation s'écrit sous la forme

$$\hat{T}_{d\vec{a}} = \hat{T}_{d\vec{a}}^{(1)} \otimes \hat{T}_{d\vec{a}}^{(2)} \otimes \cdots \otimes \hat{T}_{d\vec{a}}^{(N)} \quad (2.72)$$

$$= \left(\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}}_1 \cdot d\vec{a} \right) \left(\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}}_2 \cdot d\vec{a} \right) \cdots \left(\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}}_N \cdot d\vec{a} \right) \quad (2.73)$$

$$= \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \hat{\vec{p}}_j \cdot d\vec{a} \quad (2.74)$$

où $\hat{\vec{p}}_j$ est l'observable impulsion de la particule j (on entend par là soit l'opérateur agissant dans $\mathcal{E}_j$ soit son extension évidente dans $\mathcal{E}_H$). En identifiant avec l'éq. 2.69, on obtient l'expression de l'opérateur impulsion du système global :

$$\hat{\vec{P}} = \sum_{j=1}^N \hat{\vec{p}}_j. \quad (2.75)$$

On retrouve ainsi que l'impulsion du système global est la somme des impulsions de ses constituants, ici les N particules considérées.

2.4.5 Diagonalisation de l'opérateur translation dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$

Sachant que les opérateurs $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$ commutent entre eux, cherchons une base propre commune à ces trois opérateurs dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Appelons p_x , p_y et p_z les valeurs propres correspondantes, la présence éventuelle du chapeau nous permettant de faire la distinction entre les opérateurs $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$, et les scalaires p_x , p_y et p_z correspondant aux valeurs propres considérées. Un vecteur propre commun $|\psi\rangle$ obéira aux relations

$$\hat{p}_x |\psi\rangle = p_x |\psi\rangle, \quad (2.76)$$

$$\hat{p}_y |\psi\rangle = p_y |\psi\rangle, \quad (2.77)$$

$$\hat{p}_z |\psi\rangle = p_z |\psi\rangle. \quad (2.78)$$

Pour déterminer le vecteur propre commun $|\psi\rangle$, commençons par rechercher les fonctions propres de l'opérateur $\hat{p}_x$. L'éq. 2.76 s'écrit

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi(x, y, z). \quad (2.79)$$

Il s'agit d'une équation différentielle linéaire du premier ordre, dont la solution est unique si nous connaissons la condition initiale $\psi(0, y, z)$ en $x = 0$,

$$\psi(x, y, z) = \psi(0, y, z) \exp\left(\frac{ip_x x}{\hbar}\right). \quad (2.80)$$

La fonction $\psi(0, y, z)$ étant fonction propre de l'opérateur $\hat{p}_y$ pour la valeur propre p_y , on obtient de même

$$\psi(0, y, z) = \psi(0, 0, z) \exp\left(\frac{ip_y y}{\hbar}\right). \quad (2.81)$$

Enfin, la fonction $\psi(0, 0, z)$ étant fonction propre de l'opérateur $\hat{p}_z$ pour la valeur propre p_z , on obtient

$$\psi(0, 0, z) = \psi(0, 0, 0) \exp\left(\frac{ip_z z}{\hbar}\right). \quad (2.82)$$

A une constante multiplicative près, la fonction propre est donc déterminée de manière unique par la donnée des trois valeurs propres, soit

$$\psi(x, y, z) = \psi(0, 0, 0) \exp\left(\frac{i(p_x x + p_y y + p_z z)}{\hbar}\right) \quad (2.83)$$

ou encore

$$\psi(\vec{r}) \propto \exp\left(\frac{i\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}\right). \quad (2.84)$$

En d'autres termes, les opérateurs $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, et $\hat{p}_z$ constituent un ECOC. La base propre commune à ces trois opérateurs n'est autre que la base continue $\{|p_x, p_y, p_z\rangle\}$ déjà rencontrée au chapitre précédent. Cette base propre est à l'évidence une base propre de l'opérateur translation, avec

$$\hat{T}_{\vec{a}}|p_x, p_y, p_z\rangle = \exp\left(-\frac{i\vec{p} \cdot \vec{a}}{\hbar}\right)|p_x, p_y, p_z\rangle. \quad (2.85)$$

On peut remarquer que les valeurs propres sont des nombres complexes de module égal à 1, ce qui n'est bien entendu pas surprenant pour un opérateur unitaire.

2.4.6 Conséquence de l'invariance par translation

Pour un système invariant par translation, nous savons que l'hamiltonien commute avec l'opérateur translation $\hat{T}_{\vec{a}}$ pour toute valeur du vecteur $\vec{a}$. En considérant le cas de translations infinitésimales selon les axes x , y et z , on peut en conclure que l'hamiltonien commute avec les générateurs infinitésimaux $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$, conformément à l'éq. 2.37. On peut donc écrire

$$[\hat{H}, \hat{p}_x] = [\hat{H}, \hat{p}_y] = [\hat{H}, \hat{p}_z] = 0. \quad (2.86)$$

On en déduit deux conséquences importantes. D'une part, il sera possible de diagonaliser les opérateurs $\hat{H}$, $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$ dans une même base, ce qui simplifiera la recherche des états propres de l'hamiltonien. D'autre part, en raison du théorème d'Ehrenfest généralisé, l'impulsion d'un système invariant par translation est une constante du mouvement, en conformité avec le théorème de Noether. Ce résultat s'appliquera par exemple à l'impulsion totale d'une assemblée de N particules

interagissant entre elles, comme un atome.

Dans le cas de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, l'ensemble $\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$ constitue déjà un ECOC, associé à la base propre unique $\{|p_x, p_y, p_z\rangle\}$. Cette base est donc nécessairement la base propre commune aux opérateurs $\hat{H}$, $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$. Ce résultat n'est pas surprenant car, dans le cas du mouvement d'une particule sans spin de masse m , l'hamiltonien agissant dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ s'écrit $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m_0) + V(\hat{\vec{r}})$, où m_0 est la masse de la particule. Mais si le système est invariant par toute translation, alors le potentiel $V(\vec{r})$ est nécessairement indépendant de $\vec{r}$ et peut donc être pris égal à zéro grâce à un choix judicieux de l'origine des énergies. L'hamiltonien se réduit donc au seul terme d'énergie cinétique $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m_0)$. Comme l'hamiltonien ne s'exprime qu'en fonction de l'impulsion, il n'est pas surprenant que les vecteurs propres de l'impulsion soient vecteurs propres de l'hamiltonien. On obtient

$$\hat{H}|p_x, p_y, p_z\rangle = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0}|p_x, p_y, p_z\rangle. \quad (2.87)$$

On retrouve ici les niveaux d'énergie d'une particule libre.

2.5 Théorème de Bloch

Considérons maintenant un système dont le groupe de symétrie n'est plus un groupe continu mais un groupe discret, en l'occurrence le groupe des translations de pas $m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, où $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$ et où les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont trois vecteurs linéairement indépendants (mais pas nécessairement orthogonaux). C'est par exemple le cas du cristal représenté Fig. 2.5, associé à une maille élémentaire constituée ici de deux atomes. L'étude de tels systèmes est très importante car elle nous permettra d'accéder au monde de la physique du solide, avec à la clé la compréhension des bandes d'énergie dans les solides et de la nature conductrice ou non de certains matériaux, ce dernier point étant discuté plus particulièrement au chapitre 8.

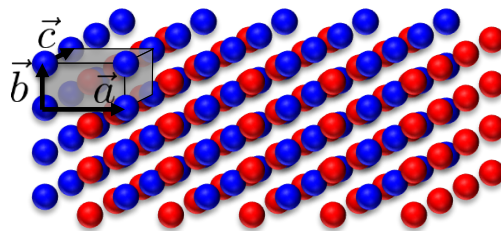


FIGURE 2.5 – Un cristal correspond à la reproduction périodique d'un motif élémentaire (grisé sur la figure), translaté d'une quantité $m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, où m , n et p décrivent l'ensemble des nombres entiers.

2.5.1 Théorème de Bloch à une dimension

Commençons par étudier un modèle simple de solide cristallin à une dimension spatiale, correspondant par exemple à une chaîne linéaire d'atomes identiques avec une période spatiale a correspondant à la distance entre deux atomes voisins. On s'intéresse au mouvement d'un électron dans un tel système, et on écrit l'hamiltonien agissant dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ à l'aide de l'expression usuelle

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_0} + V(\hat{x}), \quad (2.88)$$

où le potentiel $V(x)$ obéit ici à la condition $V(x - a) = V(x)$, valable pour tout x . La Fig. 2.6 représente un exemple de tel potentiel, chaque puits de potentiel étant centré sur l'un des atomes de la chaîne linéaire. Le groupe de symétrie est ici engendré par l'opérateur translation $\hat{T}_a$. D'après

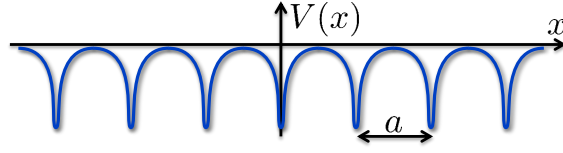


FIGURE 2.6 – Potentiel périodique à une dimension de période a .

ce que nous avons vu plus haut, l'invariance du système sous l'action de l'opérateur $\hat{T}_a$ nous permet de conclure que $\hat{H}$ et $\hat{T}_a$ commutent, ce qui nous autorise à chercher une base propre commune à ces deux opérateurs. Cherchons donc la forme générale des vecteurs propres de l'opérateur $\hat{T}_a$, en écrivant

$$\hat{T}_a |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle. \quad (2.89)$$

L'opérateur $\hat{T}_a$ étant un opérateur unitaire, nous savons que ses valeurs propres sont des nombres complexes de module égal à 1. Posons alors

$$\lambda = \exp(-ik_x a) \quad (2.90)$$

où k_x est un nombre réel *a priori* compris dans l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$, ce qui permettra à λ de décrire l'ensemble des nombres complexes de module égal à 1. Compte tenu de la forme générale des valeurs propres de l'opérateur translation, donnée par exemple par l'éq. 2.85, il est tentant d'interpréter k_x comme le vecteur d'onde $p_x/\hbar$ de la particule. Cette analogie, souvent utile, n'est pas complète car les fonctions propres proportionnelles à $\exp(ik_x x)$ que nous avons obtenues plus haut étaient les vecteurs propres du générateur infinitésimal $\hat{p}_x$, qui ne commute pas avec l'hamiltonien considéré ici. À l'inverse du vecteur d'onde, qui peut prendre n'importe quelle valeur réelle, le paramètre k_x n'est donc défini ici que dans l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$. Ainsi, les règles habituelles de conservation du vecteur d'onde devront s'entendre modulo $2\pi/a$. Nous pouvons alors donner une première formulation du théorème de Bloch.

Théorème de Bloch (version 1). Les états propres $|\psi\rangle$ d'un système associé à un potentiel périodique de période a peuvent être cherchés sous la forme de fonctions propres de l'opérateur $\hat{T}_a$, soit

$$\hat{T}_a |\psi\rangle = e^{-ik_x a} |\psi\rangle \quad (2.91)$$

où k_x est un paramètre assimilé au vecteur d'onde et appartenant à l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$. On pourra donc écrire

$$\psi(x - a) = e^{-ik_x a} \psi(x). \quad (2.92)$$

Bien que k_x ne soit pas exactement le vecteur d'onde et que $\psi(x)$ ne soit pas une onde plane,

il est néanmoins possible – sans perte de généralité – de chercher cette fonction sous la forme du produit de l'onde plane $\exp(ik_x x)$ par une enveloppe *a priori* arbitraire $u(x)$, soit $\psi(x) = e^{ik_x x} u(x)$. Calculons alors la fonction d'onde translatée

$$\psi(x - a) = e^{ik_x(x-a)} u(x - a) = e^{-ik_x a} e^{ik_x x} u(x - a). \quad (2.93)$$

On peut en conclure que $\hat{T}_a |\psi\rangle = e^{-ik_x a} |\psi\rangle$ si et seulement si $u(x - a) = u(x)$ pour tout x , ce qui revient à dire que la fonction $u(x)$ est une fonction périodique de période a . Ceci nous conduit à la seconde formulation du théorème de Bloch.

Théorème de Bloch (version 2). Les états propres $|\psi\rangle$ d'un système associé à un potentiel périodique de période a peuvent être cherchés sous la forme du produit d'une onde plane par une fonction $u(x)$ périodique de période a , soit

$$\psi(x) = e^{ik_x x} u(x). \quad (2.94)$$

où k_x est un paramètre assimilé au vecteur d'onde et appartenant à l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$.

2.5.2 Recherche des fonctions propres

Cherchons les états propres $|\psi\rangle$ de l'hamiltonien, obéissant donc à l'équation $\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$, pour une fonction d'onde $\psi(x)$ donnée par l'éq. 2.94 et pour une valeur donnée du paramètre k_x . Calculons tout d'abord l'action de l'opérateur impulsion sur la fonction $\psi(x)$. On obtient

$$\hat{p}_x \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ik_x x} u(x) = \frac{\hbar}{i} \left(ik_x e^{ik_x x} u(x) + e^{ik_x x} \frac{\partial u}{\partial x} \right) = e^{ik_x x} (\hbar k_x + \hat{p}_x) u(x). \quad (2.95)$$

De même,

$$\hat{p}_x^2 \psi(x) = \hat{p}_x e^{ik_x x} (\hbar k_x + \hat{p}_x) u(x) = e^{ik_x x} (\hbar k_x + \hat{p}_x)^2 u(x). \quad (2.96)$$

En remplaçant dans l'équation $\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$, on obtient donc

$$e^{ik_x x} \frac{(\hat{p}_x + \hbar k_x)^2}{2m_0} u(x) + V(x) e^{ik_x x} u(x) = E e^{ik_x x} u(x). \quad (2.97)$$

ou encore, après simplification,

$$\left(\frac{(\hat{p}_x + \hbar k_x)^2}{2m_0} + V(x) \right) u(x) = E u(x). \quad (2.98)$$

On peut écrire cette équation sous la forme

$$\hat{H}_{k_x} |u\rangle = E |u\rangle, \quad (2.99)$$

où l'hamiltonien $\hat{H}_{k_x}$ est défini par

$$\hat{H}_{k_x} = \frac{(\hat{p}_x + \hbar k_x)^2}{2m_0} + V(\hat{x}). \quad (2.100)$$

Cet hamiltonien agit dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_a$ des fonctions périodiques de période a , muni du produit scalaire hermitien

$$\langle u|v \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} u^*(x)v(x)dx. \quad (2.101)$$

Grâce au théorème de Bloch, et en nous appuyant sur la symétrie du problème, nous pouvons donc travailler dans l'espace $\mathcal{E}_a$, beaucoup plus petit que l'espace $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ initial. La résolution du problème s'en trouvera ainsi grandement simplifiée.

2.5.3 Bandes d'énergie

La recherche des fonctions périodiques $u(x)$ solutions de l'éq. 2.98 est similaire à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, au décalage près de l'impulsion d'une quantité $\hbar k_x$. La fonction $u(x)$ étant périodique, le problème se ramène à la recherche des fonctions propres de $\hat{H}_{k_x}$ dans l'intervalle $[-a/2, a/2[$, avec les deux conditions aux limites $u(-a/2) = u(a/2)$ et $u'(-a/2) = u'(a/2)$, où $u'(x)$ représente ici la dérivée de la fonction $u(x)$. En effet, nous savons que la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues en tout point où le potentiel prend des valeurs finies. Ces deux conditions jouent le même rôle que les deux conditions intervenant dans la recherche des états liés d'un puits de potentiel, où on impose à la fonction d'onde de tendre exponentiellement vers zéro pour $x \rightarrow \infty$ et pour $x \rightarrow -\infty$. Dans un cas comme dans l'autre, l'effet de ces deux conditions est qu'il n'existe pas de solution physiquement acceptable pour la plupart des valeurs de E . Seules certaines valeurs bien particulières de l'énergie pourront convenir, ce qui donne lieu à une quantification des niveaux d'énergie. On trouvera avec l'exercice C.8 une autre démonstration de ce résultat obtenu ici de manière qualitative. Cette quantification des valeurs propres étant établie, appelons $E_n(k_x)$ la valeur propre obtenue, où $n \in \mathbb{N}$. En effet, cette grandeur est une fonction continue du paramètre k_x puisque l'hamiltonien $\hat{H}_{k_x}$ est lui-même une fonction continue de k_x . De même, les états propres obtenus seront notés $|u_{n,k_x}\rangle$. On obtient finalement les états propres $|\psi_{n,k_x}\rangle$ de l'hamiltonien $\hat{H}$, soit

$$\hat{H} |\psi_{n,k_x}\rangle = E_n(k_x) |\psi_{n,k_x}\rangle, \quad (2.102)$$

avec

$$\langle x|\psi_{n,k_x}\rangle = e^{ik_x x} \langle x|u_{n,k_x}\rangle \quad (2.103)$$

et

$$\hat{H}_{k_x} |u_{n,k_x}\rangle = E_n(k_x) |u_{n,k_x}\rangle. \quad (2.104)$$

On peut donc déduire de ces résultats que lorsque k_x décrit l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$, l'énergie $E_n(k_x)$ décrit un intervalle $[\min(E_n(k_x)), \max(E_n(k_x))]$ que l'on appellera une bande d'énergie. Pour des valeurs de E situées entre les bandes d'énergie obtenues pour les différentes valeurs de n , il ne sera pas possible de trouver de solution à l'équation $\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$. On parle alors de *bandes d'énergie*

interdites (ou encore de *gap* en anglais).

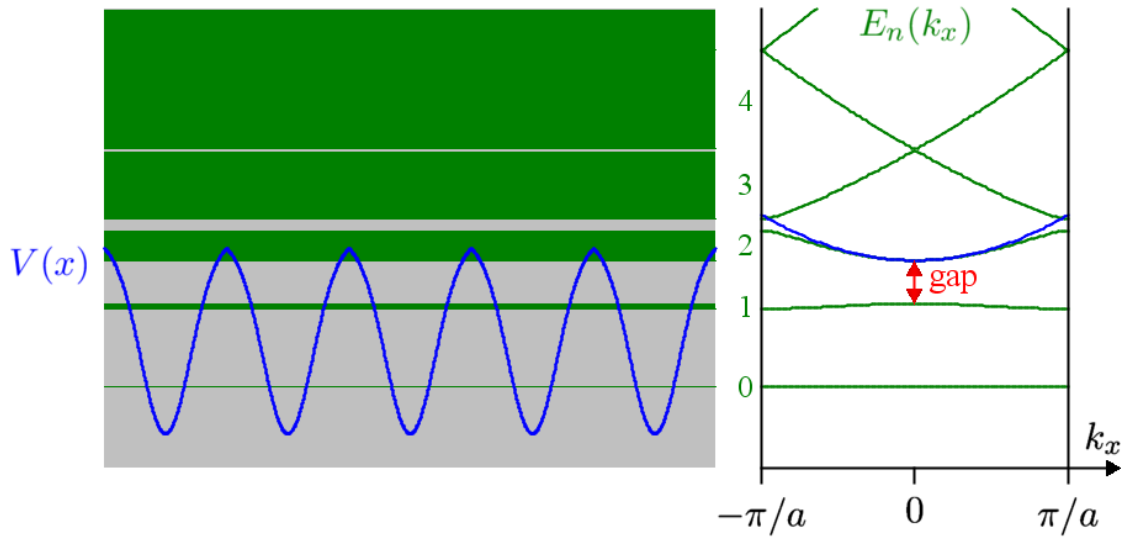


FIGURE 2.7 – Bandes d'énergie pour un potentiel périodique à une dimension, obtenues à l'aide de la méthode numérique faisant l'objet de l'exercice C.8.

La Fig. 2.7 représente les bandes d'énergie calculées numériquement pour un exemple de potentiel périodique. On observe effectivement les bandes d'énergie attendues. On peut remarquer que la largeur de la bande interdite dépend fortement de la valeur de n . Pour $n = 0$, l'énergie $E_0(k_x)$ est ici quasiment-indépendante de k_x . On peut interpréter ce résultat en notant que pour le niveau fondamental de chaque puits de potentiel, la fonction d'onde tend très vite vers zéro lorsqu'on s'éloigne du centre du puits, ce qui limite la probabilité d'effet tunnel et donc le couplage entre puits voisins. Lorsque n augmente, l'extension spatiale plus grande de la fonction propre du puits isolé lui permet d'explorer les puits voisins et l'effet tunnel peut alors se manifester, donnant lieu à une dispersion de la fonction $E_n(k_x)$. Enfin, pour de grandes valeurs de n , le terme d'énergie potentielle devient négligeable devant l'énergie cinétique, de sorte que l'énergie s'écrit simplement $E = p_x^2/(2m_0)$, où p_x est l'impulsion. Dans cette limite, la fonction propre peut alors s'écrire

$$\psi(x) = e^{ip_x x/\hbar} = e^{ik_x x} e^{i(p_x/\hbar - k_x)x} = e^{ik_x x} e^{i2\pi n x/a} \quad (2.105)$$

où $n = \lfloor (p_x a/\hbar + \pi)/(2\pi) \rfloor$ et $k_x = p_x/\hbar - n2\pi/a \in [-\pi/a, \pi/a[$. Comme la fonction $\exp(i2\pi n x/a)$ est une fonction périodique de période a , l'éq. 2.105 est bien conforme au théorème de Bloch. La fonction $E_n(k_x)$ observée à la Fig. 2.7 pour de grandes valeurs de n correspond alors à la parabole $p_x^2/(2m_0)$ repliée à l'intérieur de l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$, le gap entre bandes successives tendant alors vers zéro.

Enfin, on peut remarquer que la variation de la fonction $E_n(k_x)$ au voisinage de $k_x = 0$ est parabolique (même si dans la simulation présentée ici la zone où la variation est quadratique devient minuscule pour de grandes valeurs de n). Pour une bande n donnée, on posera alors

$$E_n(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} \quad (2.106)$$

où m^* est la *masse effective* de la particule pour cette bande. En interprétant k_x comme le vecteur d'onde et donc $\hbar k_x$ comme l'impulsion, on pourra interpréter $E_n(k_x)$ comme une énergie cinétique. Le réseau périodique aura alors simplement pour effet de remplacer la masse de l'électron m_0 par la masse effective m^* .

Remarquons enfin que la variation de l'énergie en fonction de k_x permet d'exprimer la vitesse moyenne de la particule lorsqu'elle est placée dans une bande donnée. Comme montré en B.4, la vitesse moyenne s'écrit en effet

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n}{dk_x}. \quad (2.107)$$

Dans le cas d'une variation parabolique décrite par l'éq. 2.106, on obtient alors $\langle v_x \rangle = \hbar k_x / m^*$, ce qui conforte l'interprétation de k_x en termes de vecteur d'onde.

2.5.4 Réseau périodique à trois dimensions

Dans le cas d'un cristal à trois dimensions, on pourra raisonner de même avec un potentiel $V(\vec{r})$ admettant la périodicité du réseau cristallin, c'est à dire

$$V(\vec{r} + n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}) = V(\vec{r}) \quad (2.108)$$

pour tout triplet $(n_a, n_b, n_c) \in \mathbb{Z}^3$. Le théorème de Bloch nous permettra d'écrire les fonctions propres du problème sous la forme

$$\hat{H} |\psi_{n,\vec{k}}\rangle = E_n(\vec{k}) |\psi_{n,\vec{k}}\rangle \quad (2.109)$$

avec

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.110)$$

où la fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ présente comme $V(\vec{r})$ la périodicité du réseau cristallin. Le vecteur $\vec{k}$ est alors défini dans une zone de l'espace de Fourier appelée première zone de Brillouin, qui est l'équivalent tridimensionnel de l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$ de notre modèle unidimensionnel. La Fig. 2.8 représente

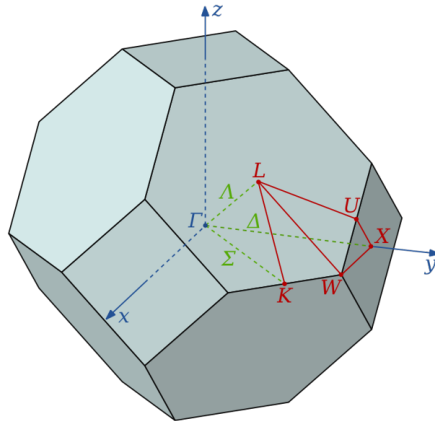


FIGURE 2.8 – Représentation dans l'espace de Fourier de la première zone de Brillouin, correspondant à la zone de définition du vecteur d'onde $\vec{k}$, pour un réseau cubique à faces centrées.

cette zone dans le cas de la structure cristalline adoptée par des matériaux semiconducteurs comme le silicium et l'arséniure de gallium. Sans rentrer dans le détail, on peut comprendre que selon la direction de propagation dans le réseau cristallin tri-dimensionnel, le paramètre a devra être remplacé par des valeurs plus ou moins grandes, ce qui donne lieu à la forme d'octaèdre tronqué représentée ici.

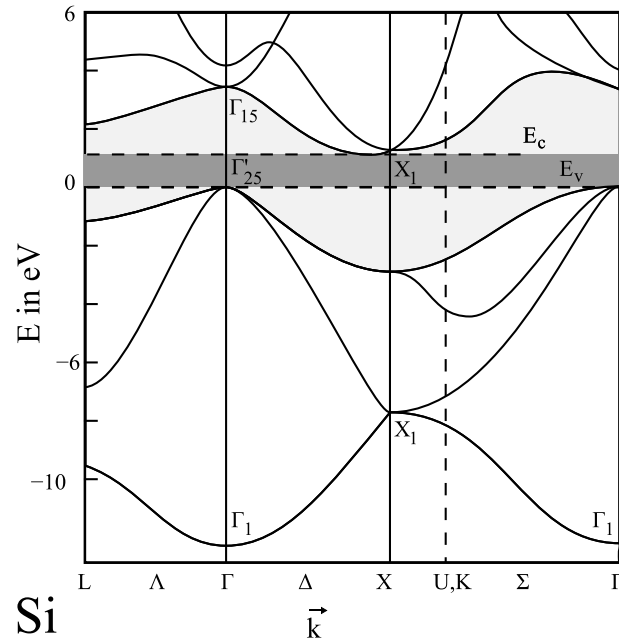


FIGURE 2.9 – Bandes d'énergie calculées pour le Silicium [8]. Les symboles figurant sur l'axe des abscisses représentent certains points particuliers de la première zone de Brillouin.

La Fig. 2.9 représente les bandes d'énergie calculées pour un cristal de Silicium. On retrouve un comportement qualitativement similaire à celui de notre calcul simplifié à une dimension, avec notamment une bande d'énergie interdite représentée en gris.

Chapitre 3

Méthodes d'approximation

Seuls certains problèmes, comme par exemple l'oscillateur harmonique (voir PHY3X061, section 5.3) ou le mouvement d'une particule chargée dans un potentiel coulombien (5.3), peuvent être résolus de manière exacte. Dans nombre de cas, une telle résolution sera hors de portée et il sera nécessaire d'avoir recours à des approximations, permettant de déterminer une solution approchée du problème considéré. L'objet de ce chapitre est d'aborder les deux méthodes les plus couramment employées à cet effet, à savoir la méthode des perturbations et la méthode variationnelle. D'autres méthodes d'approximation, reposant sur une résolution directe de l'équation de Schrödinger en fonction du temps, seront également abordées au Chapitre 9.

3.1 Méthode des perturbations

3.1.1 Principe

La méthode des perturbations porte sur la recherche approximative des valeurs propres et vecteurs propres d'un hamiltonien indépendant du temps, $\hat{H}$, sachant que cet hamiltonien peut s'écrire $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, où $\hat{H}_0$ représente l'hamiltonien principal tandis que $\hat{W}$ est une perturbation, supposée petite devant $\hat{H}_0$ ⁽ⁱ⁾. On supposera que les vecteurs propres et valeurs propres de $\hat{H}_0$ sont connus, et on notera

$$\hat{H}_0|n, r\rangle = E_n|n, r\rangle, \quad (3.1)$$

avec $r \in \{1, 2, \dots, g_n\}$, où l'entier g_n représente la dégénérescence du niveau d'énergie E_n . Afin d'explicitier le fait que $\hat{W}$ est petit devant $\hat{H}_0$, on posera $\hat{W} = \lambda\hat{H}_1$, où $\hat{H}_1$ est du même ordre de grandeur que $\hat{H}_0$, tandis que le nombre réel positif λ est supposé très petit devant 1. L'idée de base de la méthode des perturbations consiste à considérer les vecteurs propres $|\psi(\lambda)\rangle$ et valeurs propres $E(\lambda)$ de l'hamiltonien $\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$, et à effectuer un développement limité en fonction de λ lorsque λ tend vers zéro. Cette approche nous permet d'écrire

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (3.2)$$

⁽ⁱ⁾La question délicate du domaine de validité de la méthode des perturbations et de ce que l'on entend par l'hypothèse " $\hat{W}$ petit devant $\hat{H}_0$ " sera évoquée en 3.1.4.

et

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (3.3)$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit alors

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle \quad (3.4)$$

ou encore

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots) (|\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (3.5)$$

En identifiant les coefficients d'ordres successifs dans les polynômes en λ figurant dans les deux membres de l'égalité ci-dessus, on obtient une série d'équations dont les premiers termes s'écrivent

$$\hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle \quad (3.6)$$

$$\hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle \quad (3.7)$$

$$\hat{H}_0 |\psi^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi^{(1)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(2)}\rangle + E^{(1)} |\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\psi^{(0)}\rangle. \quad (3.8)$$

La méthode des perturbations consiste à résoudre successivement cette hiérarchie d'équations afin d'aller jusqu'à l'ordre d'approximation souhaité. Nous allons ci-dessous développer cette approche seulement jusqu'au second ordre, ce qui est suffisant pour de nombreuses applications, mais la même démarche pourrait être étendue au-delà si nécessaire. Bien entendu, l'ordre zéro de la méthode des perturbations correspond au cas $\lambda = 0$, c'est à dire à l'absence de perturbation $\hat{W} = \lambda \hat{H}_1$. L'éq. 3.6 nous permet ainsi de retrouver que l'énergie $E^{(0)}$ est l'une des valeurs propres de $\hat{H}_0$. Pour la suite du traitement de la méthode des perturbations, il sera crucial de prendre en compte la nature dégénérée ou non du niveau $E^{(0)}$ considéré.

3.1.2 Cas d'un niveau non dégénéré

Considérons le cas où le niveau considéré est non dégénéré. L'éq. 3.6 nous conduit à poser $E^{(0)} = E_n$ et $|\psi^{(0)}\rangle = |n\rangle$, où E_n est l'une des valeurs propres de $\hat{H}_0$ ⁽ⁱⁱ⁾. L'éq. 3.7 devient alors

$$\hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |n\rangle = E_n |\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |n\rangle. \quad (3.9)$$

En multipliant à gauche l'équation ci-dessus par le bra $\langle m|$, on obtient

$$\langle m|\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle + \langle m|\hat{H}_1|n\rangle = E_n \langle m|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} \langle m|n\rangle. \quad (3.10)$$

Sachant que $\langle m|\hat{H}_0 = E_m \langle m|$, on en déduit

$$\langle m|\hat{H}_1|n\rangle = (E_n - E_m) \langle m|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} \langle m|n\rangle. \quad (3.11)$$

⁽ⁱⁱ⁾ On omet dans ce cas l'indice r dans l'expression de l'état $|n\rangle$ car le niveau E_n est supposé non dégénéré.

En appliquant ce résultat au cas $m = n$, nous obtenons $\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle = E^{(1)} \langle n | n \rangle = E^{(1)}$, ce qui nous donne le terme d'ordre 1 dans le développement de l'énergie perturbée

$$E^{(1)} = \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle. \quad (3.12)$$

Appliquons maintenant l'éq. 3.11 au cas $m \neq n$, ce qui implique $\langle m | n \rangle = 0$. Nous obtenons alors

$$\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle = (E_n - E_m) \langle m | \psi^{(1)} \rangle. \quad (3.13)$$

Comme la valeur propre E_n est supposée non dégénérée, et donc différente de E_m , nous pouvons en déduire

$$\langle m | \psi^{(1)} \rangle = \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_m}. \quad (3.14)$$

Cette équation nous permet de déterminer $\langle m | \psi^{(1)} \rangle$ pour tout m différent de n , mais ne nous dit rien sur $\langle n | \psi^{(1)} \rangle$. Il est naturel de chercher à déterminer ce coefficient manquant du développement de $|\psi^{(1)}\rangle$ en utilisant la condition de normalisation du ket $|\psi(\lambda)\rangle$, que l'on développe au premier ordre en λ

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \left(\langle n | + \lambda \langle \psi^{(1)} | \right) \left(| n \rangle + \lambda | \psi^{(1)} \rangle \right) + O(\lambda^2) \quad (3.15)$$

$$= 1 + \lambda \left(\langle n | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | n \rangle \right) + O(\lambda^2). \quad (3.16)$$

Pour que le ket $|\psi(\lambda)\rangle$ soit normé, il est nécessaire que la partie réelle de $\langle n | \psi^{(1)} \rangle$ soit nulle⁽ⁱⁱⁱ⁾. Posons donc $\langle n | \psi^{(1)} \rangle = i\beta$, où β est un nombre réel *a priori* indéterminé. En nous aidant de cette valeur, ainsi que de l'éq. 3.14, on peut finalement écrire

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m | \psi^{(1)} \rangle = |n\rangle \langle n | \psi^{(1)} \rangle + \sum_{m \neq n} |m\rangle \langle m | \psi^{(1)} \rangle = i\beta |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_m} |m\rangle. \quad (3.17)$$

Le réel β est ainsi un paramètre libre, qui peut prendre n'importe quelle valeur sans que l'éq. 3.7 ne cesse d'être vérifiée. Une telle indétermination, surprenante au premier abord, s'explique par le lien entre β et la phase globale du vecteur d'état. En effet, au premier ordre en λ , on peut écrire

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + O(\lambda^2) \quad (3.18)$$

$$= (1 + i\lambda\beta) |n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_m} |m\rangle + O(\lambda^2) \quad (3.19)$$

$$= e^{i\lambda\beta} \left(|n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_n - E_m} |m\rangle \right) + O(\lambda^2) \quad (3.20)$$

où l'on a utilisé le développement $e^{i\lambda\beta} = 1 + i\lambda\beta + O(\lambda^2)$. Les différentes valeurs de β correspondent donc à différents choix de la phase globale du vecteur d'état. Or, nous savons que cette phase n'a pas d'incidence sur les valeurs moyennes des grandeurs physiques ou sur les probabilités de mesure

⁽ⁱⁱⁱ⁾ On obtiendrait de même des conditions sur $|\psi^{(2)}\rangle$, $|\psi^{(3)}\rangle$, etc. en examinant les coefficients du polynôme de degrés supérieurs.

(voir 1.2). Il est donc parfaitement légitime de faire le choix $\beta = 0$. En imposant ainsi $\langle n|\psi^{(1)}\rangle = 0$, l'éq. 3.17 prend la forme plus simple

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\hat{H}_1|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle. \quad (3.21)$$

Ce résultat achève le calcul du terme d'ordre 1. Nous pouvons maintenant passer au terme d'ordre 2, en projetant l'éq. 3.8 sur le bra $\langle n|$.

$$\langle n|\hat{H}_0|\psi^{(2)}\rangle + \langle n|\hat{H}_1|\psi^{(1)}\rangle = E_n \langle n|\psi^{(2)}\rangle + E^{(1)} \langle n|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)} \langle n|n\rangle. \quad (3.22)$$

Sachant que $\langle n|\hat{H}_0 = E_n \langle n|$ et que $\langle n|\psi^{(1)}\rangle = 0$, nous en déduisons

$$E^{(2)} = \langle n|\hat{H}_1|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|\hat{H}_1|n\rangle|^2}{E_n - E_m}. \quad (3.23)$$

Il est utile de reformuler les expressions ainsi obtenues en éliminant le paramètre intermédiaire λ et en exprimant énergies et vecteurs propres perturbés directement en fonction des éléments de matrice de la perturbation $\hat{W}$. On peut alors résumer les résultats obtenus plus haut de la manière suivante.

Méthode des perturbations dans le cas non dégénéré

On considère un hamiltonien $\hat{H}_0$ dont les états propres $\{|n\rangle\}$ sont connus ($\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle$) et on lui ajoute une perturbation $\hat{W}$ petite devant $\hat{H}_0$. Dans le cas d'un niveau E_n supposé non dégénéré, on peut écrire l'énergie perturbée de l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$ sous la forme du développement

$$E = E_n + \delta E_n^{(1)} + \delta E_n^{(2)} + \dots \quad (3.24)$$

où $\delta E_n^{(k)}$ correspond au terme d'ordre k en $\hat{W}$ (ce qui signifie qu'en multipliant $\hat{W}$ par le facteur réel λ , on multiplie $\delta E_n^{(k)}$ par λ^k). On obtient alors les expressions suivantes du déplacement de l'énergie au premier ordre

$$\delta E_n^{(1)} = \langle n|\hat{W}|n\rangle \quad (3.25)$$

et au second ordre

$$\delta E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|\hat{W}|n\rangle|^2}{E_n - E_m}. \quad (3.26)$$

On développe de même l'état propre perturbé de $\hat{H}$ sous la forme

$$|\psi\rangle = |n\rangle + |\delta\psi_n^{(1)}\rangle + |\delta\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (3.27)$$

avec, au premier ordre,

$$|\delta\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\hat{W}|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle. \quad (3.28)$$

On a en effet $\delta E_n^{(k)} = \lambda^k E^{(k)}$ et $|\delta\psi^{(k)}\rangle = \lambda^k |\psi^{(k)}\rangle$. L'éq. 3.25 s'obtient alors en multipliant l'éq. 3.12 par λ , sachant que $\hat{W} = \lambda \hat{H}_1$. L'éq. 3.26 s'obtient de même en multipliant l'éq. 3.23 par λ^2 . L'éq. 3.28 s'obtient enfin en multipliant l'éq. 3.21 par λ .

On peut interpréter l'éq. 3.25 en remarquant que le déplacement du niveau au premier ordre est simplement égal à la valeur moyenne de la perturbation $\hat{W}$ dans le niveau considéré, soit $\langle n | \hat{W} | n \rangle$. On peut reformuler ce résultat en notant qu'au premier ordre l'énergie perturbée est égale à

$$E \approx E_n + \delta E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}_0 | n \rangle + \langle n | \hat{W} | n \rangle = \langle n | \hat{H} | n \rangle. \quad (3.29)$$

L'énergie perturbée d'un niveau donné est donc à peu près égale à la valeur moyenne de l'hamiltonien total dans l'état non perturbé, ce qui constitue un résultat relativement intuitif.

La méthode des perturbations est un outil très utile, non seulement pour effectuer plus simplement des calculs de niveaux d'énergie qui seraient autrement très compliqués voire impossibles à mettre en œuvre, mais également pour se forger une intuition des processus physiques à l'œuvre lorsqu'on perturbe un système donné. Ainsi, l'éq. 3.28 peut s'interpréter en notant que, sous l'action de la perturbation $\hat{W}$, l'état $|n\rangle$ va se mélanger avec les autres états $|m\rangle$, l'amplitude du mélange étant proportionnelle à l'élément de matrice entre les deux états, $\langle m | \hat{W} | n \rangle$, et inversement proportionnelle à l'écart en énergie entre les deux niveaux. Ce résultat général sera très utile pour identifier les niveaux pertinents, à savoir ceux qui sont couplés avec l'état de départ (i.e. $\langle m | \hat{W} | n \rangle \neq 0$) et qui en sont le plus proche en termes d'énergie ($|E_n - E_m|$ petit). En outre, ce sont ces mêmes états $|m\rangle$ qui contribueront majoritairement au déplacement de l'énergie au second ordre (eq. 3.26).

Rappelons que les résultats établis ci-dessus sont valables dès lors que le niveau considéré E_n est non dégénéré, y compris lorsque les niveaux E_m sont dégénérés pour $m \neq n$. Dans ce dernier cas, on pourra reformuler les équations ci-dessus en faisant apparaître explicitement la dégénérescence des niveaux m pour $m \neq n$, ce qui nous conduit à remplacer l'éq. 3.26 par

$$\delta E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{r=1}^{g_m} \frac{|\langle m, r | \hat{W} | n \rangle|^2}{E_n - E_m}, \quad (3.30)$$

et l'éq. 3.28 par

$$|\delta\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{r=1}^{g_m} \frac{\langle m, r | \hat{W} | n \rangle}{E_n - E_m} |m, r\rangle. \quad (3.31)$$

Mais si le niveau considéré E_n est lui-même dégénéré, le raisonnement effectué plus haut n'est plus valable et il faudra utiliser la méthode des perturbations dans le cas dégénéré, que nous allons maintenant aborder.

3.1.3 Cas d'un niveau dégénéré

Considérons maintenant le cas où le niveau considéré $E^{(0)} = E_n$ est dégénéré. On posera donc

$$\hat{H}_0 |n, r\rangle = E_n |n, r\rangle \quad (3.32)$$

où l'indice $r \in \{1, 2, \dots, g_n\}$, g_n étant la dimension du sous-espace propre associé. L'éq. 3.6 nous permet alors seulement d'affirmer que le vecteur $|\psi^{(0)}\rangle$ est un élément de ce sous-espace propre, soit

$$|\psi^{(0)}\rangle = \sum_{r=1}^{g_n} c_r |n, r\rangle. \quad (3.33)$$

En projetant maintenant l'éq. 3.7 sur le bra $\langle n, r|$, pour $r \in \{1, 2, \dots, g_n\}$, nous obtenons

$$\langle n, r|\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle + \langle n, r|\hat{H}_1|\psi^{(0)}\rangle = E_n \langle n, r|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} \langle n, r|\psi^{(0)}\rangle. \quad (3.34)$$

En remarquant que $\langle n, r|\hat{H}_0 = E_n \langle n, r|$ et en remplaçant $|\psi^{(0)}\rangle$ par son expression donnée par l'éq. 3.33 (l'indice muet r étant remplacé par r') on obtient

$$\langle n, r|\hat{H}_1 \sum_{r'=1}^{g_n} c_{r'} |n, r'\rangle = E^{(1)} c_r \quad (3.35)$$

ou encore, après multiplication par le paramètre λ ,

$$\sum_{r'=1}^{g_n} \langle n, r|\lambda \hat{H}_1 |n, r'\rangle c_{r'} = \lambda E^{(1)} c_r. \quad (3.36)$$

ce que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\sum_{r'=1}^{g_n} \langle n, r|\hat{W} |n, r'\rangle c_{r'} = \delta E^{(1)} c_r. \quad (3.37)$$

Ce système de g_n équations linéaires est en fait un problème de recherche de valeurs propres, le membre de gauche étant le produit matriciel entre la restriction de $\hat{W}$ au sous-espace propre considéré et le ket $|\psi^{(0)}\rangle$. Sous forme matricielle, on peut effectivement écrire

$$\begin{pmatrix} \langle n, 1|\hat{W}|n, 1\rangle & \cdots & \langle n, 1|\hat{W}|n, g_n\rangle \\ \langle n, 2|\hat{W}|n, 1\rangle & \cdots & \langle n, 2|\hat{W}|n, g_n\rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle n, g_n|\hat{W}|n, 1\rangle & \cdots & \langle n, g_n|\hat{W}|n, g_n\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{g_n} \end{pmatrix} = \delta E^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{g_n} \end{pmatrix}. \quad (3.38)$$

On en déduit la procédure à appliquer dans le cas d'un niveau dégénéré.

Méthode des perturbations dans le cas d'un niveau dégénéré

Pour un niveau E_n dégénéré, la méthode des perturbations consiste à rechercher les vecteurs propres et valeurs propres de la restriction de la perturbation $\hat{W}$ au sous-espace propre de $\hat{H}_0$ associé au niveau considéré. Les valeurs propres obtenues $\delta E^{(1)}$ correspondent aux déplacements du niveau au premier ordre, tandis que les vecteurs propres associés correspondent à l'ordre zéro de la méthode des perturbations. Le nombre de niveaux d'énergie obtenus pourra varier entre 1 et g_n selon le problème considéré, ce qui donnera souvent lieu à une levée de dégénérescence partielle ou totale du niveau initial.

L'intérêt de la méthode des perturbations est que la matrice à diagonaliser est beaucoup plus petite que s'il avait fallu diagonaliser directement l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$ dans l'ensemble de l'espace de Hilbert. Il suffit ici de diagonaliser la restriction de $\hat{H}$ au sous-espace propre de $\hat{H}_0$ considéré.

3.1.4 Domaine de validité

Il est assez délicat de préciser de manière à la fois générale et rigoureuse le domaine de validité de la méthode des perturbations, dans la mesure où la série donnée par l'éq. 3.24 n'est pas toujours une série convergente au sens mathématique du terme. On a parfois affaire à une série dite asymptotique, qui pourra sembler converger vers une bonne approximation de la valeur exacte si on ne conserve que les premiers termes, mais divergera si on additionne l'ensemble des termes de la série [1]. On considère toutefois que la méthode des perturbations donne de très bons résultats dans la limite où les éléments de matrice de $\hat{W}$ sont très petits devant les écarts en énergie. Dans le cas non dégénéré, le critère de validité à retenir peut donc s'écrire

$$|\langle m | \hat{W} | n \rangle| \ll |E_n - E_m|. \quad (3.39)$$

De manière qualitative, on peut en effet se convaincre que le rapport entre deux termes consécutifs du développement perturbatif est de l'ordre de $|\langle m | \hat{W} | n \rangle| / |E_n - E_m|$. C'est par exemple ce que l'on observe en comparant les termes d'ordre 1 (eq. 3.25) et d'ordre 2 (eq. 3.26). La condition exprimée par l'éq. 3.39 nous indique ainsi que les termes de la série seront bien de plus en plus petits, ce qui nous permet d'obtenir une bonne approximation du résultat exact en ne conservant qu'un ou deux termes du développement.

Dans le cas dégénéré, le critère de validité est similaire à celui formulé par l'éq. 3.39, à savoir que les éléments de matrice de $\hat{W}$ doivent être très petits devant l'écart en énergie $|E_n - E_m|$ entre le niveau E_n considéré et les autres niveaux d'énergie de l'hamiltonien non perturbé. Dans ce régime, le déplacement induit par la perturbation restera petit devant $|E_n - E_m|$.

3.1.5 Cas quasi-dégénéré

Dans certaines situations intermédiaires, aucun des deux cas dégénéré ou non n'est approprié pour appliquer la méthode des perturbations. C'est par exemple le cas du système dont les niveaux d'énergie non perturbés sont représentés Fig. 3.1. Les niveaux sont ici groupés par paquets tels que l'écart entre les paquets est grand devant l'ordre de grandeur typique, appelé w , des éléments de matrice de $\hat{W}$, mais où l'écart entre niveaux d'un même paquet est du même ordre que w . Si on s'intéresse au déplacement d'un niveau n donné appartenant au paquet appelé $\mathcal{N}$, on ne peut donc pas appliquer la méthode des perturbations dans le cas non dégénéré car il y a des niveaux très proche de E_n , correspondant à $m \in \mathcal{N}$, qui ne satisfont pas la condition donnée par l'éq. 3.39. On ne peut pas non plus appliquer directement la méthode des perturbations dans le cas dégénéré car les niveaux du paquet $\mathcal{N}$ ne sont pas exactement dégénérés. Toutefois, dans ce cas que nous appellerons quasi-dégénéré, notre intuition nous suggère que les états $|m\rangle$ tels que $m \notin \mathcal{N}$ ne contribueront pas significativement au déplacement des niveaux d'énergie du paquet $\mathcal{N}$ car ils satisfont la condition

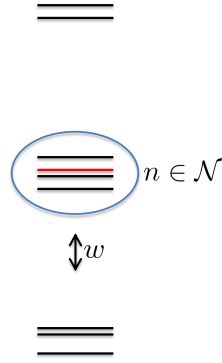


FIGURE 3.1 – Représentation des niveaux d'énergie non perturbés d'un système tels que certains niveaux E_m (pour $m \notin \mathcal{N}$) satisfassent la relation $|E_n - E_m| \gg w$, alors que d'autres niveaux (pour $m \in \mathcal{N}$) soient tels que $|E_n - E_m|$ est du même ordre que w , où w est l'ordre de grandeur typique des éléments de matrice de $\hat{W}$.

donnée par l'éq. 3.39. La méthode des perturbations dans le cas quasi-dégénéré consistera donc à ignorer ces niveaux $m \notin \mathcal{N}$ et à simplement diagonaliser la restriction de $\hat{H}$ au sous-espace associé à $m \in \mathcal{N}$. En appelant n un élément donné de $\mathcal{N}$, on peut justifier rigoureusement cette démarche en introduisant les opérateurs

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \sum_{m \in \mathcal{N}} (E_n - E_m) |m\rangle \langle m| \quad (3.40)$$

et

$$\hat{W}' = \hat{W} - \sum_{m \in \mathcal{N}} (E_n - E_m) |m\rangle \langle m|, \quad (3.41)$$

où l'on a retranché à $\hat{W}$ la quantité ajoutée à $\hat{H}_0$, de sorte que la somme $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} = \hat{H}'_0 + \hat{W}'$ est inchangée. Pour tout $m \in \mathcal{N}$, on a maintenant $\hat{H}'_0 |m\rangle = E_n |m\rangle$, ce qui nous permet d'appliquer la méthode des perturbations dans le cas dégénéré à la perturbation $\hat{W}'$, dont les éléments de matrices sont bien de l'ordre de w , qui est très inférieur à $|E_n - E_m|$ pour $m \notin \mathcal{N}$. Il nous suffit donc de diagonaliser directement $\hat{H}$ dans le sous-espace associé à $m \in \mathcal{N}$.

3.2 Méthode variationnelle

3.2.1 Majoration de l'énergie du niveau fondamental

Pour tout état $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert, on peut affirmer que l'énergie moyenne dans cet état est supérieure ou égale à l'énergie E_0 du niveau fondamental

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0. \quad (3.42)$$

Ce résultat peut être établi très facilement en écrivant

$$|\psi\rangle = \sum_{n,r} c_{n,r} |n, r\rangle, \quad (3.43)$$

où $\{|n, r\rangle\}$ est une base propre de l'hamiltonien $\hat{H}$. On peut alors écrire

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{n,r} |c_{n,r}|^2 E_n \geq \sum_{n,r} |c_{n,r}|^2 E_0 = E_0. \quad (3.44)$$

On aurait aussi pu remarquer qu'une mesure d'énergie donnera une valeur propre E_n qui par définition est toujours supérieure ou égale à E_0 . La moyenne de ces résultats de mesure tous supérieurs ou égaux à E_0 devra naturellement être elle-même supérieure ou égale à E_0 , ce qui nous permet de retrouver l'éq. 3.44. On peut donc très facilement trouver un majorant de l'énergie du niveau fondamental, simplement en calculant $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ pour un état $|\psi\rangle$ arbitraire.

En outre, l'égalité $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0$ est évidemment atteinte dès lors que $|\psi\rangle$ appartient au sous-espace propre (éventuellement dégénéré) correspondant à l'énergie E_0 . Inversement, si l'égalité est atteinte, alors l'éq. 3.44 nous permet d'affirmer que les coefficients $c_{n,r}$ associés à $n \neq 0$ sont nécessairement nuls, et donc que $|\psi\rangle = \sum_r c_{0,r} |0, r\rangle$ est une combinaison linéaire d'états $|0, r\rangle$ associés au niveau fondamental E_0 . L'état $|\psi\rangle$ est donc lui-même un état propre de l'hamiltonien pour l'énergie E_0 du niveau fondamental. En conclusion, on aura pour tout état $|\psi\rangle$ l'inégalité $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$, l'égalité étant atteinte si et seulement si $|\psi\rangle$ est l'état fondamental du système.

3.2.2 La méthode variationnelle

D'après ce qui précède, le problème d'optimisation consistant à minimiser la grandeur $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ pour tout ket $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert est équivalent à la recherche de l'énergie E_0 du niveau fondamental et de l'état propre associé. Ce résultat est à la base de ce que l'on appelle la méthode variationnelle.

La **méthode variationnelle** consiste à se donner un ensemble $\{|\varphi_\alpha\rangle\}$ de vecteurs d'essai appartenant à un sous-ensemble de l'espace de Hilbert et à chercher le minimum de la grandeur

$$E(\alpha) = \frac{\langle \varphi_\alpha | \hat{H} | \varphi_\alpha \rangle}{\langle \varphi_\alpha | \varphi_\alpha \rangle}. \quad (3.45)$$

Le paramètre $\alpha_{\min}$ correspondant à ce minimum nous permet d'évaluer $E(\alpha_{\min})$ et $|\varphi_{\min}\rangle / ||(\varphi_{\min})||$, qui constituent des approximations de l'énergie du niveau fondamental et de l'état propre associé.

Le résultat produit par la méthode variationnelle sera bien entendu exact si l'espace des fonctions d'essai est égal à l'espace de Hilbert tout entier, ce qui ne présente alors aucun intérêt puisque le problème de minimisation est dans ce cas équivalent à une recherche directe du niveau fondamental – et est donc aussi difficile à résoudre. La méthode variationnelle sera intéressante lorsque l'espace des fonctions d'essais – qui n'est pas nécessairement un espace vectoriel – est suffisamment petit pour que le travail de minimisation s'en trouve simplifié. La qualité du résultat dépendra naturellement de la pertinence de l'espace des fonctions d'essais, qui sera souvent choisi en s'appuyant sur des considérations physiques. On notera qu'il est impossible d'évaluer *a priori* l'erreur commise suite à l'usage de la méthode variationnelle, mais que l'on reste certain grâce à l'éq. 3.44 que la valeur obtenue est toujours une borne supérieure de l'énergie du niveau fondamental. L'objectif sera donc de choisir au mieux l'espace des fonctions d'essai, de manière à obtenir le minimum le plus petit

possible. On remarquera enfin que l'éq. 3.45 prend explicitement en compte la possibilité que le vecteur d'essai ne soit pas normé.

3.2.3 Exemple

A titre d'illustration, on pourra traiter l'exercice C.10, qui applique la méthode variationnelle à la recherche du niveau fondamental d'un oscillateur harmonique à une dimension. La Fig. 3.2 représente la valeur moyenne de l'énergie obtenue en fonction de l'écart quadratique moyen Δx pour des fonctions d'essai gaussiennes ou lorentziennes. Dans les deux cas, on observe que l'énergie augmente de manière parabolique lorsque Δx tend vers l'infini. En effet, dans ce cas limite, la fonction d'onde est très étalée spatialement tandis qu'elle est concentrée autour de $p_x = 0$ dans l'espace de Fourier. L'énergie cinétique $\langle p_x^2 \rangle / (2m)$ est donc négligeable et l'énergie moyenne est

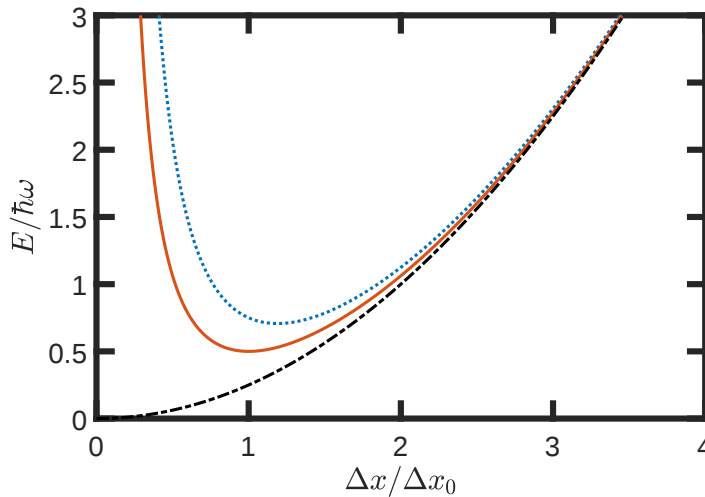


FIGURE 3.2 – *Energie moyenne d'un oscillateur harmonique calculée pour une fonction d'essai gaussienne (trait plein) ou lorentzienne (trait pointillé) en fonction de la largeur Δx rapportée à la valeur exacte $\Delta x_0 = \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$. La courbe en trait mixte correspond à la grandeur $m\omega^2\Delta x^2/2$ représentée dans le même système d'unités.*

alors dominée par l'énergie potentielle, en $m\omega^2\langle x^2 \rangle / 2$. A l'inverse, lorsque Δx tend vers zéro, la fonction d'onde est concentrée au voisinage de l'origine et c'est l'énergie potentielle moyenne qui devient négligeable. Mais, en vertu de la relation de Heisenberg, $\langle p_x^2 \rangle$ tend alors vers l'infini ce qui fait diverger le terme d'énergie cinétique. Entre ces deux cas extrêmes, un juste compromis entre énergie cinétique et énergie potentielle permet de minimiser l'énergie moyenne. Comme déjà mentionné plus haut, c'est la valeur la plus faible qui sera la plus proche du résultat exact, puisque la méthode variationnelle donne une borne supérieure de l'énergie du niveau fondamental. C'est donc le résultat fourni par des fonctions d'essai gaussiennes, qui fournit un minimum inférieur à celui obtenu avec des lorentziennes, qui est le plus proche du résultat correct. En l'occurrence, le minimum ainsi obtenu ($\hbar\omega/2$) correspond précisément au résultat exact, puisque notre espace de fonctions d'essai gaussiennes comprend la fonction d'onde exacte de l'état fondamental, qui se trouve effectivement être une fonction gaussienne dans le cas de l'oscillateur harmonique.

On pourra également consulter l'exercice C.11, qui porte sur le cas de l'atome d'hydrogène.

3.2.4 Méthode variationnelle linéaire

Le problème variationnel linéaire correspond au cas particulier où l'espace $\mathcal{E}_{\text{essai}}$ est un sous-espace vectoriel de l'espace de Hilbert. Comme démontré en annexe B.5.1, la méthode variationnelle consistant à déterminer les extremums de la fonctionnelle

$$E(|\psi\rangle) = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (3.46)$$

revient à chercher les vecteurs propres de la restriction de l'hamiltonien $\hat{H}$ à l'intérieur de l'espace $\mathcal{E}_{\text{essai}}$. En d'autres termes, la grandeur $E(|\psi\rangle)$ est extremum (ou stationnaire) au point $|\psi\rangle$ (pour $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{essai}}$) si et seulement si $|\psi\rangle$ est l'un des vecteurs propres de la restriction de l'hamiltonien. Ce résultat nous fournit une méthode efficace pour rechercher les extremums de la fonctionnelle $E(|\psi\rangle)$, puisqu'il suffit de diagonaliser une matrice dont la taille sera fonction de la dimension choisie pour l'espace $\mathcal{E}_{\text{essai}}$. Selon la taille de la matrice, le problème pourra donc être considérablement simplifié par rapport à une diagonalisation de l'hamiltonien dans l'ensemble de l'espace de Hilbert. Un point remarquable est qu'une diagonalisation complète de la restriction de l'hamiltonien nous donnera non seulement le minimum absolu de la fonctionnelle mais aussi une série d'extremums relatifs correspondant aux différentes valeurs propres ainsi obtenues. De même que le minimum absolu est une borne supérieure de l'énergie exacte du fondamental, l'annexe B.5.2 montre que ces extremums relatifs constituent des bornes supérieures des premières valeurs propres de l'hamiltonien $\hat{H}$. Ce dernier résultat constitue ainsi une généralisation aux états excités de la majoration de l'énergie du niveau fondamental démontrée en 3.2.1, ce qui nous permet d'étendre la méthode variationnelle à la recherche des états excités. Finalement, nous pouvons introduire la formulation suivante de la méthode variationnelle dans le cas où l'espace des fonctions d'essai est un espace vectoriel.

La **Méthode variationnelle linéaire** consiste à rechercher les extremums de la fonctionnelle $E(|\psi\rangle) = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle / \langle\psi|\psi\rangle$, où $|\psi\rangle$ appartient à un espace de fonctions d'essai $\mathcal{E}_{\text{essai}}$ qui est un sous-espace vectoriel de l'espace de Hilbert. Cette recherche des extremums sera effectuée en diagonalisant la restriction de l'hamiltonien dans l'espace $\mathcal{E}_{\text{essai}}$. Les vecteurs propres et valeurs propres ainsi obtenus constituent des approximations des premiers vecteurs propres et valeurs propres de l'hamiltonien $\hat{H}$. De plus, les valeurs propres obtenues constituent des bornes supérieures des valeurs exactes.

Nous avons en fait déjà rencontré quelques exemples d'application de cette méthode. Ainsi, la méthode des perturbations dans le cas dégénéré (3.1.3) – qui consiste à diagonaliser la restriction de l'hamiltonien $\hat{H}$ à l'intérieur d'un sous-espace propre de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$ – est équivalente à un problème variationnel linéaire. Il en va de même pour la méthode des perturbations dans le cas quasi-dégénéré (3.1.5), où l'on a choisi comme espace des fonctions d'essai l'ensemble des états engendrés par un petit nombre de niveaux proches les uns des autres sans être tout à fait dégénérés.

Un autre exemple très important d'application de la méthode variationnelle linéaire en physique

moléculaire est le modèle de Hückel, traité en PC2. Dans ce cas, l'espace des fonctions d'essai est l'espace vectoriel constitué des combinaisons linéaires d'un certain nombre d'orbitales atomiques centrées sur les différents atomes de la molécule. La qualité du résultat dépendra de manière cruciale d'un choix pertinent des orbitales atomiques, ce qui fait tout l'art des méthodes numériques développées en chimie quantique.

Chapitre 4

Le moment cinétique

L'étude du moment cinétique, observable associée à la rotation d'un système physique, revêt une importance particulière compte tenu du grand nombre de systèmes physiques invariants par rotation, à commencer par les atomes. Comme évoqué au chapitre 2, l'exploitation de cette invariance nous permettra de sensiblement simplifier la résolution du problème. Pour cela, il nous faudra au préalable étudier les états propres de l'observable moment cinétique, ce qui fait l'objet du présent chapitre.

4.1 Rotations et moment cinétique

On introduit l'opérateur rotation $\hat{R}_{\vec{\alpha}}$ correspondant à l'effet dans l'espace de Hilbert d'une rotation définie par le vecteur $\vec{\alpha}$, c'est à dire autour d'un axe colinéaire au vecteur $\vec{\alpha}$ et d'un angle égal à la norme de ce vecteur, $||\vec{\alpha}||$.

4.1.1 Définition du moment cinétique

De même que nous avons défini l'impulsion d'un système physique comme le générateur infinitésimal du groupe des translations (2.4.4), définissons ici en toute généralité le moment cinétique comme le générateur infinitésimal du groupe des rotations.

Définition : Pour tout système physique, on appelle observable moment cinétique $\hat{\vec{J}}$ l'ensemble des trois opérateurs $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ définis comme les générateurs infinitésimaux du groupe des rotations, de sorte qu'une rotation infinitésimale du système associée au vecteur $d\vec{\alpha} = (d\alpha_x, d\alpha_y, d\alpha_z)$ soit représentée dans l'espace de Hilbert par l'opérateur

$$\hat{R}_{d\vec{\alpha}} = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_x d\alpha_x - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_y d\alpha_y - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z d\alpha_z = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{J}} \cdot d\vec{\alpha}. \quad (4.1)$$

En particulier, une rotation infinitésimale autour de l'axe z s'écrit

$$\hat{R}_{z,d\alpha} = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z d\alpha. \quad (4.2)$$

En procédant comme pour l'opérateur translation à une dimension (2.4.2), on pourra écrire l'opéra-

teur associé à une rotation d'angle fini autour de l'axe z sous la forme d'une exponentielle d'opérateur

$$\hat{R}_{z,\alpha} = \exp\left(-\frac{i\alpha\hat{J}_z}{\hbar}\right). \quad (4.3)$$

L'axe z ne jouant pas de rôle spécifique, on pourra écrire de même l'opérateur rotation associé à un axe quelconque en remplaçant $\hat{J}_z$ par la projection du moment cinétique selon l'axe de rotation considéré. On obtient ainsi

$$\hat{R}_{\vec{\alpha}} = \exp\left(-\frac{i\vec{\hat{J}} \cdot \vec{\alpha}}{\hbar}\right), \quad (4.4)$$

où $\vec{\hat{J}} \cdot \vec{\alpha} = \alpha_x \hat{J}_x + \alpha_y \hat{J}_y + \alpha_z \hat{J}_z$. Cette relation est parfaitement analogue à l'expression de l'opérateur translation en fonction de la projection de l'impulsion selon la direction de la translation considérée. Toutefois, on se gardera ici de factoriser l'exponentielle comme on avait pu le faire pour les translations (eq. 2.65) car, à la différence du groupe des translations, le groupe des rotations est un groupe non commutatif.

4.1.2 Relations de commutation entre les observables $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ et $\hat{J}_z$

La nature non commutative du groupe des rotations que nous venons d'évoquer implique que les composantes cartésiennes du moment cinétique ne commutent pas entre elles. Comme le montre l'annexe B.6, il est possible d'établir les relations de commutation suivantes à l'aide des propriétés des rotations.

Les composantes cartésiennes du moment cinétique obéissent aux relations de commutation

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y \quad (4.5)$$

que l'on peut exprimer sous la forme condensée

$$\vec{\hat{J}} \times \vec{\hat{J}} = i\hbar\vec{\hat{J}}. \quad (4.6)$$

La forme condensée se déduit aisément de la définition du produit vectoriel, en tenant compte du fait que les composantes cartésiennes ne commutent pas entre elles.

$$\vec{\hat{J}} \times \vec{\hat{J}} = \begin{vmatrix} \hat{J}_x \\ \hat{J}_y \\ \hat{J}_z \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \hat{J}_x \\ \hat{J}_y \\ \hat{J}_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \hat{J}_y\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{J}_y \\ \hat{J}_z\hat{J}_x - \hat{J}_x\hat{J}_z \\ \hat{J}_x\hat{J}_y - \hat{J}_y\hat{J}_x \end{vmatrix} = i\hbar\vec{\hat{J}}. \quad (4.7)$$

4.1.3 L'observable $\hat{J}^2$

En utilisant l'éq. 1.56, on peut écrire $[\hat{J}_z, \hat{J}_x^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x]\hat{J}_x + \hat{J}_x[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar(\hat{J}_y\hat{J}_x + \hat{J}_x\hat{J}_y)$. On a de même $[\hat{J}_z, \hat{J}_y^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_y]\hat{J}_y + \hat{J}_y[\hat{J}_z, \hat{J}_y] = -i\hbar(\hat{J}_y\hat{J}_x + \hat{J}_x\hat{J}_y)$, soit exactement l'opposé du terme précédent. Sachant que l'on a évidemment $[\hat{J}_z, \hat{J}_z^2] = 0$, on en déduit la relation

$$[\hat{J}_z, \hat{J}^2] = 0 \quad (4.8)$$

où $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ est l'observable associée au carré de la norme du moment cinétique. On aurait bien entendu pu démontrer la même relation avec $\hat{J}_x$ et $\hat{J}_y$. On en déduit que $\hat{J}^2$ commute avec n'importe quelle projection du moment cinétique.

4.1.4 Cas d'un système invariant par rotation

Considérons un système invariant par rotation, associé à l'hamiltonien $\hat{H}$. En nous aidant du résultat établi en 2.2.4, on peut en conclure que l'hamiltonien commute avec les générateurs infinitésimaux du groupe des rotations, à savoir les composantes cartésiennes du moment cinétique, $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ et $\hat{J}_z$. On notera simplement

$$[\hat{H}, \hat{\vec{J}}] = \vec{0}. \quad (4.9)$$

Ainsi, pour tout vecteur $\vec{\alpha}$, l'hamiltonien commutera avec $\hat{\vec{J}} \cdot \vec{\alpha}$ et donc avec l'opérateur $\hat{R}_{\vec{\alpha}}$ donné par l'éq. 4.4. L'hamiltonien commutera également avec $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$. Si on considère les observables $\hat{H}$, $\hat{J}^2$ et l'une des composantes cartésiennes du moment cinétique, habituellement $\hat{J}_z$, on dispose donc d'un ensemble de trois observables commutant entre elles et qui pourront être diagonalisées dans une même base. La recherche des états propres de l'hamiltonien sera donc considérablement simplifiée si l'on connaît la forme générale des états propres communs des deux observables $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. C'est ce problème que nous allons maintenant aborder.

4.2 Théorie générale du moment cinétique

Ce que l'on appelle la théorie générale du moment cinétique consiste à rechercher les états propres communs de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, tâche dont on sait qu'elle est possible car $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ sont deux observables qui commutent. On fera cette recherche de manière générale, sans faire d'autre hypothèse que la relation $\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}} = i\hbar \hat{\vec{J}}$. Nos résultats pourront donc s'appliquer à une grande variété de systèmes physiques.

La démonstration, effectuée dès 1913 par le mathématicien Elie Cartan, est similaire à la méthode de Dirac que nous avons déjà rencontré pour résoudre le problème de l'oscillateur harmonique (voir PHY3X061, section 5.3). Dans les deux cas, on introduit des opérateurs permettant de passer d'un sous-espace propre à un autre, ce qui permet d'établir des contraintes très fortes sur les valeurs propres admissibles.

4.2.1 Introduction des paramètres j et m

La valeur moyenne de $\hat{J}^2$ dans un état $|\psi\rangle$ quelconque s'écrit

$$\langle\psi|\hat{J}^2|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{J}_x^2|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{J}_y^2|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{J}_z^2|\psi\rangle = \|\hat{J}_x|\psi\rangle\|^2 + \|\hat{J}_y|\psi\rangle\|^2 + \|\hat{J}_z|\psi\rangle\|^2. \quad (4.10)$$

On en déduit que la valeur moyenne de $\hat{J}^2$ est toujours positive ou nulle, et donc que toute valeur propre λ de $\hat{J}^2$ est positive ou nulle. Comme la fonction $j \mapsto j(j+1)$ est une bijection de $\mathbb{R}^+$ dans $\mathbb{R}^+$, on a le droit d'écrire $\lambda = j(j+1)\hbar^2$, où j est un nombre réel sans dimension positif ou nul. La justification de ce changement de variable, qui semblera peut-être un peu curieux à ce stade, apparaîtra ultérieurement. La recherche des valeurs propres de $\hat{J}^2$ se ramène donc à la recherche

des solutions de l'équation aux valeurs propres

$$\hat{J}^2 |\psi\rangle = j(j+1)\hbar^2 |\psi\rangle \quad (4.11)$$

où j est un nombre réel positif ou nul. Comme on cherche les vecteurs propres communs de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, on écrira également

$$\hat{J}_z |\psi\rangle = m\hbar |\psi\rangle \quad (4.12)$$

où m est un nombre réel sans dimension. Les espaces propres communs à $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ pour les valeurs propres respectives $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ seront notés $\mathcal{E}_{j,m}$.

4.2.2 Les opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$

On introduit l'opérateur $\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$ et son adjoint $\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$. Comme $\hat{J}_x$ et $\hat{J}_y$, ces opérateurs commutent évidemment avec $\hat{J}^2$, soit

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0. \quad (4.13)$$

Par contre, les opérateurs $\hat{J}_\pm$ ne commutent pas avec $\hat{J}_z$. En effet,

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}_z, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_y \pm \hbar\hat{J}_x = \pm\hbar\hat{J}_\pm. \quad (4.14)$$

Le produit $\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm$ est auto-adjoint, car $(\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm)^\dagger = \hat{J}_\pm^\dagger \hat{J}_\mp^\dagger = \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm$. Il est utile de calculer ce produit explicitement, ce qui nous donne $\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm = (\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y)(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z$, soit

$$\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm = \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z \pm \hbar\hat{I}). \quad (4.15)$$

Cette équation nous permet notamment d'exprimer l'observable $\hat{J}^2$ en fonction des opérateurs $\hat{J}_z$, $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$.

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z + \hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z + \hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_+ \hat{J}_-). \quad (4.16)$$

4.2.3 Action des opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$

Considérons l'action de $\hat{J}_\pm$ sur un ket $|\psi\rangle$ appartenant à l'espace $\mathcal{E}_{j,m}$. Pour déterminer si le vecteur $\hat{J}_\pm |\psi\rangle$ appartient à l'un des espaces propres, considérons l'action de $\hat{J}^2$ sur ce dernier vecteur. On obtient

$$\hat{J}^2 \hat{J}_\pm |\psi\rangle = \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |\psi\rangle = j(j+1)\hbar^2 \hat{J}_\pm |\psi\rangle \quad (4.17)$$

Par ailleurs

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |\psi\rangle = (\hat{J}_\pm \hat{J}_z + [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm]) |\psi\rangle = (\hat{J}_\pm m\hbar \pm \hbar\hat{J}_\pm) |\psi\rangle = (m \pm 1)\hbar \hat{J}_\pm |\psi\rangle. \quad (4.18)$$

On peut donc en conclure que $\hat{J}_\pm |\psi\rangle$ est lui-même un vecteur propre commun de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ pour les valeurs propres respectives $j(j+1)\hbar^2$ et $(m \pm 1)\hbar$, à moins bien entendu que $\hat{J}_\pm |\psi\rangle$ ne soit le vecteur nul. Pour étudier cette dernière possibilité, calculons le carré de la norme du vecteur $\hat{J}_\pm |\psi\rangle$. Avec

l'aide de l'éq. 4.15, on peut écrire $\|\hat{J}_\pm |\psi\rangle\|^2 = \langle\psi|\hat{J}_\mp\hat{J}_\pm|\psi\rangle = \langle\psi|(\hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z \pm \hbar\hat{I}))|\psi\rangle$, soit

$$\|\hat{J}_\pm |\psi\rangle\|^2 = (j(j+1) - m(m \pm 1))\hbar^2. \quad (4.19)$$

Le carré d'une norme étant une grandeur positive ou nulle, on en déduit que $m(m \pm 1) \leq j(j+1)$. Il faut donc que m soit compris d'une part entre les deux racines de l'équation du second degré $m(m+1) = j(j+1)$ et d'autre part entre les racines de l'équation $m(m-1) = j(j+1)$, ce qui nous donne respectivement les intervalles $[-j-1, j]$ et $[-j, j+1]$. La réalisation simultanée de ces deux conditions se ramène finalement à l'unique relation

$$-j \leq m \leq j. \quad (4.20)$$

En fait, il n'est pas surprenant que les valeurs possibles pour la projection du moment cinétique selon l'axe z soit contraintes par la valeur de la norme de ce vecteur. Remarquons toutefois que la condition obtenue ici n'est pas exactement identique à celle que l'on aurait pour un vecteur classique car ce n'est qu'à la limite où j tend vers l'infini que l'on peut considérer que la norme du moment cinétique, $\sqrt{j(j+1)}\hbar$, est approximativement égale à $j\hbar$.

L'éq. 4.19 nous permet en outre de déterminer dans quel cas $\hat{J}_+ |\psi\rangle$ sera égal au vecteur nul. Cela se produira lorsque m sera l'une des deux racines de l'équation du second degré $m(m+1) = j(j+1)$, soit $m = -j-1$ ou $m = j$. La première éventualité est exclue en raison de la condition $-j \leq m \leq j$ établie plus haut. On en déduit que $\hat{J}_+ |\psi\rangle = 0$ si et seulement si $m = j$. On montre de même que $\hat{J}_- |\psi\rangle = 0$ si et seulement si $m = -j$. En résumé, nous avons montré que si $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{j,m}$ alors $\hat{J}_\pm |\psi\rangle \in \mathcal{E}_{j,m\pm 1}$, sauf si $m = \pm j$, auquel cas $\hat{J}_\pm |\psi\rangle = 0$.

4.2.4 Valeurs autorisées pour j et m

Nous allons maintenant montrer que les valeurs possibles pour j et m sont fortement contraintes par les résultats que nous venons d'établir. Partons d'un ket $|\psi\rangle$ vecteur propre commun de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ pour les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, avec $m \in [-j, j]$. En appliquant l'opérateur $\hat{J}_+$ à cet élément de l'espace $\mathcal{E}_{j,m}$, nous pourrions alors construire un nouveau vecteur propre, appartenant à l'espace $\mathcal{E}_{j,m+1}$. En répétant cette opération un certain nombre de fois, nous risquons d'aboutir à une situation absurde où le couple obtenu (j, m') ne respecte plus la condition $m' \leq j$. Pour éviter cette situation, il est obligatoire que l'un des vecteurs obtenus par application répétée de l'opérateur $\hat{J}_+$ soit le vecteur nul, pour que ce ne soit plus un vecteur propre commun de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. En d'autres termes, il doit nécessairement exister un nombre entier N tel que $m + N = j$. Ainsi le vecteur $\hat{J}_+^N |\psi\rangle$ appartient à l'espace $\mathcal{E}_{j,j}$ mais une nouvelle action de l'opérateur $\hat{J}_+$ donnera le vecteur nul, mettant ainsi fin au processus itératif. De même, pour éviter que l'application répétée de l'opérateur $\hat{J}_-$ ne mène à une contradiction similaire, il doit exister un nombre entier N' tel que $m - N' = -j$. En faisant la différence entre les deux équations $j = m + N$ et $-j = m - N'$, on obtient $2j = N + N'$. On en déduit que $2j$ est un nombre entier, soit $j \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\}$. On dira que j est soit entier, soit demi-entier (*i.e.* un nombre impair divisé par 2). Par ailleurs, la relation $m + N = j$ nous permet d'affirmer que $j - m$ est toujours un nombre entier. En tenant compte de l'inégalité $-j \leq m \leq j$, on en déduit que $m \in \{-j, -j+1, \dots, j\}$.

4.2.5 Base standard des observables $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$

Nous venons d'établir des conditions nécessaires auxquelles doivent obéir les nombres j et m . Toutefois, à ce stade nous ne savons rien quant à l'existence des différents espaces $\mathcal{E}_{j,m}$, qui dépendra du problème spécifique auquel on s'intéresse. On peut néanmoins montrer de manière générale que dès lors qu'un espace $\mathcal{E}_{j,m_0}$ existe, alors tous les espaces $\mathcal{E}_{j,m}$ associés à la même valeur de j existent également (pour $m \in \{-j, -j+1, \dots, j\}$). De plus, ces $2j+1$ espaces ont la même dimension, comme montré en annexe B.7. En commençant par construire une base $\{|n, j, -j\rangle\}$ de l'espace $\mathcal{E}_{j,-j}$, on pourra alors construire une base de chacun des espaces $\mathcal{E}_{j,m}$ par l'action répétée de l'opérateur $\hat{J}_+$. En faisant varier les trois indices, on obtient ainsi la base $\{|n, j, m\rangle\}$ - dite base standard - de l'ensemble de l'espace de Hilbert. Notons que cette démonstration n'indique rien sur la dimension des espaces $\mathcal{E}_{j,m}$ qui pourra, selon la valeur de j et le problème considéré, être nulle (valeur de j interdite), égale à 1, finie ou infinie. L'encadré ci-dessous et la Fig. 4.1 résument les propriétés ainsi établies de manière générale pour une observable de type moment cinétique.

Co-diagonalisation des observables $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ (sachant que $\vec{\hat{J}} \times \vec{\hat{J}} = i\hbar\vec{\hat{J}}$)

- Les valeurs propres de l'observable $\hat{J}^2$ sont de la forme $j(j+1)\hbar^2$, où j est un nombre entier ou demi-entier, soit $j \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots\}$.
- Les valeurs propres de l'observable $\hat{J}_z$ sont de la forme $m\hbar$, où $m \in \{-j, -j+1, \dots, j\}$, ce qui revient à dire que $-j \leq m \leq j$ et que $j-m$ est entier.
- La dimension de l'espace propre commun $\mathcal{E}_{j,m}$ est indépendante de m .
- On peut construire une base propre commune aux observables $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, appelée base standard et notée $\{|n, j, m\rangle\}$, à l'aide des relations de récurrence

$$\hat{J}_{\pm} |n, j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar |n, j, m \pm 1\rangle \quad (4.21)$$

$$\text{où } \hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y.$$

4.3 Cas d'une particule de spin 1/2

Vérifions que la théorie du moment cinétique que nous venons d'établir de manière générale s'applique bien au cas particulier du moment cinétique intrinsèque d'une particule de spin 1/2 (voir le chapitre 7 du cours PHY3X061). Rappelons que les composantes cartésiennes du moment cinétique intrinsèque d'une particule de spin 1/2 s'écrivent dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ selon les matrices

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

En élevant ces trois matrices au carré, on obtient

$$\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \hat{I}, \quad (4.23)$$

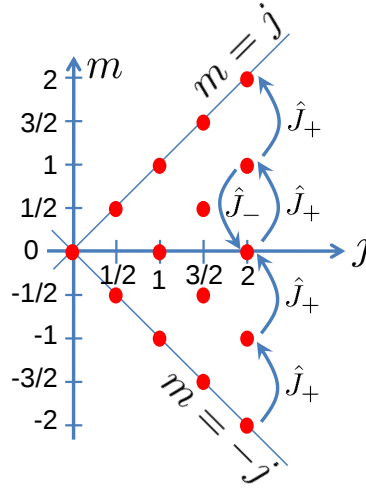


FIGURE 4.1 – Valeurs possibles des nombres j et m associés aux valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ des opérateurs $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. Les opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$ permettent de monter ou descendre dans l'échelle des $\mathcal{E}_{j,m}$, selon la relation donnée par l'éq. 4.21.

ce qui n'est pas surprenant car une mesure de S_x^2 (ou S_y^2 ou S_z^2) donne toujours le résultat $(\pm\hbar/2)^2 = \hbar^2/4$. On en déduit

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\hat{I} = \frac{1}{2}\frac{3}{2}\hbar^2\hat{I}. \quad (4.24)$$

Ces résultats sont bien conformes à la théorie générale du moment cinétique, avec une unique valeur propre de la forme $j(j+1)\hbar^2$ pour $\hat{S}^2$, où $j = 1/2$ est bien un nombre demi-entier, et des valeurs propres de la forme $m\hbar$ pour $\hat{S}_z$, où $m = -1/2$ ou $+1/2$. On pourra donc écrire

$$|+\rangle = \left| j = \frac{1}{2}, m = \frac{1}{2} \right\rangle \quad (4.25)$$

$$|-\rangle = \left| j = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (4.26)$$

Par ailleurs, on a

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + i\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

ou encore $\hat{S}_+ = \hbar |+\rangle \langle -|$. L'adjoint s'écrira $\hat{S}_- = \hbar |-\rangle \langle +|$. On a donc les relations

$$\hat{S}_+ |+\rangle = 0 \quad \hat{S}_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle \quad \hat{S}_- |+\rangle = \hbar |-\rangle \quad \hat{S}_- |-\rangle = 0 \quad (4.28)$$

ce qui est bien conforme à l'éq. 4.21, sachant que pour $j = 1/2$ et $m = 1/2$ on a la relation $\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} = \sqrt{3/4 + 1/4} = 1$. Enfin, l'éq. 9.12 du cours PHY3X061 exprimant l'opérateur rotation pour un système de spin 1/2 est parfaitement compatible avec la définition générale du moment cinétique comme générateur infinitésimal du groupe des rotations (eq. 4.4).

Il est immédiat dans ce cadre d'interpréter l'évolution d'un système de spin 1/2 placé dans un champ magnétique $\vec{B}$. L'hamiltonien s'écrit alors $\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}$, ce qui nous donne d'après

l'éq. 2.20 l'opérateur d'évolution

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left(-i \frac{\hat{H}}{\hbar} (t - t_0) \right) = \exp \left(-i \frac{\hat{\vec{S}} \cdot \vec{\omega}}{\hbar} (t - t_0) \right), \quad (4.29)$$

où $\vec{\omega} = -\gamma \vec{B}$. L'opérateur d'évolution est donc égal à l'opérateur rotation associé à un angle $\omega \times (t - t_0)$, ce qui nous permet de retrouver directement le phénomène de précession de Larmor autour du champ magnétique $\vec{B}$.

4.4 Moment cinétique orbital

4.4.1 Définition du moment cinétique orbital

Intéressons nous maintenant au mouvement d'une particule ponctuelle sans spin dans l'espace euclidien à trois dimensions. L'espace de Hilbert associé est constitué dans ce cas de l'ensemble des fonctions de carré sommable $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. On appellera *moment cinétique orbital* $\hat{\vec{L}}$ le moment cinétique de ce système. D'après l'éq. 4.1, cela signifie qu'une rotation infinitésimale $\hat{R}_{d\vec{\alpha}}$ dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ s'écrira $\hat{R}_{d\vec{\alpha}} = \hat{I} - (i/\hbar) \hat{\vec{L}} \cdot d\vec{\alpha}$. Comme démontré dans l'exercice C.12, cette définition revient à poser

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \quad (4.30)$$

où $\hat{\vec{r}}$ et $\hat{\vec{p}}$ sont les observables associées à la position et à l'impulsion de la particule. Conformément au principe de correspondance, le moment cinétique orbital s'exprime bien de la même manière en mécanique quantique et en mécanique classique. Par ailleurs, comme vérifié dans l'exercice C.12, cette expression nous redonne bien les relations de commutation attendues pour un moment cinétique, à savoir

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar \hat{\vec{L}}. \quad (4.31)$$

Nous pourrions donc appliquer au moment cinétique orbital les résultats établis plus haut de manière générale pour toute observable de type moment cinétique.

4.4.2 Expression des opérateurs différentiels en coordonnées sphériques

L'expression en coordonnées cartésiennes des opérateurs différentiels associés aux différentes composantes du moment cinétique se déduit immédiatement de l'éq. 4.30.

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (4.32)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (4.33)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (4.34)$$

Toutefois, dans la mesure où nous serons amenés à nous intéresser à des systèmes invariants par rotation, il sera souvent préférable d'utiliser un système de coordonnées sphériques (r, θ, φ) reliées

aux coordonnées cartésiennes par les relations

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi \\y &= r \sin \theta \sin \varphi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\tag{4.35}$$

où θ est la colatitude et φ est la longitude, comme représenté Fig. 4.2. Pour chercher l'action de l'opérateur moment cinétique sur la fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ exprimée en coordonnées sphériques, il suffit d'exprimer les rotations infinitésimales autour des axes x , y et z puis d'utiliser le fait que le moment cinétique est le générateur infinitésimal du groupe des rotations. Commençons par le cas le

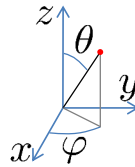


FIGURE 4.2 – Représentation des angles sphériques θ (colatitude) et φ (longitude).

plus simple d'une rotation d'angle α autour de l'axe z , qui s'exprime très facilement en coordonnées sphériques puisque lors d'une telle rotation les grandeurs r et θ sont inchangées tandis que φ est simplement traduite de la quantité α . En appliquant l'éq. 2.23 au cas d'une telle rotation, on obtient la relation $\hat{R}_{z,\alpha}\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi - \alpha)$. Dans le cas d'une rotation infinitésimale d'angle $d\alpha$, on obtient

$$\hat{R}_{z,d\alpha}\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi - d\alpha) = \psi(r, \theta, \varphi) - \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} d\alpha.\tag{4.36}$$

Par ailleurs, d'après l'éq. 4.1, on a $\hat{R}_{z,d\alpha} = \hat{I} - (i/\hbar)\hat{L}_z d\alpha$ et donc

$$\hat{R}_{z,d\alpha}\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi) - \frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\psi(r, \theta, \varphi)d\alpha\tag{4.37}$$

En comparant les deux équations ci-dessus, on identifie

$$\hat{L}_z\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}.\tag{4.38}$$

On obtient ainsi l'expression de l'opérateur différentiel en coordonnées sphériques, $\hat{L}_z = (\hbar/i)\partial/\partial\varphi$. On peut remarquer la parfaite analogie entre cette expression et celle de l'opérateur impulsion, $\hat{p}_z = (\hbar/i)\partial/\partial z$. Ceci n'est pas surprenant car $\hat{p}_z$ est associé à une translation le long de l'axe z tandis que $\hat{L}_z$ est associé à une rotation autour de l'axe z , ce qui revient à une translation dans l'espace des φ . On pourra trouver en annexe B.8 le calcul similaire des opérateurs reportés ci-dessous.

Opérateurs différentiels associés à $\hat{L}$ exprimés en coordonnées sphériques

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (4.39)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (4.40)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.41)$$

$$\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (4.42)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (4.43)$$

Comme on pouvait s'y attendre, ces opérateurs ne font apparaître que des dérivées par rapport aux coordonnées angulaires θ et φ , la variable radiale r n'étant pas affectée par les rotations qui nous ont permis de construire le moment cinétique orbital. On vérifie en outre que les opérateurs $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$, $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ sont des opérateurs différentiels du premier ordre, tandis que $\hat{L}^2$ est un opérateur différentiel du second ordre.

4.4.3 Recherche des fonctions propres communes de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$

D'après la théorie générale du moment cinétique, nous savons que les observables $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ peuvent être diagonalisées simultanément et nous connaissons la forme générale des valeurs propres. Dans le cas du moment cinétique orbital, ces valeurs propres seront notés respectivement $\ell(\ell+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, où ℓ et m sont *a priori* entiers ou demi-entiers. En coordonnées sphériques, les fonctions propres recherchées $\psi(r, \theta, \varphi)$ obéissent donc aux deux équations

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = \ell(\ell+1) \psi(r, \theta, \varphi) \quad (4.44)$$

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = m \psi(r, \theta, \varphi) \quad (4.45)$$

Comme la variable radiale r n'intervient pas dans ces expressions, la résolution simultanée des deux équations nous donnera une fonction ne dépendant que de θ et φ , que l'on notera $Y(\theta, \varphi)$ et qui sera appelée la partie angulaire de la fonction d'onde. La forme générale des fonctions propres communes sera donc

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (4.46)$$

où la partie radiale $R(r)$ est *a priori* arbitraire. Par convention, les parties radiale et angulaire de la fonction d'onde seront normalisées selon les relations

$$\int_0^{+\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (4.47)$$

et

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1, \quad (4.48)$$

ce qui assure bien la normalisation de la fonction d'onde, donnée en coordonnées sphériques par la relation

$$\iiint |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1. \quad (4.49)$$

En reformulant l'éq. 4.45 avec ces nouvelles notations, on obtient l'équation

$$\frac{\partial Y}{\partial \varphi} = imY(\theta, \varphi), \quad (4.50)$$

dont la solution est immédiate :

$$Y(\theta, \varphi) = F(\theta)e^{im\varphi}. \quad (4.51)$$

La continuité de la fonction $Y(\theta, \varphi)$ en $\varphi = 0$ impose que $\exp(im2\pi) = 1$, ce qui exclut d'emblée les valeurs demi-entières de m pour lesquelles $\exp(im2\pi) = -1$. Dans le cas du moment cinétique orbital, le nombre m est donc un nombre entier. Il en va de même pour ℓ puisque nous savons que $\ell - m$ est entier.

Pour déterminer la forme de la fonction $F(\theta)$, on pourrait envisager de résoudre l'éq. 4.44 avec $\ell \in \mathbb{N}$. Mais il faudrait alors résoudre une équation différentielle du second ordre. Il est plus simple d'utiliser la méthode de construction de la base standard (eq. 4.21) à l'aide de l'opérateur différentiel du premier ordre $\hat{L}_+$, ce qui nous incite à commencer par traiter le cas $m = -\ell$. Comme c'est la plus petite valeur autorisée pour m , nous savons d'après la théorie générale du moment cinétique que la fonction $Y(\theta, \varphi)$ correspondante obéit alors à la relation $\hat{L}_- Y(\theta, \varphi) = 0$. En utilisant l'éq. 4.42 donnant l'expression de l'opérateur $\hat{L}_-$ et en remplaçant $Y(\theta, \varphi)$ par la forme obtenue plus haut, on obtient alors l'équation

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F(\theta)e^{-i\ell\varphi} = 0 \quad (4.52)$$

soit

$$\frac{dF}{d\theta} = \ell \cot \theta F(\theta). \quad (4.53)$$

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre, dont la solution est donc unique. On pourra se convaincre en traitant l'exercice C.13 que cette fonction, notée $F_{\ell, -\ell}(\theta)$, peut s'écrire

$$F_{\ell, -\ell}(\theta) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell + 1)!}{4\pi}} \sin^\ell \theta. \quad (4.54)$$

La fonction propre $Y(\theta, \varphi)$ sera donc unique et aura pour valeur $Y_{\ell, -\ell}(\theta, \varphi) = F_{\ell, -\ell}(\theta)e^{-i\ell\varphi}$. Compte tenu de la méthode générale de construction de la base standard, les fonctions propres pour les autres valeurs de m seront également uniques et pourront être construites par application répétée de l'opérateur $\hat{L}_+$ à l'aide de l'éq. 4.21. On obtient ainsi un ensemble de fonctions propres uniques appelées *harmoniques sphériques* et notées $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$. On posera

$$Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = F_{\ell, m}(\theta)e^{im\varphi}. \quad (4.55)$$

D'après l'éq. 4.21, les harmoniques sphériques vérifient l'équation

$$\hat{L}_\pm Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m(m \pm 1)} \hbar Y_{\ell, m \pm 1}(\theta, \varphi). \quad (4.56)$$

En utilisant l'éq. 4.42 et en remplaçant $\partial/\partial\varphi$ par le simple facteur im , on obtient

$$\hat{L}_+ F_{\ell,m}(\theta) e^{im\varphi} = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \frac{\cos\theta}{\sin\theta} im \right) F_{\ell,m}(\theta) e^{im\varphi} \quad (4.57)$$

ce qui nous donne la relation de récurrence

$$F_{\ell,m+1}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}} \left(\frac{d}{d\theta} - \frac{m}{\tan\theta} \right) F_{\ell,m}(\theta). \quad (4.58)$$

Cette relation nous permet d'affirmer que $F_{\ell,m}(\theta)$ est une fonction réelle. Le lien étroit entre les fonctions $F_{\ell,m}(\theta)$ et les polynômes associés de Legendre [2] permet d'établir un certain nombre de propriétés que nous admettrons ici mais qu'il sera utile de connaître. En particulier, on peut montrer que la fonction $F_{\ell,m}(\theta)$ s'annule exactement $\ell - |m|$ fois dans l'intervalle ouvert $]0, \pi[$. On montre en outre que

$$F_{\ell,-m}(\theta) = (-1)^m F_{\ell,m}(\theta). \quad (4.59)$$

Il n'est guère surprenant que les fonctions $F_{\ell,m}(\theta)$ et $F_{\ell,-m}(\theta)$ soit similaires car changer m et $-m$ se ramène simplement à changer le sens de l'axe z . Enfin, on retiendra que la valeur absolue des fonctions $F_{\ell,m}(\theta)$ est symétrique par rapport à l'équateur ($\theta = \pi/2$), soit

$$|F_{\ell,m}(\pi - \theta)| = |F_{\ell,m}(\theta)|, \quad (4.60)$$

résultat qui sera démontré d'une autre manière à l'exercice C.14.

Pour terminer, remarquons que le fait que les fonctions propres communes de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ soient uniques peut encore s'exprimer en disant que les espaces propres communs de ces deux opérateurs sont de dimension 1. En d'autres termes, dans l'espace de Hilbert des fonctions de carré sommable associant à un couple (θ, φ) la grandeur $Y(\theta, \varphi)$, les observables $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ constituent un ECOG.

4.4.4 Propriétés des harmoniques sphériques

L'encadré ci-dessous résume les principales propriétés des harmoniques sphériques, pour la plupart déjà démontrées ou énoncées plus haut. L'éq. 4.61 résulte directement des éq. 4.55 et 4.59. La démonstration de l'éq. 4.62 fait l'objet de l'exercice C.14.

- $\hat{L}^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$, où $\ell \in \mathbb{N}$
- $\hat{L}_z Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$, où m est un nombre entier prenant l'une des $2\ell+1$ valeurs comprises entre $-\ell$ et $+\ell$
- $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = F_{\ell,m}(\theta)e^{im\varphi}$, où $F_{\ell,m}(\theta)$ est une fonction réelle qui s'annule $\ell - |m|$ fois dans l'intervalle $]0, \pi[$
- Conjugaison

$$Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell,-m}(\theta, \varphi) \quad (4.61)$$

- Parité

$$Y_{\ell,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (4.62)$$

- L'ensemble des harmoniques sphériques constitue une base orthonormée de l'espace des fonctions de carré sommable qui associent à un couple (θ, φ) de coordonnées angulaires la grandeur complexe $Y(\theta, \varphi)$. Pour toute fonction, on pourra écrire

$$Y(\theta, \varphi) = \sum_{\ell,m} c_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (4.63)$$

où les coefficients $c_{\ell,m}$ sont déterminés par les produits scalaires hermitiens

$$c_{\ell,m} = \iint Y_{\ell,m}^*(\theta, \varphi) Y(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4.64)$$

Le fait que les harmoniques sphériques, fonctions propres communes des observables $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, constituent une base orthonormée de l'espace des fonctions $Y(\theta, \varphi)$ de carré sommable est une conséquence directe du théorème spectral. A l'instar des fonctions de Hermite dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ ou des séries de Fourier dans un espace de fonctions périodiques, les harmoniques sphériques permettront ainsi de décomposer toute fonction $Y(\theta, \varphi)$ de deux variables angulaires à l'aide de la somme discrète donnée par l'éq. 4.63. L'impact de ce résultat dépasse largement le cadre de la physique quantique, avec des applications notamment en géophysique⁽ⁱ⁾ et en astrophysique⁽ⁱⁱ⁾.

L'exercice C.13 décrit la méthode de calcul des harmoniques sphériques à l'aide des opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ et de l'éq. 4.56. On y trouvera en particulier le calcul explicite des premières harmoniques sphériques, qui nous seront souvent utiles. Ainsi pour $\ell = 0$, on a

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (4.65)$$

et pour $\ell = 1$,

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad \text{et} \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta. \quad (4.66)$$

Pour donner une représentation graphique des harmoniques sphériques, on choisit de les représenter sur une sphère dont chaque point, de coordonnées sphériques (θ, φ) , est colorié à l'aide de la valeur complexe de $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ selon le code couleur représenté Fig. 4.3. On obtient ainsi

⁽ⁱ⁾<http://www.geologie.ens.fr/~vigny/cours/chp-gphy-2.html#SECTION2e>

⁽ⁱⁱ⁾http://en.wikipedia.org/wiki/Cosmic_microwave_background#Primary_anisotropy

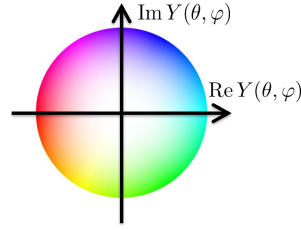


FIGURE 4.3 – Code couleur utilisé dans les figures suivantes pour représenter une fonction complexe $Y(\theta, \varphi)$. La palette de couleurs permet de repérer la phase de 0 à 2π , tandis que la saturation permet de repérer le module (le blanc correspondant à zéro). Le rayon du cercle est choisi égal à la valeur maximale prise par $|Y(\theta, \varphi)|$ sur l'ensemble de la sphère.

les harmoniques sphériques représentées Fig. 4.4 pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$. La fonction $Y_{0,0}(\theta, \varphi)$ est une constante, indépendante de θ et φ , conformément à l'éq. 4.65. On remarque que les fonctions $Y_{1,1}(\theta, \varphi)$ et $Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$ varient bien en $\exp(\pm i\varphi)$, avec une phase évoluant continuellement de 0 à 2π lorsque la longitude varie elle-même de 0 à 2π . La variation en $\sin \theta$ (d'après l'éq. 4.66) nous donne

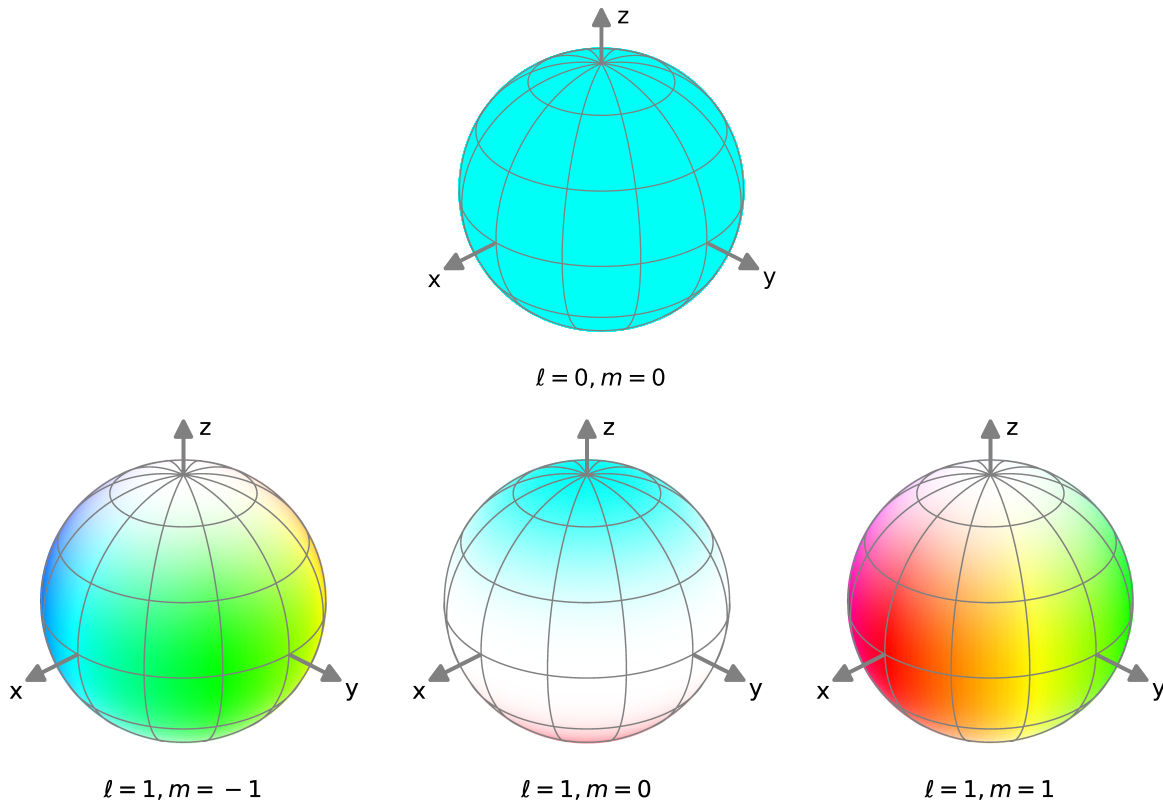
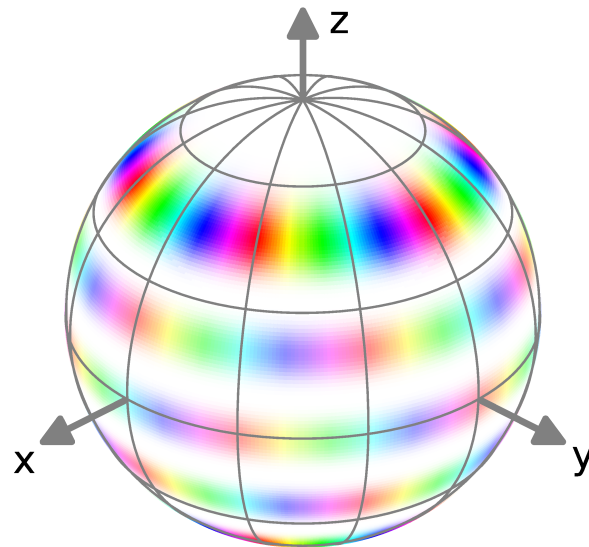


FIGURE 4.4 – Représentation des premières harmoniques sphériques, pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$.

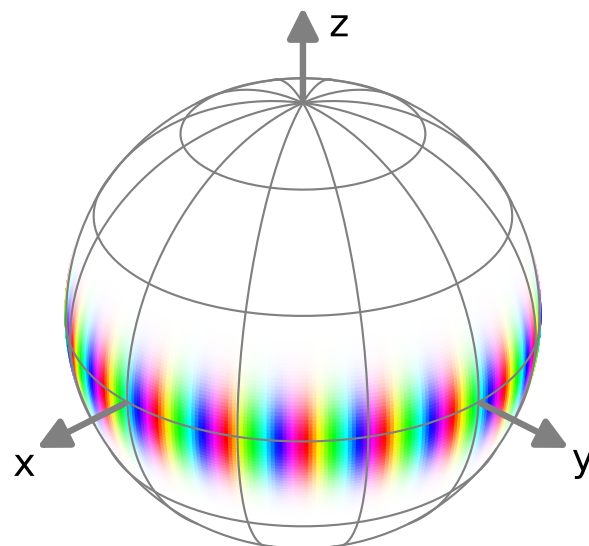
un maximum au niveau de l'équateur. Ainsi, la fonction $F_{1,\pm 1}(\theta)$ ne s'annule pas dans l'intervalle ouvert $]0, \pi[$, puisqu'elle ne s'annule qu'aux pôles, en conformité avec la relation $\ell - |m| = 0$ qui nous indique qu'il n'y a pas de zéro attendu dans cet intervalle. À l'inverse, la fonction $Y_{1,0}(\theta, \varphi)$ ne dépend pas de φ (puisque $m = 0$) et s'annule $\ell - |m| = 1 - 0 = 1$ fois dans l'intervalle $]0, \pi[$, à savoir au niveau de l'équateur où la fonction $\cos \theta$ s'annule effectivement.



$$\ell = 10, m = 6$$

FIGURE 4.5 – Représentation de l'harmonique sphérique $Y_{10,6}(\theta, \varphi)$.

La Fig. 4.5 représente une harmonique sphérique d'ordre plus élevé, mais que nous pouvons néanmoins aisément reconnaître grâce aux propriétés énoncées plus haut. En effet, la variation en fonction de φ montre 3 cycles complet dans l'hémisphère visible pour l'observateur, soit $6 \times 2\pi$ pour l'ensemble de la circonférence. On reconnaît ici une variation en $e^{im\varphi}$, avec $|m| = 6$. De plus,



$$\ell = 20, m = 20$$

FIGURE 4.6 – Représentation de l'harmonique sphérique $Y_{20,20}(\theta, \varphi)$.

compte tenu du fait que les couleurs se succèdent dans le même ordre que dans le code couleur représenté Fig. 4.3, on en déduit que $m = +6$. Par ailleurs, on observe que la fonction $F_{\ell,m}(\theta)$ s'annule 4 fois, deux fois dans l'hémisphère nord et deux fois dans l'hémisphère sud (si on excepte les deux pôles). On en déduit que $\ell - |m| = 4$ et donc que $\ell = 10$. Il s'agit donc de l'harmonique sphérique $Y_{10,6}(\theta, \varphi)$.

La Fig. 4.6 représente le cas où $m = \ell$, pour une valeur assez élevée de ℓ , en l'occurrence $\ell = 20$. Comme $m = \ell$, la fonction $|F_{\ell,m}(\theta)|$ ne s'annule pas. On sait d'après l'éq. 4.54 qu'elle est proportionnelle à $\sin^\ell \theta$, ce qui explique que la fonction soit concentrée au voisinage de l'équateur puisque la fonction tend très vite vers zéro dès lors que θ s'écarte de $\pi/2$. Par ailleurs, l'évolution en fonction de φ couvre bien une variation de phase de $20 \times 2\pi$.

On pourra se familiariser avec les différents modes de représentation des harmoniques sphériques à l'aide du site <https://www.quantum-physics.polytechnique.fr/sphericalHarmonics.php>.

4.5 Rotation d'une molécule diatomique

Comme déjà évoqué plus haut, la théorie du moment cinétique permet de simplifier la résolution de nombre de problèmes invariants par rotation. Nous en verrons un exemple dès le prochain chapitre avec l'atome d'hydrogène. Mais nous allons dès maintenant étudier une application directe des harmoniques sphériques avec le mouvement rotationnel d'une molécule diatomique. Ce problème à deux corps (voir annexe B.9) est bien invariant par rotation puisque l'interaction entre les deux atomes est inchangée suite à une rotation quelconque de l'ensemble du système.

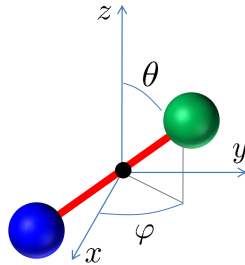


FIGURE 4.7 — Représentation schématique d'une molécule diatomique, dont l'orientation est repérée à l'aide des angles sphériques θ et φ .

4.5.1 Modèle du rotateur rigide

Considérons une molécule diatomique, comme par exemple le monoxyde de carbone (CO). Une telle molécule est constituée de deux atomes, comme représenté Fig. 4.7. Pour traiter de manière simplifiée le mouvement de rotation de la molécule, on va utiliser le modèle dit du *rotateur rigide*, dans le cadre duquel un certain nombre de degrés de liberté ne seront pas pris en compte :

- On ne s'intéresse pas au mouvement du centre de masse, qui comme montré en annexe B.9, peut être découplé du reste du mouvement. On supposera donc que le centre de masse est fixe et situé à l'origine.
- On ne s'intéresse pas non plus au mouvement des électrons, déjà pris en compte dans la mesure où il est à l'origine de la liaison chimique entre les deux atomes.

- Enfin, on ne prendra pas en compte le mouvement de vibration, correspondant à la variation de la longueur de la liaison chimique. Un tel mouvement pourrait être traité dans le cadre d'un modèle harmonique. Les énergies associées à ce mouvement sont très supérieures à celles que nous allons rencontrer ici, ce qui explique qu'on puisse ne pas le prendre en compte en première approximation.

4.5.2 Traitement classique

Appelons $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ les positions des deux atomes, de masses m_1 et m_2 . On introduit également le vecteur $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ séparant les deux atomes, dont la longueur $r = ||\vec{r}||$ est constante dans le cadre du modèle du rotateur rigide. Le centre de masse étant placé à l'origine, on aura la relation $m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 = 0$, ce qui nous permet d'écrire

$$\vec{r}_1 = -\frac{\mu}{m_1}\vec{r} \quad \text{et} \quad \vec{r}_2 = \frac{\mu}{m_2}\vec{r}, \quad (4.67)$$

où μ est la masse réduite du système à deux corps, donnée par la relation usuelle

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (4.68)$$

En dérivant l'éq. 4.67 par rapport au temps, on pourra écrire de même les vitesses

$$\vec{v}_1 = -\frac{\mu}{m_1}\vec{v} \quad \text{et} \quad \vec{v}_2 = \frac{\mu}{m_2}\vec{v} \quad (4.69)$$

où $\vec{v} = d\vec{r}/dt$. Le système étant invariant par rotation, nous savons que le moment cinétique $\vec{L}$ est une constante du mouvement. Il est donc intéressant de calculer son expression

$$\vec{L} = \vec{r}_1 \times m_1\vec{v}_1 + \vec{r}_2 \times m_2\vec{v}_2 = \frac{\mu^2}{m_1}\vec{r} \times \vec{v} + \frac{\mu^2}{m_2}\vec{r} \times \vec{v} = \vec{r} \times \mu\vec{v}. \quad (4.70)$$

On retrouve ici le moment cinétique d'une particule fictive dont la masse serait égale à la masse réduite μ . On remarque que le moment cinétique est perpendiculaire à l'axe de la molécule. La distance r étant constante, la vitesse $\vec{v}$ est toujours perpendiculaire au vecteur $\vec{r}$, ce qui permet de calculer simplement le produit vectoriel et d'écrire la norme du moment cinétique sous la forme

$$L = \mu r v. \quad (4.71)$$

Evaluons maintenant l'énergie H du système. La molécule étant entièrement libre de s'orienter selon n'importe quelle direction de l'espace, il n'y a pas de terme d'énergie potentielle et l'énergie totale se réduit à la seule énergie cinétique des deux atomes, soit

$$H = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu^2}{m_1} + \frac{\mu^2}{m_2}\right)v^2 = \frac{1}{2}\mu v^2. \quad (4.72)$$

On retrouve ici encore l'énergie cinétique d'une particule fictive de masse μ . En exprimant la vitesse en fonction du moment cinétique à l'aide de l'éq. 4.71, nous pouvons encore écrire l'énergie sous la

forme $H = L^2/(2\mu r^2)$, soit

$$H = \frac{L^2}{2I} \quad (4.73)$$

où l'on a introduit le moment d'inertie I par rapport à un axe passant par le centre de masse et perpendiculaire à la liaison entre les deux atomes, qui s'écrit

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2. \quad (4.74)$$

On retrouve ainsi l'expression usuelle de l'énergie cinétique d'un corps solide en rotation. En résumé, le traitement classique nous a permis d'établir la forme de l'énergie du système. Le moment cinétique $\vec{L}$ étant conservé, le plan de rotation de la molécule – perpendiculaire à $\vec{L}$ – restera fixe, de même que la fréquence de rotation de la molécule qui pourra prendre toute valeur réelle.

4.5.3 Traitement quantique

Dans le cadre de la mécanique quantique, l'état de notre rotateur rigide est défini par une fonction d'onde $Y(\theta, \varphi)$ telle que $|Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ représente la probabilité que la molécule soit orientée selon les angles sphériques θ et φ , à l'intérieur d'un angle solide infinitésimal $\sin \theta d\theta d\varphi$. La fonction d'onde $Y(\theta, \varphi)$ est alors normalisée selon la relation

$$\iint |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1. \quad (4.75)$$

Comme montré plus haut, l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$ (constitué de l'ensemble des fonctions $Y(\theta, \varphi)$ de carré sommable) est engendré par les harmoniques sphériques. On pourra donc également caractériser l'état de notre système par la donnée des coefficients complexes $c_{\ell, m}$, définis par les éq. 4.63 et 4.64.

Sans même avoir à invoquer la forme exacte de l'hamiltonien $\hat{H}$, l'invariance par rotation du système nous permet d'affirmer qu'il est possible de construire une base propre commune aux trois observables $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, car ces trois opérateurs commutent deux à deux. Or les deux observables $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ suffisent à constituer un ECOC de $\mathcal{E}_H$, puisque nous avons montré que leur base propre commune était unique dans $\mathcal{E}_H$. On peut donc en conclure que les fonctions $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ sont nécessairement fonctions propres de l'hamiltonien.

On peut vérifier ce résultat en explicitant l'hamiltonien. Ce dernier peut être obtenu à partir de l'éq. 4.73, simplement en remplaçant les grandeurs physiques classiques par les observables correspondantes. On obtient ainsi

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}. \quad (4.76)$$

Les harmoniques sphériques sont effectivement fonctions propres de l'hamiltonien, avec

$$\hat{H}Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = E_{\ell}Y_{\ell, m}(\theta, \varphi), \quad (4.77)$$

où les valeurs propres

$$E_{\ell} = \ell(\ell + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (4.78)$$

sont dégénérées $2\ell + 1$ fois puisque l'énergie est indépendante de la valeur de m . Les niveaux d'énergie

rotationnels constituent donc une échelle comme celle représentée Fig. 4.8.

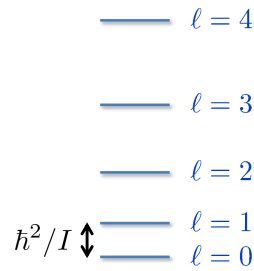


FIGURE 4.8 – *Echelle des niveaux d'énergie associés au mouvement de rotation d'une molécule diatomique. Chaque niveau E_ℓ est dégénéré $2\ell + 1$ fois.*

Il peut paraître étonnant que les fonctions propres $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ ainsi obtenues privilégient l'axe z , ce qui semble à première vue briser l'invariance par rotation du système. Ceci résulte de la procédure consistant à diagonaliser simultanément $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$. Le choix de $\hat{L}_z$ est clairement arbitraire et aurait pu être remplacé par n'importe quelle autre projection du moment cinétique, qui nous aurait donné une autre base propre privilégiant n'importe quelle autre direction. Mais il ne faut pas perdre de vue que notre procédure de co-diagonalisation permet simplement de déterminer **une** base propre de l'hamiltonien, qui n'est pas définie de manière unique dès lors que les valeurs propres sont dégénérées. Le choix arbitraire de privilégier l'axe z est donc sans conséquence car les prévisions physique que nous pourrons faire avec notre base seront évidemment indépendantes de l'axe choisi. La seule fonction propre unique du problème est celle correspondant au niveau fondamental, qui est non dégénéré. La fonction d'onde correspondante, $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$, est bien totalement isotrope et donc indépendante du choix que nous avons fait de privilégier l'axe z . La même remarque s'appliquera naturellement aux fonctions propres de l'atome d'hydrogène que nous allons déterminer au chapitre suivant.

Malgré l'absence de puits de potentiel, on aboutit finalement à une quantification des niveaux d'énergie, conséquence directe de la quantification du moment cinétique. Ce comportement est radicalement différent du comportement classique rappelé plus haut, pour lequel l'énergie de rotation pouvait prendre n'importe quelle valeur. En mécanique quantique, l'échelle de niveaux prend une forme caractéristique qui constitue une véritable empreinte digitale de la molécule, accessible à l'expérience dans le cadre de la *spectroscopie rotationnelle*.

En effet, la rotation de la molécule est associée à la rotation d'un dipôle, au moins dans le cas où les deux atomes sont différents. Il en résulte un couplage efficace avec une onde électromagnétique de fréquence appropriée. On montre qu'une onde radio de fréquence angulaire ω (i.e. de fréquence $\omega/(2\pi)$) pourra induire une transition entre deux niveaux d'énergie associés à deux valeurs successives de ℓ , soit par exemple les niveaux E_ℓ et $E_{\ell+1}$, à condition bien entendu que l'énergie $\hbar\omega$ des photons soit égale à l'écart en énergie entre les deux niveaux, soit

$$\omega = \frac{E_{\ell+1} - E_\ell}{\hbar} = ((\ell + 1)(\ell + 2) - \ell(\ell + 1)) \frac{\hbar}{2I} = \frac{\hbar}{I}(\ell + 1). \quad (4.79)$$

Le rayonnement électromagnétique sera donc absorbé à chaque fois que la fréquence $\omega/(2\pi)$ est un multiple de $h/(4\pi^2 I)$. Pour l'isotope le plus abondant du monoxyde de carbone, à savoir $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$,

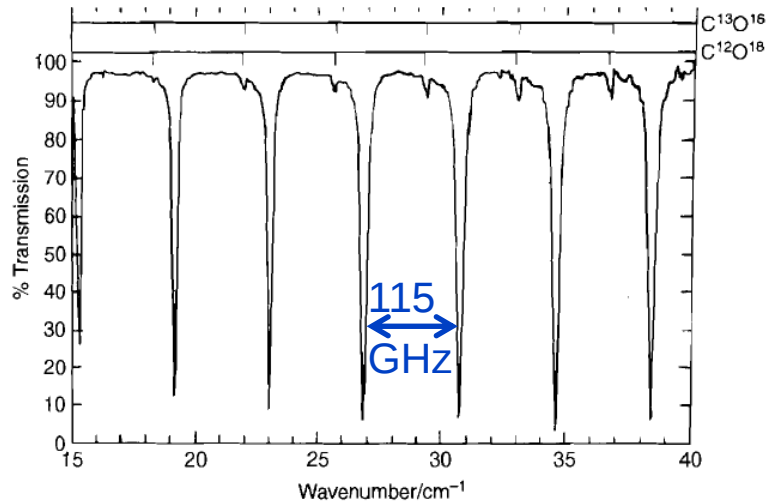


FIGURE 4.9 – Spectre rotationnel du monoxyde de carbone. La courbe représente en fonction du nombre d'onde le spectre de transmission d'une onde sub-centimétrique. Extrait de [9].

on peut calculer $h/(4\pi^2 I) \approx 115 \text{ GHz}$, connaissant les masses des atomes et la longueur de la liaison chimique. Cette valeur est en parfait accord avec le résultat expérimental représenté Fig. 4.9, qui révèle une série de raies d'absorption régulièrement espacées de cette quantité. On observe également une série de raies beaucoup moins intenses, associées aux isotopes plus lourds $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, dont les moments d'inertie sont sensiblement différents de celui de l'isotope le plus abondant. La spectroscopie est donc un puissant outil d'analyse, qui permet d'analyser une composition chimique aussi bien en laboratoire qu'à grande distance, par exemple à l'aide de radiotélescopes.

Chapitre 5

L'atome d'hydrogène

La structure des atomes restait au début du XX^{ème} siècle une véritable énigme pour la physique classique. Parmi les faits expérimentaux inexpliqués, on peut citer notamment la stabilité des atomes⁽ⁱ⁾ et le spectre discret des vapeurs atomiques. Ainsi, une vapeur d'hydrogène excitée par une décharge électrique émet un rayonnement constitué de raies spectrales discrètes, de longueurs d'onde λ obéissant à la relation

$$\frac{1}{\lambda} = \text{Ry} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (5.1)$$

où n_1 et n_2 sont deux nombres entiers et $\text{Ry} \approx 109737 \text{ cm}^{-1}$ est la constante de Rydberg. Un tel résultat est évidemment inexplicable dans le cadre d'une théorie purement classique.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord rappeler le modèle de Bohr, avant de développer la véritable théorie quantique de l'atome d'hydrogène, en commençant par traiter le cas général du potentiel central qui sera ensuite appliqué au potentiel coulombien. Nous pourrons ainsi dénombrer les états liés de l'atome d'hydrogène et donner une représentation graphique des fonctions d'onde associées. Nous nous intéresserons enfin à l'évolution temporelle d'états non stationnaires.

5.1 Le modèle de Bohr

Le modèle de Bohr ne constitue en aucun cas une théorie satisfaisante de l'atome d'hydrogène dans la mesure où il n'abandonne pas la notion de trajectoire et qu'il ne rend pas compte de la véritable structure interne des niveaux d'énergie. Toutefois, il parvient fortuitement à donner les valeurs exactes des niveaux d'énergie et son rôle historique justifie qu'on en donne ici un bref rappel. Partant de la variation selon l'inverse du carré de la distance commune aux forces coulombiennes et gravitationnelles, ce modèle s'appuie sur une vision planétaire de l'atome. On part donc de l'hypothèse d'une trajectoire circulaire de l'électron autour du proton, supposé fixe et placé à l'origine. Dans le cadre de la mécanique newtonienne, la proportionnalité entre l'accélération centripète et la force coulombienne nous donne alors

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (5.2)$$

⁽ⁱ⁾Une application conjointe de l'électromagnétisme et de la mécanique newtonienne conduit en effet à l'effondrement de l'électron sur le noyau en raison de l'énergie perdue suite au rayonnement électromagnétique de l'électron.

où m_e est la masse de l'électron, r est le rayon de l'orbite et v est la vitesse de l'électron. On a en outre posé $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$. On déduit de l'éq. 5.2 la relation $r = e^2/(m_e v^2)$, qui exprime le rayon de l'orbite en fonction de la vitesse de l'électron. On rajoute alors un ingrédient quantique en postulant que le moment cinétique L_z doit être quantifié (le quantum étant $\hbar$), ce qui nous donne la relation

$$L_z = r m_e v = n \hbar, \quad (5.3)$$

où n est un entier naturel. On justifie souvent cette relation en remarquant qu'elle correspond à un nombre entier de longueurs d'onde le long de la circonférence de l'orbite, assurant ainsi la continuité de l'onde de de Broglie associée à l'électron. En remplaçant r par la valeur obtenue plus haut, on en déduit que la vitesse est quantifiée et doit prendre l'une des valeurs

$$v_n = \frac{1}{n} \frac{e^2}{\hbar} = \alpha \frac{c}{n} \quad (5.4)$$

où c est la vitesse de la lumière. On a introduit ici la constante

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad (5.5)$$

appelée – pour des raisons historiques – *constante de structure fine*. Remarquons au passage que la vitesse est ainsi toujours inférieure ou égale à la valeur $v_1 = \alpha c$ qui est elle-même plus de deux ordres de grandeur inférieure à la vitesse de la lumière. Ce résultat justifie l'approximation non relativiste que nous avons faite plus haut en nous plaçant dans le cadre de la mécanique newtonienne. En exprimant enfin le rayon à partir de la vitesse, on en déduit que le rayon est quantifié et prend l'une des valeurs

$$r_n = \frac{n \hbar}{m_e v_n} = n^2 a_1 \quad (5.6)$$

où

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.053 \text{ nm} \quad (5.7)$$

est le rayon de Bohr, correspondant à la plus petite orbite possible. Enfin, l'énergie mécanique associée à l'orbite n s'écrit

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{e^2}{r_n} = -\frac{E_I}{n^2} \quad (5.8)$$

où

$$E_I = \frac{m_e e^4}{2 \hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2 m_e a_1^2} \approx 13.6 \text{ eV} \quad (5.9)$$

est par définition l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. C'est en effet l'énergie qu'il faut fournir pour libérer un électron situé sur l'orbite $n = 1$ et dont l'énergie est égale à $E_1 = -E_I$. On obtient donc une série infinie de niveaux d'énergie en $-E_I/n^2$, comme représenté Fig. 5.1. Le spectre expérimental s'interprète aisément en attribuant chaque raie observée à la désexcitation du niveau E_{n_2} vers le niveau E_{n_1} , associée à l'émission d'un photon de fréquence ν obéissant à la relation

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = E_I \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (5.10)$$

Le modèle de Bohr est ainsi en accord non seulement qualitatif mais aussi quantitatif avec les

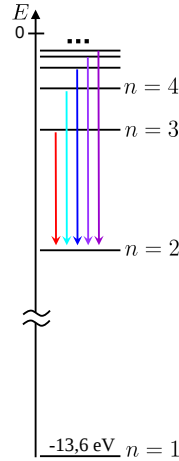


FIGURE 5.1 – Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Les flèches verticales correspondent à des transitions de désexcitation vers le niveau $n = 2$, correspondant à la série dite de Balmer qui est observable dans le visible.

résultats expérimentaux. Toutefois, ce succès apparent ne doit pas occulter le fait qu'un tel modèle est totalement inadapté à l'échelle d'un atome, que seule la mécanique quantique peut traiter convenablement. Comme nous allons le voir plus loin, nous allons effectivement retrouver les mêmes niveaux d'énergie dans le cadre d'une véritable théorie quantique.

5.2 Mouvement dans un potentiel central

Considérons dans le cadre de la mécanique quantique le problème de l'interaction entre deux particules de masses m_1 et m_2 . On supposera que le potentiel d'interaction ne dépend que de la distance $r = ||\vec{r}_2 - \vec{r}_1||$ entre les deux particules, ce qui revient à dire que le système est invariant à la fois par translation et par rotation. On choisira en outre l'origine des énergies de sorte que le potentiel $V(r)$ tende vers zéro lorsque r tend vers l'infini. L'hamiltonien du système s'écrit alors

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(||\hat{\vec{r}}_2 - \hat{\vec{r}}_1||). \quad (5.11)$$

Comme le montre l'annexe B.9, un tel problème se ramène de manière générale à deux problèmes indépendants, correspondant d'une part au mouvement libre du centre de masse, de masse $M = m_1 + m_2$, et d'autre part au mouvement d'une particule fictive plongée dans le potentiel $V(r)$ et dont la masse est la masse réduite μ définie par la relation

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (5.12)$$

On peut alors écrire l'hamiltonien du système sous la forme

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}). \quad (5.13)$$

où $\hat{\vec{P}} = \hat{\vec{p}}_1 + \hat{\vec{p}}_2$ est l'impulsion totale du système tandis que $\hat{\vec{p}} = (m_1\hat{\vec{p}}_2 - m_2\hat{\vec{p}}_1)/M$ est l'impulsion de la particule fictive. Le mouvement du centre de masse étant ici trivial, il suffira de s'intéresser

au mouvement de la particule fictive dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, associé à l'hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}). \quad (5.14)$$

Finalement, le problème à deux corps se ramène de manière générale à un problème portant sur une seule particule, placée dans le même potentiel $V(r)$. Le potentiel ne dépendant que de la distance à l'origine, on parle alors de mouvement dans un *potentiel central*. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, il suffit de remplacer la masse de l'électron m_e par la masse réduite μ . Compte tenu des ordres de grandeur ($m_p/m_e \approx 1836$), on pourra parfois utiliser en première approximation directement la masse de l'électron – ce qui revient à supposer que le proton est fixe à l'origine.

Cherchons donc les fonctions propres $\psi(r, \theta, \varphi)$ de l'hamiltonien $\hat{H}$ défini par l'éq. 5.14. L'équation de Schrödinger indépendante du temps $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ s'écrit alors

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r)\right)\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi). \quad (5.15)$$

Le laplacien Δ s'écrit en coordonnées sphériques selon la relation

$$\Delta\psi = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\psi + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right). \quad (5.16)$$

On reconnaît dans la partie angulaire du laplacien l'opérateur différentiel $\hat{L}^2$ défini par l'éq. 4.43, ce qui nous permet de reformuler le laplacien selon l'expression plus compacte

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (5.17)$$

En remplaçant dans l'éq. 5.15, on obtient

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)\right)\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi). \quad (5.18)$$

Le second terme, égal au carré du moment cinétique divisé par le double du moment d'inertie μr^2 , peut s'interpréter physiquement comme une énergie cinétique de rotation, tandis que les deux autres termes sont liés au mouvement radial de notre particule. Sous cette forme, on peut vérifier explicitement que l'hamiltonien commute avec le moment cinétique, comme nous nous y attendions en raison de l'invariance par rotation. Nous allons donc chercher une base propre commune aux trois observables $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$. D'après 4.4.3, nous pouvons alors écrire notre fonction propre sous la forme

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi), \quad (5.19)$$

où la partie radiale $R(r)$ reste à déterminer. On sait que dans ce cas $\hat{L}^2\psi(r, \theta, \varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\psi(r, \theta, \varphi)$. En remplaçant dans l'éq. 5.18, on obtient alors

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right)R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = ER(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (5.20)$$

Après multiplication par r et simplification du terme $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$, on obtient l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) rR(r) = ErR(r), \quad (5.21)$$

qui porte uniquement sur la variable radiale r . Introduisons alors la fonction d'onde réduite $u(r) = rR(r)$, ce qui nous permet d'obtenir une équation de Schrödinger indépendante du temps à une dimension

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff},\ell}(r) \right) u(r) = Eu(r), \quad (5.22)$$

correspondant au mouvement d'une particule de masse μ dans le potentiel

$$V_{\text{eff},\ell}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (5.23)$$

Ce potentiel effectif, représenté Fig. 5.2, est la somme du potentiel central $V(r)$ et de l'énergie cinétique de rotation, que l'on appelle *barrière centrifuge* car la variation en $1/r^2$ se traduit par un potentiel répulsif, qui correspond à la force d'inertie centrifuge. Ainsi, l'invariance par rotation

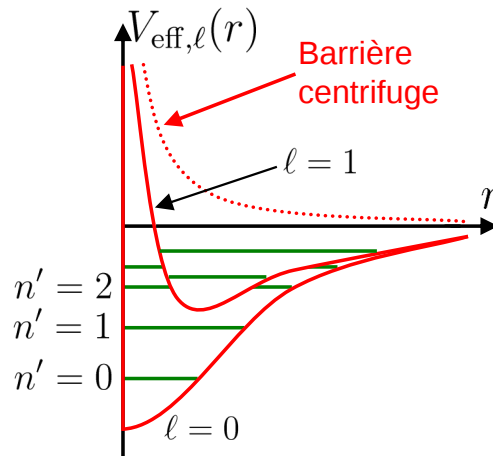


FIGURE 5.2 – Exemple de potentiel effectif $V_{\text{eff},\ell}(r)$ pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$. La courbe en pointillé représente la barrière centrifuge $\ell(\ell+1)\hbar^2/(2\mu r^2)$. Les niveaux d'énergie sont repérés par le nombre quantique radial n' , en commençant par $n' = 0$ pour l'état de plus basse énergie.

nous permet de transformer un problème tridimensionnel, *a priori* difficile à résoudre, en une série de problèmes unidimensionnels (pour les différentes valeurs de ℓ), qui seront beaucoup plus faciles à résoudre. Ces problèmes unidimensionnels sont autant d'équations de Schrödinger indépendantes du temps portant sur la fonction d'onde réduite $u(r)$. On peut donner une interprétation physique très simple de cette dernière fonction, en remarquant que $|u(r)|^2 dr$ est la probabilité que la particule se trouve entre deux sphères concentriques de rayons r et $r + dr$. Conformément à l'éq. 4.47, la densité de probabilité $|u(r)|^2$ est bien normalisée comme il convient, soit

$$\int_0^{+\infty} |u(r)|^2 dr = 1. \quad (5.24)$$

Si le potentiel $V(r)$ est négatif au voisinage de l'origine, on est donc en présence d'un puits semi-infini, comme ceux déjà étudiés en PHY3X061 (voir section 4.3). Rappelons que les niveaux d'énergie

de ce problème unidimensionnel sont non dégénérés. On sait que le spectre est continu pour une énergie E positive, ce qui correspond aux états de diffusion – ainsi nommés car ils décrivent la réflexion d'une onde incidente sur le puits semi-infini. Si le puits de potentiel est suffisamment profond, on s'attend en outre à une série *discrète* d'états liés, d'énergies E négatives, comme représenté Fig. 5.2. Rappelons que la quantification des états liés résulte d'une double contrainte : la fonction d'onde $u(r)$ doit s'annuler en $r = 0$ (car la région $r < 0$ est interdite) et doit tendre exponentiellement vers zéro lorsque r tend vers l'infini. Ces deux conditions ne pourront être satisfaites simultanément que pour certaines valeurs bien précises de l'énergie, qui constituent le spectre des états liés. Si l'on numérote ces états discrets à l'aide de l'entier n' , appelé *nombre quantique radial*, on sait en outre d'après le théorème de Sturm-Liouville que la fonction d'onde repérée par le nombre n' s'annulera exactement n' fois dans l'intervalle ouvert $]0, +\infty[$ (si les états sont numérotés par énergie croissante en commençant par $n' = 0$ pour l'état fondamental). Appelons cette fonction d'onde $u_{n',\ell}(r)$ et la valeur propre correspondante $E_{n',\ell}$ (car l'éq. 5.22 dépend de ℓ mais pas de m). On peut alors écrire les fonctions propres de l'hamiltonien $\hat{H}$ sous la forme

$$\psi_{n',\ell,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{n',\ell}(r)}{r} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi), \quad (5.25)$$

où l'on retrouve la dégénérescence $2\ell + 1$ annoncée plus haut puisque les $2\ell + 1$ valeurs possibles de m correspondent toutes à la même valeur propre $E_{n',\ell}$.

5.3 Cas du potentiel coulombien

Appliquons maintenant la démarche exposée plus haut au cas particulier de l'atome d'hydrogène, correspondant au potentiel coulombien $V(r) = -e^2/r$. Il nous faut donc résoudre l'équation aux valeurs propres $\hat{H}_\ell |u\rangle = E |u\rangle$, où l'hamiltonien $\hat{H}_\ell$ est défini par l'opérateur différentiel

$$\hat{H}_\ell = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (5.26)$$

avec $\mu = (m_e^{-1} + m_p^{-1})^{-1}$, qui pourra parfois être simplement pris égal à m_e compte tenu des trois ordres de grandeur séparant la masse du proton de celle de l'électron. On trouvera en annexe B.10 la résolution de ce problème, effectuée à l'aide d'une méthode algébrique similaire à la méthode de Dirac déjà utilisée pour l'oscillateur harmonique. Le calcul fait apparaître un résultat remarquable, à savoir que les états associés à une même valeur de $n' + \ell$ ont exactement la même énergie. Ce résultat nous conduit à introduire un nouveau nombre quantique n appelé *nombre quantique principal* et défini par la relation $n = n' + \ell + 1$. Comme n' et ℓ sont des entiers positifs ou nuls, le nombre n sera un entier strictement positif. Comme l'énergie ne dépend que de n , on la notera simplement E_n . Le calcul de l'annexe B.10 redonne le même résultat que le modèle de Bohr, à savoir $E_n = -E_I/n^2$, en conformité avec l'expérience. Mais la théorie quantique exacte nous donne en outre la véritable structure de ces niveaux d'énergie, qui regroupent en fait des valeurs très diverses du moment cinétique puisque, pour une valeur donnée de n , le nombre $\ell = n - 1 - n'$ peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et $n - 1$ (correspondant à des valeurs de n' variant de $n - 1$ à 0).

La dégénérescence du niveau E_n sera donc égale à

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2. \quad (5.27)$$

Remarquons enfin que la projection du moment cinétique sur l'axe z prendra la valeur $m\hbar$, où $|m| \leq \ell \leq n - 1$. Le moment cinétique ne pourra donc jamais atteindre la valeur $n\hbar$ utilisée pour établir le résultat du modèle de Bohr, ce qui démontre que ce dernier modèle est incorrect. On peut finalement résumer les propriétés importantes des états liés de l'atome d'hydrogène de la manière suivante.

Etats liés de l'atome d'hydrogène

- Les niveaux d'énergie sont repérés par un entier positif n et ont pour valeur

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad (5.28)$$

où

$$E_I = \frac{e^2}{2a_1} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_1^2} \approx \frac{\hbar^2}{2m_e a_1^2} \approx 13.6 \text{ eV} \quad (5.29)$$

est l'énergie d'ionisation de l'hydrogène et où

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.053 \text{ nm} \quad (5.30)$$

est le rayon de Bohr.

- Le niveau E_n est dégénéré n^2 fois.
- Les états propres $|n, \ell, m\rangle$ sont associés aux fonctions d'ondes

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (5.31)$$

où $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique et où

$$R_{n,\ell}(r) = \frac{u_{n,\ell}(r)}{r} = [\text{Polynôme de degré } n'] \times r^\ell \exp\left(-\frac{r}{na_1}\right), \quad (5.32)$$

l'entier $n' = n - \ell - 1$ étant appelé le nombre quantique radial.

- Les zéros du polynôme de degré n' introduit ci-dessus étant tous strictement positifs, la fonction $R_{n,\ell}(r)$ s'annule exactement n' fois dans l'intervalle $]0, +\infty[$, conformément au théorème de Sturm-Liouville.
- La fonction d'onde de l'état fondamental s'écrit

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = \frac{e^{-r/a_1}}{\sqrt{\pi a_1^3}}. \quad (5.33)$$

On remarque en outre que le fait que la fonction d'onde du niveau fondamental soit proportionnelle à e^{-r/a_1} justifie *a posteriori* les résultats que nous avons obtenus à l'exercice C.11.

5.4 Représentation des orbitales atomiques

Pour représenter les fonctions propres, ou *orbitales atomiques*, de l'hydrogène, on a recours à une méthode similaire à celle des courbes de niveau permettant de représenter un relief topographique – mais avec ici une dimension supplémentaire. Au lieu d'une courbe de niveau – qui représente un ensemble de points d'égale altitude – on va ici tracer une surface (ou un ensemble de surfaces) représentant un ensemble de points de l'espace associés à une même valeur η du module de la fonction d'onde $|\psi(x, y, z)|$. On choisira par ailleurs le nombre η de sorte que la probabilité de trouver la particule à l'intérieur du volume délimité par la (ou les) surface(s) ainsi définie(s) soit égale à une valeur $\mathcal{P}$ prédéfinie, par exemple $\mathcal{P} = 0.5$, ce qui correspond à la condition

$$\iiint_{|\psi(x,y,z)| \geq \eta} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \mathcal{P}. \quad (5.34)$$

Même si on ne peut se faire une idée complète de la fonction d'onde qu'en faisant varier $\mathcal{P}$ sur une grande plage de valeurs (ce qui correspond à représenter un profil topographique par une série de courbes de niveau), on se contente souvent d'une seule valeur de $\mathcal{P}$ pour représenter les différentes orbitales atomiques. Il faudra toutefois prendre soin de choisir cette valeur de $\mathcal{P}$ de sorte que l'ensemble des zéros de la fonction d'onde soient correctement mis en évidence. Par ailleurs, la fonction d'onde étant une grandeur complexe, la surface représentée sera coloriée en fonction de la phase de la fonction d'onde selon le code couleur de la Fig. 4.3. Mentionnons enfin que pour des raisons historiques, les orbitales associées à des valeurs de ℓ égales à 0, 1, 2, 3, seront appelées respectivement orbitales s, p, d et f.

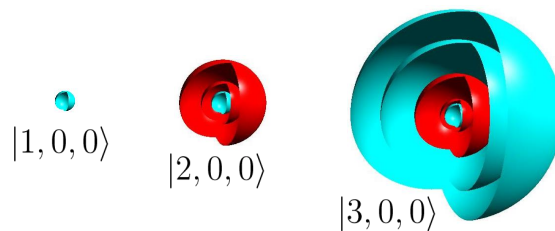


FIGURE 5.3 – Vue écorchée des premières orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène pour $\ell = 0$ (et donc $m = 0$), ce qui correspond aux orbitales 1s (ou $|1, 0, 0\rangle$), 2s (ou $|2, 0, 0\rangle$) et 3s (ou $|3, 0, 0\rangle$).

La Fig. 5.3 représente les premières orbitales s de l'atome d'hydrogène, correspondant donc à $\ell = 0$. La partie angulaire de la fonction d'onde est alors égale à $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$, ce qui signifie que la fonction d'onde ne dépend que de r . Les surfaces représentant les orbitales s sont donc des sphères, dont le rayon correspond au point de l'espace où le module de la fonction d'onde est égal à η . Dans le cas de l'orbitale 1s (état $|1, 0, 0\rangle$), on sait que la fonction d'onde, en e^{-r/a_1} , est strictement décroissante. Il n'y a donc qu'une seule sphère à représenter. La fonction étant réelle et positive, cette sphère sera coloriée en turquoise (selon le code couleur de la Fig. 4.3). Pour des valeurs de n plus grandes, l'échelle de la fonction d'onde sera plus grande en raison de la décroissance exponentielle plus lente en $\exp(-r/(na_1))$, ce qui explique les orbitales plus grandes représentées Fig. 5.3. De plus, l'exponentielle est multipliée par un polynôme de degré $n' = n - \ell - 1 = n - 1$, qui présente $n - 1$ zéros. Ainsi la zone au voisinage de l'origine reste positive et est toujours délimitée

par une sphère turquoise, mais le maximum de probabilité observé après le premier zéro correspond au contraire à une fonction d'onde négative, et donc à une phase égale à π . La zone correspondante est donc délimitée par deux sphères concentriques coloriées en rouge.

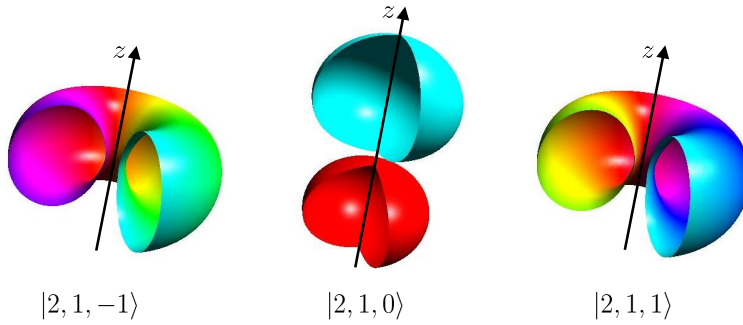


FIGURE 5.4 – Représentation écorchée des orbitales atomiques correspondant aux états $2p$ de l'hydrogène, pour $m = -1, 0$, et 1 .

La Fig. 5.4 représente les orbitales $2p$, correspondant donc à $n = 2$, $\ell = 1$ et $m \in \{-1, 0, 1\}$. La variation angulaire de ces orbitales se déduit directement des propriétés des harmoniques sphériques établies au chapitre précédent. On reconnaît en effet la variation en $\exp(im\varphi)$ en fonction de la longitude φ , ainsi qu'un nombre de zéros égal à $\ell - |m| = 1 - |m|$ quand θ varie du pôle nord au pôle sud. Ainsi, seul l'état $|2, 1, 0\rangle$ présente un zéro, localisé sur l'équateur. Enfin, le nombre quantique radial $n' = n - \ell - 1 = 2 - 1 - 1$ étant nul, on vérifie que la fonction d'onde ne présente pas de saut de phase lorsqu'on se déplace le long d'un rayon.

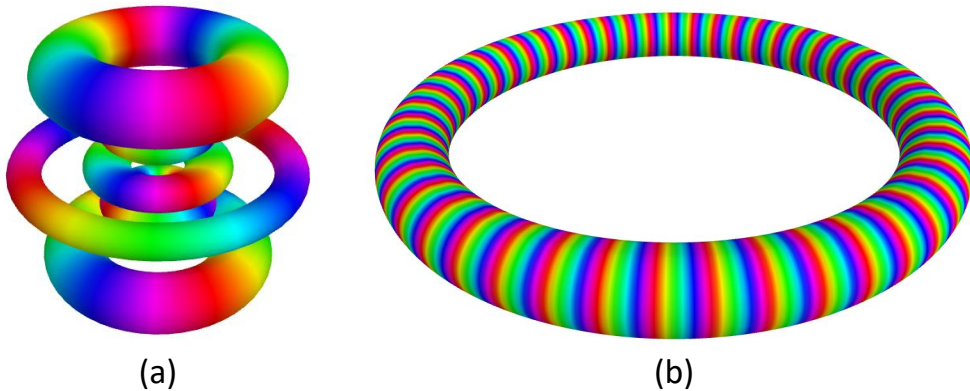


FIGURE 5.5 – Représentation de l'orbitale $|6, 4, 2\rangle$ (a) et de l'état de Rydberg $|50, 49, 49\rangle$ (b), à des échelles différentes.

On peut ainsi identifier toute fonction propre de l'atome d'hydrogène. Dans l'exemple représenté Fig. 5.5(a), l'observation de la variation de la couleur avec la longitude nous permet de déduire la valeur $m = 2$. En faisant varier ensuite θ de 0 à π (i.e. le long d'un méridien), on observe deux zéros, ce qui nous donne $\ell - |m| = 2$ soit $\ell = 4$. Enfin, la variation selon un rayon (par exemple dans le plan équatorial) fait apparaître un seul saut de phase de π , et donc un seul zéro. On en déduit $n' = 1$ et donc $n = n' + \ell + 1 = 6$. Dans l'exemple représenté Fig. 5.5(b), on compte 49 périodes le long de l'équateur, ce qui correspond à $m = 49$. L'absence de zéro le long d'un méridien implique que $\ell = |m| = 49$. Enfin, l'absence de zéro en fonction de r implique que $n = \ell + 1 = 50$. Il s'agit

donc de l'état $|50, 49, 49\rangle$. Un tel état est appelé état de Rydberg circulaire, défini par la relation $m = \ell = n - 1$, avec $n \gg 1$.

Pour conclure cette partie, mentionnons que la forme spatiale des orbitales atomiques que nous venons de discuter joue un rôle essentiel en chimie pour comprendre la manière dont les différents atomes d'un édifice moléculaire s'assemblent entre eux.

5.5 Evolution temporelle

Comme dans tout système gouverné par un hamiltonien indépendant du temps, la connaissance des états propres permet de déterminer l'évolution temporelle de l'état du système sous la forme d'une superposition d'états stationnaires, ce qui nous donne ici

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\ell,m} c_{n,\ell,m} e^{-i\omega_n t} |n, \ell, m\rangle, \quad (5.35)$$

où $\omega_n = E_n/\hbar = -E_I/(n^2\hbar)$. En termes de fonctions d'onde, on peut donc écrire

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = \sum_{n,\ell,m} c_{n,\ell,m} R_{n,\ell}(r) F_{\ell,m}(\theta) \exp(i(m\varphi - \omega_n t)). \quad (5.36)$$

A titre d'illustration, utilisons cette expression dans le cas d'une superposition de deux états, $(|n, \ell, m\rangle + |n', \ell', m'\rangle)/\sqrt{2}$. On obtient alors

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = \frac{e^{i(m\varphi - \omega_n t)}}{\sqrt{2}} (R_{n,\ell}(r) F_{\ell,m}(\theta) + R_{n',\ell'}(r) F_{\ell',m'}(\theta) \exp(i((m' - m)\varphi - \omega_{n'} t))), \quad (5.37)$$

où $\omega_{n'n} = \omega_{n'} - \omega_n$. On en déduit que la densité de probabilité ne dépend du temps qu'au travers de la quantité $(m' - m)\varphi - \omega_{n'n} t$. Dans le cas où $m \neq m'$, on peut même écrire

$$|\psi(r, \theta, \varphi, t)|^2 = |\psi(r, \theta, \varphi - \omega_{n'n} t / (m' - m), 0)|^2. \quad (5.38)$$

Le paquet d'onde tourne donc à la fréquence $\omega_{n'n}/(m' - m)$ autour de l'axe z , sans se déformer.

Chapitre 6

Particule chargée dans un champ magnétique

Ce chapitre porte sur l'application de la mécanique quantique au cas d'une particule chargée se déplaçant dans un champ magnétique, situation que l'on rencontre dans nombre d'expériences visant par exemple à piéger des particules ou à mesurer les propriétés de matériaux conducteurs ou semiconducteurs. En mécanique classique, nous savons qu'une particule chargée de charge q se mouvant à la vitesse $\vec{v}$ dans un champ magnétique $\vec{B}$ est soumise à la force de Lorentz

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}, \quad (6.1)$$

où nous avons omis le terme proportionnel au champ électrique $\vec{E}$, supposé pour l'instant égal à zéro dans tout l'espace. À l'inverse des forces que nous avons discutées jusqu'ici, la force résultant de l'action du champ magnétique présente deux caractéristiques spécifiques. D'une part, au lieu de dépendre seulement de la position, elle est aussi fonction de la vitesse de la particule. D'autre part, la force $\vec{F}$ est toujours perpendiculaire à la vitesse, de sorte que le produit scalaire $\vec{F} \cdot \vec{v}$ est égal à zéro. En l'absence de champ électrique, la force de Lorentz ne produit donc aucun travail. Ces deux arguments montrent qu'on ne saurait écrire cette force comme le simple gradient d'une énergie potentielle. La forme de l'hamiltonien que nous avons employée jusqu'ici,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}), \quad (6.2)$$

est ainsi inappropriée pour traiter le mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique. Il nous faut donc introduire une nouvelle forme de l'hamiltonien. On peut y parvenir en partant de la formulation lagrangienne de la mécanique classique, qui permet d'établir une forme de l'hamiltonien prenant correctement en compte l'effet du champ magnétique. Il est ensuite aisé d'appliquer le principe de correspondance pour construire l'opérateur hamiltonien agissant dans l'espace de Hilbert. Nous renvoyons toutefois au cours PHY431 pour cette approche lagrangienne, qui relève des principes variationnels (voir aussi le chapitre 15 de [1]). Dans ce chapitre, nous nous contenterons de postuler la forme de l'hamiltonien – telle qu'elle est déduite de la mécanique lagrangienne – puis de vérifier que les conséquences physiques sont raisonnables et conformes à l'expérience. Comme nous le verrons, cet hamiltonien présente la caractéristique remarquable de ne pas faire intervenir le champ

magnétique mais une grandeur appelée *potentiel vecteur*, que nous allons maintenant introduire.

6.1 Le potentiel vecteur

6.1.1 Potentiels

Rappelons la forme prise par les équations de Maxwell dans le vide, dans des régions de l'espace ne comportant ni charges ni courants électriques

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (6.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (6.4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (6.5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (6.6)$$

Rappelons également les expressions de la divergence

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \quad (6.7)$$

et du rotationnel

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \end{vmatrix}. \quad (6.8)$$

On déduit immédiatement des deux expressions ci-dessus que la divergence d'un rotationnel est nulle, de même que le rotationnel d'un gradient. De plus, comme le montre l'annexe B.11, tout champ dont le rotationnel est nul (encore appelé irrotationnel) peut se mettre sous la forme d'un gradient, et tout champ de divergence nulle peut se mettre sous la forme d'un rotationnel. Ainsi, en électrostatique l'éq. 6.5 devient $\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = 0$, ce qui permet d'écrire $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$. On dit que le champ électrique $\vec{E}(\vec{r})$ *dérive* du potentiel électrique $U(\vec{r})$. De la même manière, la divergence du champ magnétique est toujours nulle (eq. 6.4), ce qui nous autorise à l'écrire comme le rotationnel d'un autre champ de vecteurs, soit $\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)$. On dira que le champ magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$ dérive du champ de vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$, appelé *potentiel vecteur* du champ magnétique, ou plus simplement *potentiel vecteur*. Si on remplace maintenant $\vec{B}(\vec{r}, t)$ par cette nouvelle expression dans l'éq. 6.5, on peut écrire

$$\vec{\nabla} \times \left(\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right) = 0 \quad (6.9)$$

ce qui signifie que le champ de vecteurs $\vec{E}(\vec{r}, t) + \partial \vec{A} / \partial t$ est irrotationnel. Il dérive donc d'une grandeur scalaire $U(\vec{r}, t)$ que l'on appelle par définition le potentiel électrique. On obtient donc

$$\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla}U(\vec{r}, t). \quad (6.10)$$

On peut résumer ces résultats de la manière suivante :

Dans une région de l'espace ne comportant ni charges ni courants électriques, les champs électrique et magnétique peuvent s'exprimer en fonction du potentiel électrique $U(\vec{r}, t)$ et du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ à l'aide des relations

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}U(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (6.11)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (6.12)$$

Les équations 6.4 et 6.5 sont alors automatiquement vérifiées.

6.1.2 Choix de jauge

Sachant que le potentiel électrique, défini en électrostatique à une constante additive près, n'est pas unique, on doit se poser la question de l'unicité des potentiels introduits plus haut. Considérons donc un autre potentiel vecteur $\vec{A}'(\vec{r}, t)$ associé au même champ magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}'(\vec{r}, t)$. Les rotationnels des deux potentiels vecteurs étant identiques, on peut écrire

$$\vec{\nabla} \times (\vec{A}'(\vec{r}, t) - \vec{A}(\vec{r}, t)) = 0 \quad (6.13)$$

ce qui nous permet d'affirmer que la grandeur irrotationnelle $\vec{A}'(\vec{r}, t) - \vec{A}(\vec{r}, t)$ dérive d'une grandeur scalaire, que nous appelons $\chi(\vec{r}, t)$, soit

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t). \quad (6.14)$$

Inversement, il est immédiat que pour toute fonction $\chi(\vec{r}, t)$, le choix de potentiel vecteur $\vec{A}'(\vec{r}, t)$ donne bien le même champ magnétique puisque $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t) = 0$. En remplaçant $\vec{A}(\vec{r}, t)$ par $\vec{A}'(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}\chi$ dans l'éq. 6.11, on obtient alors

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}U(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t}\vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\left(U(\vec{r}, t) - \frac{\partial \chi}{\partial t}\right) - \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t} = -\vec{\nabla}U'(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}'}{\partial t} \quad (6.15)$$

où $U'(\vec{r}, t) = U(\vec{r}, t) - \partial\chi/\partial t$. L'opération consistant à remplacer les potentiels $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et $U(\vec{r}, t)$ par

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t) \quad (6.16)$$

$$U'(\vec{r}, t) = U(\vec{r}, t) - \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad (6.17)$$

s'appelle un *changement de jauge*. Comme nous venons de le voir, ce nouveau choix de potentiels donne lieu aux mêmes champs électrique et magnétique.

6.1.3 Jauge de Landau et jauge symétrique

Considérons le cas d'un champ magnétique constant, uniforme, et orienté selon l'axe z , soit

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{vmatrix} \quad (6.18)$$

et cherchons un potentiel vecteur simple dont ce champ magnétique pourrait dériver. L'équation $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) = \vec{B}(\vec{r})$ s'écrit ici

$$\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) = \begin{vmatrix} \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \\ \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \\ \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{vmatrix} \quad (6.19)$$

ce qui nous donne le système d'équations

$$\begin{cases} \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = B \end{cases} \quad (6.20)$$

Il ne s'agit pas ici de chercher l'ensemble infini de solutions qu'admet ce système d'équations, mais seulement de trouver quelques solutions les plus simples possibles. Comme A_z n'intervient que dans les deux premières équations, dont le second membre est nul, il est évidemment plus simple de choisir $A_z = 0$. La première équation nous indique alors que A_y ne dépend pas de z . La dérivée de A_y par rapport à y n'intervenant nulle part, il est plus simple de supposer que A_y ne dépend pas non plus de y , ce qui signifie que A_y ne dépend que de x . De même, on peut supposer que A_x ne dépend que de y . Les deux premières équations sont ainsi vérifiées. Essayons maintenant de vérifier la dernière équation en imposant arbitrairement $A_x = 0$. La condition $\partial A_y / \partial x = B$ nous permet alors d'écrire $A_y = Bx$. On obtient ainsi une première possibilité, appelée *jauge de Landau*, avec

$$\vec{A}(\vec{r}) = \begin{vmatrix} 0 \\ Bx \\ 0 \end{vmatrix}. \quad (6.21)$$

Si l'on préfère que A_x et A_y jouent des rôles similaires, on peut supposer que les deux dérivées $\partial A_x / \partial y$ et $\partial A_y / \partial x$ sont opposées. On obtient alors $2\partial A_y / \partial x = B$, soit $A_y = Bx/2$ et $A_x = -By/2$, ce qui nous donne la *jauge symétrique*

$$\vec{A}(\vec{r}) = \begin{vmatrix} -By/2 \\ Bx/2 \\ 0 \end{vmatrix}. \quad (6.22)$$

On peut vérifier immédiatement que le rotationnel de ces deux choix de potentiel vecteur nous redonne bien le champ magnétique considéré. On peut également vérifier que l'on passe de la jauge symétrique à la jauge de Landau par le changement de jauge associé à la fonction $\chi(\vec{r}) = Bxy/2$. Il existe naturellement une infinité de jauges possibles pour décrire ce champ magnétique, mais les deux jauges explicitées ci-dessus sont les plus fréquemment utilisées.

Concernant la jauge symétrique, remarquons qu'elle peut se mettre sous la forme

$$\vec{A}(\vec{r}) = \begin{vmatrix} -By/2 \\ Bx/2 \\ 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}. \quad (6.23)$$

L'axe z ne jouant pas de rôle particulier, on pourra utiliser l'expression $\vec{B} \times \vec{r}/2$ quelle que soit la direction prise par le champ magnétique. De manière générale, la jauge symétrique revient donc à

écrire le potentiel vecteur associé à un champ magnétique uniforme sous la forme

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}. \quad (6.24)$$

6.2 Hamiltonien en présence d'un champ magnétique

Comme annoncé plus haut, nous allons nous contenter d'admettre le résultat de la mécanique lagrangienne, qui fait intervenir le potentiel vecteur dans l'hamiltonien d'une particule chargée placée dans un champ magnétique. L'hamiltonien classique s'écrit ainsi

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2}{2m} + V(\vec{r}, t). \quad (6.25)$$

La transposition à la mécanique quantique est immédiate.

L'hamiltonien d'une particule chargée de charge q et de masse m placée dans un champ magnétique dérivant du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ s'écrit

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t))^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}, t). \quad (6.26)$$

Dans le cas particulier où l'énergie potentielle résulte uniquement de l'application d'un potentiel électrique $U(\vec{r}, t)$, on pourra écrire $V(\vec{r}, t) = qU(\vec{r}, t)$ et

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t))^2}{2m} + qU(\hat{\vec{r}}, t). \quad (6.27)$$

Dans la suite de ce chapitre, nous allons vérifier que cette proposition donne lieu à des prédictions théoriques vraisemblables et conformes à l'expérience.

6.2.1 Impulsion et quantité de mouvement

Une première conséquence de la forme prise par l'hamiltonien est que nous ne pourrons plus considérer impulsion et quantité de mouvement comme une seule et même grandeur physique. Il nous faut donc revenir en détail sur les définitions de ces deux quantités. D'après ce que nous avons vu au chapitre 2, l'impulsion $\hat{\vec{p}}$ est définie de manière générale comme le générateur infinitésimal des translations. Dans le cas d'une particule sans spin décrite par la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$, rappelons que cette définition peut s'écrire

$$\psi(\vec{r} - d\vec{a}) = \psi(\vec{r}) - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}} \psi(\vec{r}) \cdot d\vec{a}. \quad (6.28)$$

Comme on a par ailleurs $\psi(\vec{r} - d\vec{a}) = \psi(\vec{r}) - \vec{\nabla} \psi \cdot d\vec{a}$, on retrouve l'expression bien connue de l'observable impulsion sous forme de l'opérateur différentiel

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}. \quad (6.29)$$

Les relations de commutation habituelles, $[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$, s'en déduisent immédiatement. Intéressons nous maintenant à la quantité de mouvement $m\vec{v}$, que nous avons jusqu'ici implicitement supposée être égale à l'impulsion $\vec{p}$. L'observable vitesse $\hat{\vec{v}}$ peut être définie de sorte que la valeur moyenne de la vitesse soit égale à la dérivée par rapport au temps de la position moyenne de la particule. Pour tout état $|\psi(t)\rangle$, on doit donc avoir

$$\langle \psi(t) | \hat{\vec{v}} | \psi(t) \rangle = \frac{d \langle \psi(t) | \hat{\vec{r}} | \psi(t) \rangle}{dt} \quad (6.30)$$

ce qui nous donne, par exemple pour la première composante cartésienne, la relation

$$\langle \psi(t) | \hat{v}_x | \psi(t) \rangle = \frac{d \langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle}{dt}. \quad (6.31)$$

En exprimant le membre de droite de l'égalité ci-dessus à l'aide du théorème d'Ehrenfest généralisé (éq. 1.72), on peut en déduire

$$\langle \psi(t) | \hat{v}_x | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{x}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle. \quad (6.32)$$

Cette relation étant vérifiée pour tout état $|\psi(t)\rangle$, et pour chacune des trois composantes cartésiennes de la vitesse, on en déduit les relations

$$\hat{v}_x = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] \quad \hat{v}_y = \frac{1}{i\hbar} [\hat{y}, \hat{H}] \quad \hat{v}_z = \frac{1}{i\hbar} [\hat{z}, \hat{H}] \quad (6.33)$$

qui peuvent être considérées comme la définition de l'observable vitesse. Bien entendu, si nous utilisons l'éq. 6.2 pour écrire l'hamiltonien, alors on a $[\hat{x}, \hat{H}] = i\hbar \hat{p}_x / m$ (voir exercice C.4), de sorte que l'on retrouve $\hat{v}_x = \hat{p}_x / m$ et donc $\hat{p}_x = m\hat{v}_x$. Mais la situation sera différente pour l'hamiltonien donné par l'éq. 6.26. On a alors

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \frac{1}{2m} [\hat{x}, (\hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}}))^2] \quad (6.34)$$

$$= \frac{1}{2m} \left([\hat{x}, \hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}})] (\hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}})) + (\hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}})) [\hat{x}, \hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}})] \right) \quad (6.35)$$

$$= \frac{i\hbar}{m} (\hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}})), \quad (6.36)$$

où l'on a utilisé le fait que $\hat{x}$ commute avec toute fonction de $\hat{\vec{r}}$. L'éq. 6.33 nous permet d'en déduire $\hat{v}_x = (\hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}})) / m$, soit, en étendant ce résultat aux autres composantes cartésiennes,

$$\hat{\vec{v}} = \frac{\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}})}{m}. \quad (6.37)$$

L'hamiltonien donné par l'éq. 6.26 peut alors s'écrire

$$\hat{H} = \frac{1}{2} m \hat{v}^2 + V(\hat{\vec{r}}), \quad (6.38)$$

où l'on reconnaît tout simplement la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Finalement, ce qui change en présence d'un champ magnétique n'est pas tant la forme de l'hamiltonien

(s'il est exprimé à l'aide de la vitesse) que le fait qu'il nous faut maintenant distinguer impulsion et quantité de mouvement, ces deux quantités étant désormais reliées par la relation

$$\hat{\vec{p}} = m\hat{\vec{v}} + q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t). \quad (6.39)$$

Ces deux grandeurs ne différant que par une fonction de la position, on peut en déduire que les relations de commutation de la position avec la quantité de mouvement seront les mêmes que les relations de commutation de la position avec l'impulsion. On en déduit

$$[\hat{x}, m\hat{v}_x] = [\hat{y}, m\hat{v}_y] = [\hat{z}, m\hat{v}_z] = i\hbar\hat{I}. \quad (6.40)$$

Remarquons enfin que chaque composante cartésienne de la vitesse dépend à la fois de l'impulsion et de la position, par l'intermédiaire de la dépendance spatiale du potentiel vecteur. On peut donc s'attendre à ce que les composantes cartésiennes de la vitesse (ou de la quantité de mouvement) ne commutent pas toujours entre elles.

6.2.2 Force de Lorentz

Considérons le cas d'une particule placée dans un champ magnétique homogène orienté selon l'axe z , comme donné par l'éq. 6.18, et choisissons la jauge de Landau pour écrire le potentiel vecteur, ce qui correspond à l'éq. 6.21. A l'aide de l'éq. 6.37, on peut en déduire l'expression des composantes cartésiennes de la vitesse,

$$\hat{v}_x = \frac{\hat{p}_x}{m} \quad (6.41)$$

$$\hat{v}_y = \frac{\hat{p}_y - qB\hat{x}}{m} \quad (6.42)$$

$$\hat{v}_z = \frac{\hat{p}_z}{m} \quad (6.43)$$

Les composantes cartésiennes de $\hat{\vec{p}}$ commutent évidemment entre elles, donc $[v_x, v_z] = [v_y, v_z] = 0$.

Par contre,

$$[\hat{v}_x, \hat{v}_y] = \frac{1}{m^2} ([\hat{p}_x, \hat{p}_y] - qB[\hat{p}_x, \hat{x}]) = \frac{i\hbar qB}{m^2} \hat{I}. \quad (6.44)$$

Comme annoncé plus haut, on constate que certaines composantes cartésiennes de la vitesse (ici $\hat{v}_x$ et $\hat{v}_y$) ne commutent pas entre elles. A partir de ces relations de commutation, nous allons pouvoir utiliser le théorème d'Ehrenfest généralisé pour déterminer l'évolution temporelle de la valeur moyenne de la vitesse. Ecrivons pour cela l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$ comme la somme de l'énergie cinétique $\hat{K}$ et de l'énergie potentielle $\hat{V}$, avec $\hat{K} = (1/2)m\hat{v}^2$ et $\hat{V} = qU(\hat{\vec{r}})$. On a

$$[\hat{v}_x, \hat{K}] = \frac{1}{2}m[\hat{v}_x, \hat{v}_x^2 + \hat{v}_y^2 + \hat{v}_z^2] = \frac{1}{2}m([\hat{v}_x, \hat{v}_y]\hat{v}_y + \hat{v}_y[\hat{v}_x, \hat{v}_y]) = \frac{i\hbar qB}{m}\hat{v}_y \quad (6.45)$$

et

$$[\hat{v}_y, \hat{K}] = \frac{1}{2}m[\hat{v}_y, \hat{v}_x^2 + \hat{v}_y^2 + \hat{v}_z^2] = \frac{1}{2}m([\hat{v}_y, \hat{v}_x]\hat{v}_x + \hat{v}_x[\hat{v}_y, \hat{v}_x]) = -\frac{i\hbar qB}{m}\hat{v}_x. \quad (6.46)$$

Enfin, $[\hat{v}_z, \hat{K}] = 0$ car $\hat{v}_z$ commute avec toutes les composantes cartésiennes de la vitesse. Par ailleurs,

$$[\hat{v}_x, \hat{V}] = \frac{1}{m} \left[\left(\hat{p}_x - qA_x(\hat{\vec{r}}) \right), \hat{V} \right] = \frac{1}{m} [\hat{p}_x, \hat{V}] = -i \frac{q\hbar}{m} \frac{\partial U}{\partial x}(\hat{\vec{r}}) \quad (6.47)$$

où l'on a utilisé la relation $[\hat{p}_x, V(\hat{\vec{r}})] = -i\hbar \partial V / \partial x$ démontrée lors de l'exercice C.2. On obtiendrait de même

$$[\hat{v}_y, \hat{V}] = -i \frac{q\hbar}{m} \frac{\partial U}{\partial y}(\hat{\vec{r}}) \quad \text{et} \quad [\hat{v}_z, \hat{V}] = -i \frac{q\hbar}{m} \frac{\partial U}{\partial z}(\hat{\vec{r}}). \quad (6.48)$$

Le théorème d'Ehrenfest généralisé, $d\langle A \rangle / dt = -(i/\hbar) \langle \psi(t) | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle$, nous permet alors d'écrire

$$\frac{d\langle v_x \rangle}{dt} = \frac{qB}{m} \langle v_y \rangle - \frac{q}{m} \left\langle \frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle \quad (6.49)$$

$$\frac{d\langle v_y \rangle}{dt} = -\frac{qB}{m} \langle v_x \rangle - \frac{q}{m} \left\langle \frac{\partial U}{\partial y} \right\rangle \quad (6.50)$$

$$\frac{d\langle v_z \rangle}{dt} = -\frac{q}{m} \left\langle \frac{\partial U}{\partial z} \right\rangle \quad (6.51)$$

On obtient donc

$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = q \langle \vec{v} \rangle \times \vec{B} - q \left\langle \vec{\nabla} U(\vec{r}) \right\rangle. \quad (6.52)$$

Dans le cas où le champ électrique $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} U(\vec{r})$ est lui aussi uniforme, on retrouve exactement l'expression de la force de Lorentz pour la valeur moyenne de la vitesse,

$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = q \left(\vec{E} + \langle \vec{v} \rangle \times \vec{B} \right). \quad (6.53)$$

On peut donc en conclure que l'éq. 6.27 constitue un choix raisonnable pour l'hamiltonien d'une particule chargée dans un champ magnétique.

6.2.3 Moment magnétique orbital

Considérons à nouveau le problème d'une particule chargée placée dans un champ magnétique uniforme $\vec{B}$ et développons le carré de la quantité de mouvement,

$$(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}))^2 = \hat{p}^2 - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}} - q\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}) + q^2 \vec{A}(\hat{\vec{r}})^2. \quad (6.54)$$

Nous choisissons ici la jauge symétrique, $\vec{A}(\vec{r}) = \vec{B} \times \vec{r} / 2$ (eq. 6.24), ce qui nous permettra d'expliciter facilement le terme en $\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}$. On obtient

$$\vec{A}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}} = \frac{1}{2} (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}) \cdot \vec{B} \quad (6.55)$$

où nous avons utilisé l'invariance du produit mixte $(\vec{u} \times \vec{v}) \cdot \vec{w}$ par permutation circulaire. Nous voyons ainsi apparaître le moment cinétique orbital $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$, de sorte que l'on peut écrire

$$\vec{A}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}} = \frac{1}{2} \hat{\vec{L}} \cdot \vec{B}. \quad (6.56)$$

Un calcul similaire aboutit au même résultat pour le terme $\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}$, ce qui n'est pas surprenant car d'après l'exercice C.2, $\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} - \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ (pour la jauge que nous avons choisie). L'éq. 6.26 devient donc

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}_1 + \hat{W}_2, \quad (6.57)$$

où $\hat{H}_0$ est l'hamiltonien en l'absence de champ magnétique, et

$$\hat{W}_1 = -\frac{q\vec{A}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}}}{m} = -\frac{q}{2m} \hat{\vec{L}} \cdot \vec{B} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \quad (6.58)$$

$$\hat{W}_2 = \frac{q^2}{2m} \vec{A}(\hat{\vec{r}})^2. \quad (6.59)$$

Le terme $\hat{W}_1$ est appelé terme *paramagnétique* [2] et correspond à l'énergie du moment magnétique orbital $\vec{\mu} = (q/2m)\vec{L}$ placé dans le champ $\vec{B}$. Cette expression est en parfait accord avec le modèle classique de magnétisme atomique traité en PHY3X061 (chapitre 7).

Le terme $\hat{W}_2$ est appelé terme *diamagnétique*. Il s'interprète comme l'énergie dans le champ $\vec{B}$ d'un moment magnétique lui-même induit par le champ magnétique, ce qui explique la variation quadratique de $\hat{W}_2$ avec le champ magnétique. On peut vérifier à l'aide d'un simple calcul d'ordre de grandeur que le diamagnétisme atomique est très inférieur à la contribution paramagnétique tant que le champ magnétique reste modéré (*i.e.* inférieur au Tesla) [2], de sorte que ce terme sera souvent négligé.

6.3 Invariance de jauge

Même si l'hamiltonien exprimé par l'éq. 6.27 parvient à rendre parfaitement compte de la force de Lorentz et du magnétisme orbital, il n'en garde pas moins une part de mystère car il s'exprime non pas en fonction des champs mais des potentiels. Or ceux-ci, définis à un changement de jauge près (eq. 6.16 et 6.17), ne sont pas uniques. Pour clarifier cette situation *a priori* étonnante, considérons un changement de jauge associé à la fonction $\chi(\vec{r})$, supposée dans un premier temps indépendante du temps. Appelons alors $\hat{H}$ et $\hat{H}'$ les hamiltoniens associés respectivement à $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et $\vec{A}'(\vec{r}, t)$, correspondant au potentiel vecteur avant et après le changement de jauge. Rappelons que, d'après l'éq. 6.17, le potentiel électrique n'est pas affecté pour une fonction $\chi(\vec{r})$ indépendante du temps. Bien entendu, si l'on considère une solution $|\psi(t)\rangle$ de l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien $\hat{H}$, il n'y a aucune raison pour que $|\psi(t)\rangle$ soit aussi solution de l'équation de Schrödinger associée au nouvel hamiltonien $\hat{H}'$. Il faut donc en conclure que, lors d'un changement de jauge, il est également nécessaire de changer le ket décrivant l'état du système. Introduisons pour cela la transformation unitaire $\hat{T}$ définie par $\hat{T}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$, avec

$$\psi'(\vec{r}, t) = \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) \psi(\vec{r}, t). \quad (6.60)$$

Cette expression a été choisie pour qu'un terme supplémentaire, proportionnel à $\vec{\nabla}\chi$, apparaisse lorsqu'on calcule le gradient de la fonction d'onde, de façon à compenser le terme qui vient s'ajouter à l'impulsion dans l'hamiltonien lors du changement de jauge. Pour le vérifier, évaluons l'action de

l'opérateur impulsion sur la nouvelle fonction d'onde $\psi'(\vec{r}, t)$:

$$\hat{\vec{p}}\psi'(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) \psi(\vec{r}, t) = \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) (\hat{\vec{p}} + q\vec{\nabla}\chi) \psi(\vec{r}, t). \quad (6.61)$$

On en déduit

$$\begin{aligned} (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}'(\vec{r}, t)) \psi'(\vec{r}, t) &= \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) (\hat{\vec{p}} + q\vec{\nabla}\chi - q\vec{A}'(\vec{r}, t) - q\vec{\nabla}\chi) \psi(\vec{r}, t) \\ &= \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}'(\vec{r}, t)) \psi(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (6.62)$$

En appliquant à nouveau l'opérateur $\hat{\vec{p}} - q\vec{A}'(\vec{r}, t)$, on obtient

$$(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}'(\vec{r}, t))^2 \psi'(\vec{r}, t) = \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}'(\vec{r}, t))^2 \psi(\vec{r}, t). \quad (6.63)$$

Comme le potentiel électrique $U(\vec{r}, t)$ est inchangé, on peut en déduire

$$\hat{H}' \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) \psi(\vec{r}, t) = \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r})}{\hbar}\right) \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (6.64)$$

ou encore $\hat{H}'\hat{T} = \hat{T}\hat{H}$. Remarquons au passage que pour un hamiltonien $\hat{H}$ indépendant du temps dont la base propre est $\{|\varphi_n\rangle\}$, alors les états $\hat{T}|\varphi_n\rangle$ seront vecteurs propres de $\hat{H}'$ pour les mêmes énergies propres. L'équation de Schrödinger pour $|\psi'(t)\rangle$ s'écrit

$$i\hbar \frac{d|\psi'\rangle}{dt} = i\hbar \frac{d\hat{T}|\psi\rangle}{dt} = \hat{T}i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{T}\hat{H}|\psi(t)\rangle = \hat{H}'\hat{T}|\psi(t)\rangle = \hat{H}'|\psi'(t)\rangle. \quad (6.65)$$

On en conclut que $|\psi'(t)\rangle$ est bien solution d'une équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien $\hat{H}'$. Le changement de jauge ne pose donc pas de problème, à condition de considérer qu'il affecte non seulement l'hamiltonien mais aussi le ket décrivant l'état du système, par le biais de la transformation unitaire $\hat{T}$ introduite plus haut. Il nous suffit maintenant de vérifier que les grandeurs physiques associées à cette nouvelle fonction d'onde ne diffèrent pas de celles associées à la fonction d'onde initiale. On a évidemment $|\psi'(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r}, t)|^2$: la densité de probabilité de présence est indépendante du choix de jauge. Par ailleurs, en multipliant à gauche l'éq. 6.62 par $\psi'^*(\vec{r}, t)$, on obtient

$$\psi'^*(\vec{r}, t) (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}'(\vec{r}, t)) \psi'(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t) (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}'(\vec{r}, t)) \psi(\vec{r}, t) \quad (6.66)$$

soit, après intégration sur les coordonnées spatiales,

$$\langle \psi' | \hat{\vec{v}}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{\vec{v}} | \psi \rangle. \quad (6.67)$$

La quantité de mouvement $m\hat{\vec{v}}$ est bien une grandeur physique mesurable, indépendante du choix de jauge. Il n'en va pas de même pour l'impulsion. En effet,

$$\langle \psi' | \hat{\vec{p}} | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{\vec{p}} | \psi \rangle - q \langle \vec{\nabla}\chi(\vec{r}) \rangle \quad (6.68)$$

La valeur moyenne de l'impulsion dépend ainsi du choix de jauge. L'impulsion, n'étant pas invariante de jauge, ne peut donc pas être considérée comme une grandeur physique mesurable.

L'exercice C.17 permet d'étendre ces résultats au cas d'un changement de jauge dépendant du temps, lors duquel potentiel vecteur et potentiel électrique sont tous deux affectés.

6.4 L'effet Aharonov-Bohm

Il est bien connu en électromagnétisme que le potentiel vecteur peut être non nul même dans des régions de l'espace où le champ magnétique est rigoureusement nul. On peut s'en convaincre à l'aide du théorème de Stokes, qui relie l'intégrale d'un champ de vecteurs le long d'un chemin fermé $\mathcal{C}$ au flux du rotationnel à travers la surface Σ délimitée par ce même chemin fermé, soit

$$\oint_{\mathcal{C}} \vec{A}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = \iint_{\Sigma} (\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})) \cdot d\vec{S} = \iint_{\Sigma} \vec{B}(\vec{r}) \cdot d\vec{S}. \quad (6.69)$$

Plaçons par exemple un solénoïde à l'intérieur du chemin $\mathcal{C}$ comme représenté Fig. 6.1. Le flux du champ magnétique à travers la surface Σ est évidemment non nul, ce qui implique que le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$ le long du chemin $\mathcal{C}$ soit lui aussi non nul. Pour autant, ce chemin est entièrement situé à l'extérieur du solénoïde, dans une région où le champ magnétique est égal à zéro.

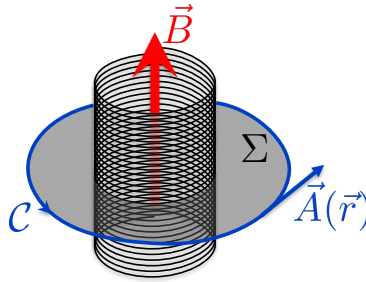


FIGURE 6.1 – Selon le théorème de Stokes, la circulation du potentiel vecteur le long du circuit $\mathcal{C}$ est égale au flux du champ magnétique à travers la surface Σ .

Le fait que le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$ apparaisse directement dans l'hamiltonien signifie-t-il qu'une particule chargée peut être affectée par la présence d'un champ magnétique, sans jamais pénétrer dans les régions de l'espace où celui-ci est non nul ? Aussi étrange que cela puisse paraître, la réponse à cette question est positive. Après des travaux précurseurs passés relativement inaperçus [10], c'est Aharonov et Bohm qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique sur l'importance de cette question, dans un article publié en 1959 et intitulé *Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory* [11].

6.4.1 Principe de l'expérience

La Fig. 6.2 représente le montage expérimental permettant de révéler cet *effet Aharonov-Bohm*, qui fut effectivement clairement confirmé par l'expérience [12, 13]. Le dispositif s'appuie sur un interféromètre dans lequel un faisceau d'électrons d'énergie E peut suivre deux chemins possibles pour atteindre un écran, sur lequel sont observées des franges d'Young. Comme dans tout interféromètre

à deux ondes, les franges brillantes correspondent aux points de l'écran pour lesquels la différence de distance parcourue entre les deux chemins est un multiple de la longueur d'onde de de Broglie, $\lambda = h/\sqrt{2mE}$, ce qui donne lieu à des interférences constructives. A l'inverse, les franges sombres correspondent aux points de l'écran pour lesquels les deux chemins diffèrent d'un multiple impair de $\lambda/2$, de sorte que les deux faisceaux sont en opposition de phase et interfèrent destructivement.

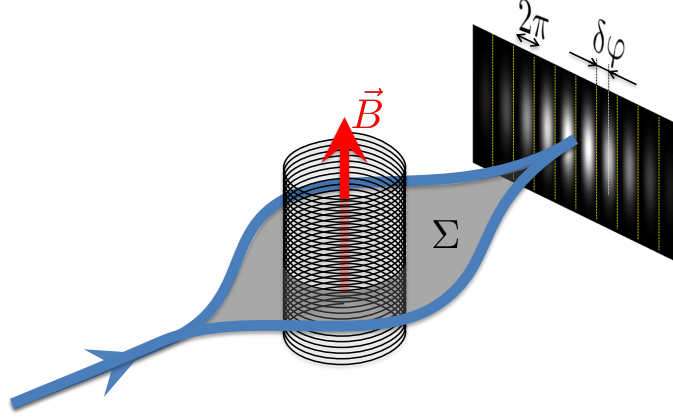


FIGURE 6.2 – Montage expérimental permettant d'observer l'effet Aharonov-Bohm. En présence du champ magnétique, les franges d'Young observées sur l'écran sont déphasées d'une quantité $\delta\varphi$ proportionnelle au flux du champ magnétique à travers la surface Σ .

On introduit alors un solénoïde au milieu de l'interféromètre, afin d'appliquer un champ magnétique qui reste confiné dans une zone de l'espace où la probabilité de présence des électrons est rigoureusement nulle. Malgré cette dernière caractéristique, on observe un décalage des franges proportionnel au champ magnétique appliqué à l'intérieur du solénoïde. Cet effet extraordinaire est de toute évidence incompréhensible dans le cadre de la mécanique classique, puisque les électrons ne sont soumis à aucun moment à la force de Lorentz évoquée plus haut. D'un point de vue quantique, l'effet Aharonov-Bohm confirme que la grandeur devant intervenir dans l'hamiltonien n'est certainement pas le champ magnétique, mais bien une grandeur comme le potentiel vecteur qui peut prendre des valeurs non nulles même dans des régions de l'espace où le champ magnétique est nul.

6.4.2 Interprétation

Revenons dans un premier temps sur l'expérience d'Young, en l'absence de champ magnétique. L'hamiltonien du système est alors noté

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (6.70)$$

Considérons un état propre $|\psi_1\rangle$ d'énergie E , choisi tel que la fonction d'onde associée, $\psi_1(\vec{r})$, prenne des valeurs non nulles uniquement dans la région appelée (1) sur la Fig. 6.3, le long du chemin abd . On pourrait obtenir une telle situation en injectant le faisceau d'électrons le long de la direction ab . Ce faisceau est ensuite dévié par l'interféromètre dans la direction du segment bd , soit à l'aide d'un dispositif électrostatique non représenté (et intégré au terme d'énergie potentielle $V(\vec{r})$), soit à l'aide d'une fente placée au point b diffractant les électrons notamment vers le point d . Considérons maintenant un second état propre $|\psi_2\rangle$ de même énergie, mais associé à une fonction d'onde $\psi_2(\vec{r})$

prenant des valeurs non nulles uniquement dans la région (2). Cette seconde solution correspond au faisceau se propageant le long du chemin acd . La superposition linéaire $\psi(\vec{r}) \propto \psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})$ est également fonction propre de $\hat{H}_0$, et correspond à la solution qui nous intéresse, lorsque les deux bras de l'interféromètre sont utilisés simultanément. La densité de probabilité associée s'écrit

$$|\psi(\vec{r})|^2 \propto |\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})|^2 \quad (6.71)$$

$$= |\psi_1(\vec{r})|^2 + |\psi_2(\vec{r})|^2 + 2|\psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})| \cos(\theta_2(\vec{r}) - \theta_1(\vec{r})) \quad (6.72)$$

où $\theta_\alpha(\vec{r})$ est la phase de la fonction d'onde $\psi_\alpha(\vec{r})$. Le dernier terme de l'éq. 6.72 est responsable du phénomène d'interférence entre les deux ondes, qui produit une variation sinusoïdale de la densité de probabilité sur l'écran le long de la coordonnée transverse x . En s'appuyant sur l'analogie avec l'optique, on peut montrer que la variation de ce terme d'interférence en fonction de x est à peu près proportionnelle à $\cos \Delta k_x x$, où $\Delta k_x = (p_{2x} - p_{1x})/\hbar$ correspond à la différence de vecteur d'onde transverse entre les ondes venant des régions (1) et (2).

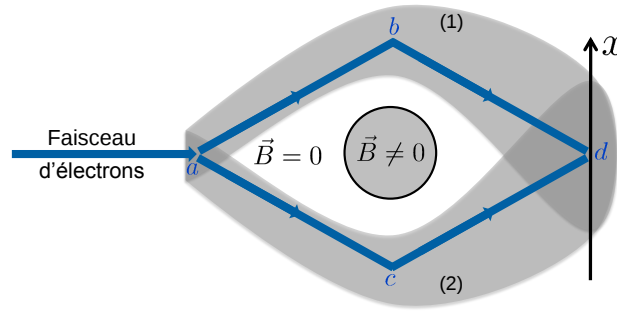


FIGURE 6.3 – Vue de dessus du montage expérimental, avec une représentation des deux chemins abd et acd menant de la source à l'écran.

Appliquons maintenant le champ magnétique $\vec{B}$ à l'intérieur du solénoïde, et appelons $\vec{A}(\vec{r})$ le potentiel vecteur correspondant, défini dans tout l'espace. L'hamiltonien s'écrit maintenant

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}))^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}). \quad (6.73)$$

Considérons à nouveau la situation où la fonction d'onde est entièrement confinée dans l'une des deux zones (1) ou (2). Dans la totalité de chacune de ces zones (α), le champ magnétique est nul, ce qui signifie que le potentiel vecteur y est irrotationnel. Pour tout point $\vec{r}$ de la zone (α), on peut donc écrire le potentiel vecteur comme le gradient d'une fonction dépendant de $\vec{r}$, et poser $\vec{A}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\chi_\alpha(\vec{r})$. Un choix possible pour la fonction $\chi_\alpha(\vec{r})$ est par exemple

$$\chi_\alpha(\vec{r}) = \int_{\vec{r}_{a,\alpha}}^{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}', \quad (6.74)$$

avec la condition que l'intégrale – prenant son origine en a – est calculée le long d'un chemin entièrement compris dans la zone (α). En vertu du théorème de Stokes, cette intégrale a bien un sens puisqu'elle ne dépend pas du chemin suivi tant que ce dernier reste entièrement contenu dans la zone (α). On pourra s'en convaincre en écrivant la différence entre deux telles intégrales comme

la circulation du potentiel vecteur le long d'un chemin fermé entièrement confiné dans la zone (α) . A l'inverse, pour un point $\vec{r}$ situé au voisinage du point d , dans une zone commune aux régions (1) et (2), les fonctions $\chi_1(\vec{r})$ et $\chi_2(\vec{r})$ sont clairement différentes. On a en effet

$$\chi_2(\vec{r}) - \chi_1(\vec{r}) = \int_{\vec{r}_{a,2}}^{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' - \int_{\vec{r}_{a,1}}^{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' = \oint_{\mathcal{C}} \vec{A}(\vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad (6.75)$$

où $\mathcal{C}$ est un circuit fermé similaire au chemin $acdba$. A l'aide du théorème de Stokes, on peut en déduire

$$\chi_2(\vec{r}) - \chi_1(\vec{r}) = \iint_{\Sigma} \vec{B}(\vec{r}) \cdot d\vec{S} = \Phi. \quad (6.76)$$

La différence entre ces deux fonctions est donc égale au flux du champ magnétique à travers la surface Σ délimitée par le circuit $\mathcal{C}$, ce qui se ramène tout simplement au flux total du champ magnétique, noté Φ , puisque le champ magnétique est nul à l'extérieur du solénoïde.

Il est possible de décrire très simplement l'effet du champ magnétique sur la fonction propre à l'aide d'une transformation de jauge limitée à l'intérieur de la zone (α) [14]. En effet, en nous limitant à une telle zone, nous pouvons considérer que les hamiltoniens $\hat{H}_0$ et $\hat{H}$ décrivent le même problème, associé à un champ magnétique nul mais avec deux jauges différentes, la première correspondant à un potentiel vecteur nul et la seconde au potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\chi_\alpha(\vec{r})$. D'après l'éq. 6.60, connaissant la fonction propre $\psi_\alpha(\vec{r})$ de l'hamiltonien $\hat{H}_0$, on peut directement écrire la fonction propre $\psi'_\alpha(\vec{r})$ de l'hamiltonien $\hat{H}$ à l'aide de la transformation unitaire associée à la fonction $\chi_\alpha(\vec{r})$, ce qui nous donne

$$\psi'_\alpha(\vec{r}) = \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\chi_\alpha(\vec{r})\right) \psi_\alpha(\vec{r}). \quad (6.77)$$

Le terme donnant lieu aux interférences en présence du champ magnétique pourra alors s'écrire

$$\psi_1^*(\vec{r})\psi_2'(\vec{r}) = \exp\left(-\frac{iq}{\hbar}\chi_1(\vec{r})\right) \psi_1^*(\vec{r}) \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\chi_2(\vec{r})\right) \psi_2(\vec{r}) \quad (6.78)$$

$$= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}(\chi_2(\vec{r}) - \chi_1(\vec{r}))\right) \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}) \quad (6.79)$$

$$= \exp\left(i\frac{q\Phi}{\hbar}\right) \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}), \quad (6.80)$$

où nous avons utilisé l'éq. 6.76. En plus de la phase dépendant de x intervenant dans l'expérience d'Young habituelle, il existe donc un déphasage supplémentaire prenant la valeur

$$\delta\varphi = \frac{q\Phi}{\hbar}, \quad (6.81)$$

où Φ est le flux total du champ magnétique. Les franges d'Young donneront ainsi un signal en $\cos(\Delta k_x x + \delta\varphi)$, avec un déphasage $\delta\varphi$ directement proportionnel au flux du champ magnétique.

En conclusion, on observe un décalage des franges d'Young bien que les électrons ne soient à aucun moment directement soumis au champ magnétique. Remarquons que la raison pour laquelle les transformations de jauge associées aux régions (1) et (2) sont distinctes est directement liée à la topologie du problème, caractérisée par la zone occupée par le solénoïde au milieu de l'interféromètre. L'effet Aharonov-Bohm rentre ainsi dans le cadre plus général des phases dites géométriques [15, 16].

Chapitre 7

De l'addition de deux spins 1/2 aux horloges atomiques

Avant d'entreprendre la lecture de ce chapitre, il est recommandé d'avoir une bonne connaissance des propriétés d'une particule de spin 1/2 (voir PHY3X061, chapitre 7).

De même que l'impulsion d'un système composite est la somme des impulsions des différents constituants du système, le moment cinétique est lui aussi égal à la somme des moments cinétiques des différentes parties du système. La démonstration est similaire à celle qui a été donnée en 2.4.4 pour l'impulsion. Considérons ainsi un système composite constitué de N sous-systèmes, le système n étant décrit à l'aide d'un espace de Hilbert $\mathcal{E}^{(n)}$. Dans l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)} \otimes \dots \otimes \mathcal{E}^{(N)}$, l'opérateur associé à une rotation définie par le vecteur $\vec{\alpha}$ s'obtient en effet en écrivant la composition des rotations portant sur chaque sous-système n , ce qui nous donne

$$\hat{R}_{\vec{\alpha}} = e^{-i\hat{J}_1 \cdot \vec{\alpha}/\hbar} e^{-i\hat{J}_2 \cdot \vec{\alpha}/\hbar} \dots e^{-i\hat{J}_N \cdot \vec{\alpha}/\hbar} = e^{-i\hat{J} \cdot \vec{\alpha}/\hbar} \quad (7.1)$$

où l'on a utilisé le fait que pour $n \neq m$ les opérateurs $\hat{J}_n$ et $\hat{J}_m$ commutent entre eux (car ils agissent dans des espaces différents). On a également introduit le moment cinétique total

$$\hat{J} = \sum_{n=1}^N \hat{J}_n. \quad (7.2)$$

Bien entendu, comme $\hat{J}$ est le générateur infinitésimal des rotations du système complet, on sait qu'il obéit aux relations de commutation habituelles, soit $\hat{J} \times \hat{J} = i\hbar \hat{J}$. On peut également le vérifier explicitement :

$$\hat{J} \times \hat{J} = \sum_{n,m} \hat{J}_n \times \hat{J}_m \quad (7.3)$$

$$= \sum_n \hat{J}_n \times \hat{J}_n + \sum_{n < m} (\hat{J}_n \times \hat{J}_m + \hat{J}_m \times \hat{J}_n). \quad (7.4)$$

Sachant que $[\hat{J}_n, \hat{J}_m] = 0$ pour $n \neq m$, on peut écrire comme dans un produit vectoriel classique

$\hat{J}_m \times \hat{J}_n = -\hat{J}_n \times \hat{J}_m$, ce qui permet d'éliminer la somme sur $n < m$ dans l'expression ci-dessus. Sachant en outre que $\hat{J}_n \times \hat{J}_n = i\hbar\hat{J}_n$, on retrouve bien la relation $\hat{J} \times \hat{J} = i\hbar\hat{J}$.

Dans le cas où le système est invariant par rotation, on sait que l'on pourra diagonaliser dans une même base les observables $\hat{H}$, $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. Ce sont donc bien les états propres du moment cinétique total qui vont nous intéresser dans une telle situation. La démarche consistant à savoir déterminer les valeurs propres admissibles du moment cinétique total lorsqu'on connaît celles de ses constituants individuels est appelée *addition des moments cinétiques*. Dans ce chapitre, nous allons développer cette démarche dans le cas de deux particules de spin 1/2, avant d'appliquer les résultats obtenus au niveau fondamental de l'atome d'hydrogène.

7.1 Addition de deux spins 1/2

Soit deux particules (a) et (b) dont nous ne considérons que les degrés de liberté de spin. L'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{\text{spin}}^{(a)} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}^{(b)}$ est donc un espace de dimension $2 \times 2 = 4$. On appelle $\hat{S}_a$ et $\hat{S}_b$ les observables associées au spin de chacune des deux particules. On décrit le système dans la base tensorielle $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$, construite à l'aide des vecteurs propres des observables $\hat{S}_{az}$ et $\hat{S}_{bz}$. Le moment cinétique total s'écrit alors

$$\hat{S} = \hat{S}_a + \hat{S}_b. \quad (7.5)$$

Comme montré plus haut, il s'agit d'une observable de type moment cinétique, obéissant à la relation $\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar\hat{S}$. Nous savons donc d'après les résultats du chapitre 4 que les valeurs propres de $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ s'écrivent respectivement $s(s+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, où s et m sont des nombres *a priori* entiers ou demi-entiers. Cherchons maintenant à déterminer plus précisément les valeurs effectivement prises par s et m .

Les valeurs propres les plus faciles à déterminer sont évidemment celles de l'observable $\hat{S}_z = \hat{S}_{az} + \hat{S}_{bz}$, car la base tensorielle est déjà une base propre de cette observable. On a en effet

$$\hat{S}_z |++\rangle = \hat{S}_{az} |+\rangle \otimes |+\rangle + |+\rangle \otimes \hat{S}_{bz} |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle \otimes |+\rangle + |+\rangle \otimes \frac{\hbar}{2} |+\rangle = \hbar |++\rangle \quad (7.6)$$

$$\hat{S}_z |+-\rangle = \hat{S}_{az} |+\rangle \otimes |-\rangle + |+\rangle \otimes \hat{S}_{bz} |-\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle \otimes |-\rangle + |+\rangle \otimes \frac{-\hbar}{2} |-\rangle = 0 \quad (7.7)$$

$$\hat{S}_z |-+\rangle = \hat{S}_{az} |-\rangle \otimes |+\rangle + |-\rangle \otimes \hat{S}_{bz} |+\rangle = \frac{-\hbar}{2} |-\rangle \otimes |+\rangle + |-\rangle \otimes \frac{\hbar}{2} |+\rangle = 0 \quad (7.8)$$

$$\hat{S}_z |--\rangle = \hat{S}_{az} |-\rangle \otimes |-\rangle + |-\rangle \otimes \hat{S}_{bz} |-\rangle = \frac{-\hbar}{2} |-\rangle \otimes |-\rangle + |-\rangle \otimes \frac{-\hbar}{2} |-\rangle = -\hbar |--\rangle \quad (7.9)$$

On en déduit que les valeurs propres de $\hat{S}_z$ sont bien de la forme $m\hbar$, où m peut prendre les valeurs $-1, 0$ ou 1 . La valeur propre associée à $m = 1$ est non dégénérée, le vecteur propre correspondant étant l'état $|++\rangle$. De même, la valeur propre associée à $m = -1$ est non dégénérée, le vecteur propre correspondant étant l'état $|--\rangle$. Quant à l'espace propre associée à la valeur propre 0 , il est de dimension 2 et est engendré par les états $|+-\rangle$ et $|-+\rangle$. Enfin, comme nous savons que $s - m$ est entier, nous pouvons en déduire que s sera un nombre entier.

Considérons un état propre commun de $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ associé aux valeurs propres $s(s+1)\hbar^2$ et $m\hbar$. Cela signifie que l'espace propre $\mathcal{E}_{s,m}$ associé à ce couple (s, m) est de dimension au moins égale à 1 .

Comme nous avons vu au chapitre 4 que les espaces propres associés aux $2s + 1$ valeurs possibles de m sont de même dimension, cela signifie que l'espace propre de $\hat{S}^2$ associé à la valeur propre $s(s+1)\hbar^2$ est de dimension au moins égale à $2s + 1$. Cette valeur est nécessairement inférieure ou égale à la dimension totale de l'espace, soit $2s + 1 \leq 4$. On en déduit que $s \leq 3/2$, soit $s = 0$ ou $s = 1$ puisque s est entier. La seule possibilité pour l'état $|++\rangle$ est donc d'appartenir à l'espace $\mathcal{E}_{1,1}$ (soit $s = m = 1$). La valeur propre de $\hat{S}_z$ associée à $m = 1$ étant non dégénérée, on peut en déduire que $\mathcal{E}_{1,1}$ est un espace de dimension 1. Il en va de même pour $\mathcal{E}_{1,0}$ et $\mathcal{E}_{1,-1}$, puisque nous savons que la dimension de l'espace $\mathcal{E}_{s,m}$ ne dépend que de s . Il nous manque un quatrième vecteur propre commun pour engendrer notre espace de dimension 4. Ce dernier correspond nécessairement à $s = 0$, qui est la seule autre valeur possible pour s . Nous en déduisons que l'espace $\mathcal{E}_{0,0}$ est lui aussi de dimension 1. Les 4 espaces propres communs étant de dimension 1, nous pouvons en conclure que $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ forment un ECOC. Il ne nous reste plus qu'à construire explicitement les 4 vecteurs propres communs aux deux observables $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$, qui seront notés $|s, m\rangle$, avec $s = 1$ ($m = -1, 0, 1$) et $s = 0$ (et $m = 0$). Pour cela, considérons l'observable

$$\hat{S}^2 = \left(\hat{S}_a + \hat{S}_b \right)^2 = \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 + 2\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b. \quad (7.10)$$

ainsi que les observables $\hat{S}_+$ et $\hat{S}_-$, définies par

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y = \hat{S}_{a\pm} + \hat{S}_{b\pm}. \quad (7.11)$$

En reformulant l'éq. 4.15 à l'aide des notations de ce chapitre, nous pouvons écrire

$$\hat{S}_- \hat{S}_+ = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z \quad (7.12)$$

soit

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z. \quad (7.13)$$

Or

$$\hat{S}_+ |++\rangle = \hat{S}_{a+} |+\rangle \otimes |+\rangle + |+\rangle \otimes \hat{S}_{b+} |+\rangle = 0. \quad (7.14)$$

Sachant en outre que $|++\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{S}_z$ pour la valeur propre $\hbar$, l'éq. 7.13 nous permet d'écrire

$$\hat{S}^2 |++\rangle = 2\hbar^2 |++\rangle, \quad (7.15)$$

ce qui confirme que l'état $|++\rangle$ est bien un vecteur propre commun aux deux observables $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ pour les valeurs propres $s(s+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, avec $s = m = 1$. L'espace propre commun étant de dimension 1, il est légitime de noter ce vecteur $|s = 1, m = 1\rangle$, ou plus simplement $|1, 1\rangle$, puisqu'il est entièrement déterminé (à une phase près) par la donnée des deux valeurs propres. Nous avons ainsi la relation

$$|1, 1\rangle = |++\rangle. \quad (7.16)$$

On peut ensuite construire les vecteurs propres de la base standard à l'aide de la relation de récur-

rence donnée par l'éq. 4.21, qui nous donne ici

$$\hat{S}_- |s, m\rangle = \sqrt{s(s+1) - m(m-1)} \hbar |s, m-1\rangle. \quad (7.17)$$

Nous allons appliquer cette expression pour $s = 1$ et $m = 1$ puis $m = 0$, de sorte que la quantité $s(s+1) - m(m-1)$ sera toujours égale à 2. On en déduit

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \hat{S}_- |1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \left(\hat{S}_{a-} |+\rangle \otimes |+\rangle + |+\rangle \otimes \hat{S}_{b-} |+\rangle \right) = \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (7.18)$$

De même,

$$|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \hat{S}_- |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \frac{\hat{S}_{a-} |+\rangle \otimes |-\rangle + |-\rangle \otimes \hat{S}_{b-} |+\rangle}{\sqrt{2}} = |--\rangle. \quad (7.19)$$

Nous avons ainsi construit les trois vecteurs $|++\rangle, (|+-\rangle + |-+\rangle)/\sqrt{2}, |--\rangle$ de la base standard engendrant le sous-espace propre de $\hat{S}^2$ pour la valeur propre $2\hbar^2$. Le vecteur orthogonal à ce sous-espace, $(|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$, est nécessairement vecteur propre de $\hat{S}^2$ pour $s = 0$, ce que nous pouvons facilement vérifier. En effet

$$\hat{S}_+ \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|+\rangle \otimes \hat{S}_{b+} |-\rangle - \hat{S}_{a+} |-\rangle \otimes |+\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar |++\rangle - \hbar |++\rangle}{\sqrt{2}} = 0. \quad (7.20)$$

Par ailleurs, l'état $(|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$ étant vecteur propre de $\hat{S}_z$ pour la valeur propre 0, l'éq. 7.13 nous permet d'écrire

$$\hat{S}^2 \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} = \left(\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z \right) \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} = 0. \quad (7.21)$$

L'état que nous avons identifié est donc bien un vecteur propre de $\hat{S}^2$ pour la valeur propre 0, que l'on notera $|0, 0\rangle$. On peut finalement résumer l'addition de deux spins 1/2 de la manière suivante.

Soit $\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{S}}_a + \hat{\vec{S}}_b$ le moment cinétique résultant de l'addition de deux spins 1/2. Les valeurs propres de l'observable $\hat{S}^2$ sont de la forme $s(s+1)\hbar^2$, avec $s = 0$ ou $s = 1$. On appelle *base couplée* l'ensemble des vecteurs propres communs de $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$, qui s'écrivent dans la base tensorielle selon les expressions

$$|0, 0\rangle = |s = 0, m = 0\rangle = \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} \quad (7.22)$$

$$|1, 1\rangle = |s = 1, m = 1\rangle = |++\rangle \quad (7.23)$$

$$|1, 0\rangle = |s = 1, m = 0\rangle = \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} \quad (7.24)$$

$$|1, -1\rangle = |s = 1, m = -1\rangle = |--\rangle \quad (7.25)$$

L'état $|0, 0\rangle$ est appelé *état singulet* tandis que les trois états correspondant à $s = 1$ sont appelés *états triplets*.

7.2 Addition de deux moments cinétiques quelconques

La démarche que nous venons de mettre en œuvre pour l'addition de deux spins $1/2$ peut être généralisée au cas de deux moments cinétiques arbitraires, $\hat{\vec{J}}_1$ et $\hat{\vec{J}}_2$, agissant respectivement dans les espaces $\mathcal{E}^{(1)}$ et $\mathcal{E}^{(2)}$. Les opérateurs $\hat{J}_1^2$, $\hat{J}_{1z}$, $\hat{J}_2^2$ et $\hat{J}_{2z}$ commutant entre eux, on peut alors construire une base dite tensorielle, $\{|n_1, j_1, m_1\rangle \otimes |n_2, j_2, m_2\rangle\}$, engendrant l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)}$ et associée aux valeurs propres respectives $j_1(j_1 + 1)\hbar^2$, $m_1\hbar$, $j_2(j_2 + 1)\hbar^2$ et $m_2\hbar$ pour les quatre opérateurs $\hat{J}_1^2$, $\hat{J}_{1z}$, $\hat{J}_2^2$ et $\hat{J}_{2z}$. Ces derniers ne constituant pas obligatoirement un ECO, les nombres n_1 et n_2 sont *a priori* nécessaires.

Considérons maintenant le moment cinétique total, $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$. Avant de diagonaliser $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, remarquons que ces deux opérateurs commutent avec $\hat{J}_1^2$ et $\hat{J}_2^2$. En effet, $\hat{J}_1^2$ commute d'une part avec toutes les composantes cartésiennes de $\hat{\vec{J}}_1$ (voir 4.1.3) et d'autre part avec toutes les composantes cartésiennes de $\hat{\vec{J}}_2$ (qui agit dans un autre espace). L'observable $\hat{J}_1^2$ commute donc avec toutes les composantes cartésiennes de $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$. Il en va évidemment de même pour l'observable $\hat{J}_2^2$. Les 4 observables $\hat{J}_1^2$, $\hat{J}_2^2$, $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ commutent donc entre elles et peuvent être diagonalisées simultanément. On obtient ainsi une base couplée que l'on peut noter $\{|n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle\}$, et obéissant aux relations

$$\hat{J}_1^2 |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (7.26)$$

$$\hat{J}_2^2 |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (7.27)$$

$$\hat{J}^2 |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (7.28)$$

$$\hat{J}_z |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle = m\hbar |n_1, n_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (7.29)$$

L'annexe B.13 montre que, pour des valeurs données des nombres j_1 et j_2 , on a

$$j \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2\} \quad (7.30)$$

$$m \in \{-j, -j + 1, \dots, j\} \quad (7.31)$$

La démonstration de ce résultat, détaillée dans l'annexe B.13, consiste à partir de l'état de moment cinétique maximum

$$|n_1, n_2, j_1, j_2, j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |n_1, j_1, m_1 = j_1\rangle \otimes |n_2, j_2, m_2 = j_2\rangle \quad (7.32)$$

puis à construire les états $|n_1, n_2, j_1, j_2, j = j_1 + j_2, m\rangle$ par action répétée de l'opérateur $\hat{J}_-$. On construit alors l'état $|n_1, n_2, j_1, j_2, j = j_1 + j_2 - 1, m = j_1 + j_2 - 1\rangle$, défini comme le seul état propre de $\hat{J}_z$ pour la valeur propre $m = j_1 + j_2 - 1$ qui soit orthogonal à l'état associé à $j = j_1 + j_2$ et $m = j_1 + j_2 - 1$. On itère ensuite cette procédure jusqu'à construire tous les états de la base couplée jusqu'à $j = |j_1 - j_2|$.

Ce résultat généralise ce que nous avons établi en 7.1 dans le cas de deux spins $1/2$, *i.e.* pour $j_1 = j_2 = 1/2$, où nous avons effectivement trouvé que s , associé au moment cinétique total, pouvait prendre les valeurs $s = 1 = 1/2 + 1/2$ et $s = 0 = |1/2 - 1/2|$.

7.3 Interaction spin-orbite

Lors du traitement de l'atome d'hydrogène (chapitre 5), nous n'avons pas tenu compte du degré de liberté de spin de l'électron. La première conséquence de la prise en compte du spin est *a priori* de multiplier par deux la dégénérescence de tous les niveaux que nous avons identifiés, la portant ainsi à $2n^2$ pour le niveau d'énergie E_n . On écrira ainsi

$$\hat{H}_0 |n, \ell, m\rangle \otimes |\pm\rangle = E_n |n, \ell, m\rangle \otimes |\pm\rangle, \quad (7.33)$$

où $E_n = -E_I/n^2$. Mais il y a plus. En fait, l'hamiltonien $\hat{H}_0$ ne décrit pas parfaitement le système complet et il faut lui ajouter un terme supplémentaire faisant intervenir explicitement le spin de l'électron en raison d'effets relativistes que nous avons négligés jusqu'ici. En développant l'équation de Dirac (qui généralise l'équation de Schrödinger dans le cas relativiste), on obtient en effet le terme correctif suivant, venant s'ajouter à $\hat{H}_0$:

$$\hat{W}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{\hat{r}} \frac{dV}{dr}(\hat{r}) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}_e, \quad (7.34)$$

où $\hat{\vec{S}}_e$ est l'observable décrivant le spin de l'électron et $V(r)$ est le potentiel central liant l'électron au noyau. Ce terme correctif est appelé *interaction spin-orbite* car il fait intervenir le produit entre le spin et le moment cinétique orbital de l'électron. Sans chercher à démontrer l'expression ci-dessus, ce qui sortirait du cadre non relativiste de ce cours, essayons d'en donner une interprétation au moins qualitative. Partons d'une vision très naïve dans laquelle l'électron tourne autour du noyau selon une trajectoire circulaire. Mais dans le référentiel de l'électron, c'est au contraire le noyau qui semble tourner autour de l'électron. L'électron est ainsi au centre d'une spire de courant, ce qui résulte en un champ magnétique apparent $\vec{B}$ proportionnel à la vitesse apparente du noyau, c'est à dire la vitesse v de l'électron dans le référentiel du noyau. Ce champ magnétique apparent donnera lieu à une énergie magnétique $W = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}$, où $\vec{\mu}_e = \gamma_e \vec{S}_e$ est le moment magnétique de l'électron. On peut raffiner un peu cette approche en utilisant la transformation de Lorentz du champ électromagnétique (voir PHY431). En se plaçant dans le référentiel de l'électron, que l'on supposera galiléen et animé d'une vitesse $\vec{v}$, l'approximation non relativiste de la transformation de Lorentz nous donne le champ magnétique

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E}, \quad (7.35)$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique dans le référentiel du noyau. Pour une énergie potentielle $V(r) = -qU(r)$ ne dépendant que de la distance r au noyau, le champ électrique s'écrit

$$\vec{E} = -\frac{dU}{dr} \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{q} \frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r}. \quad (7.36)$$

On en déduit le champ magnétique

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v}}{c^2} \times \frac{1}{q} \frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{qm_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{r} \times m_e \vec{v}) = \frac{1}{qm_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L}. \quad (7.37)$$

En utilisant $\gamma_e \approx -q/m_e$, on en déduit l'énergie d'interaction

$$W = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \frac{q}{m_e} \vec{S}_e \cdot \frac{1}{qm_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}_e \quad (7.38)$$

ce qui nous redonne à un facteur 2 près l'expression annoncée plus haut. Ce facteur 2 peut être attribué au fait que le référentiel de l'électron n'est évidemment pas un référentiel galiléen, de sorte que l'éq. 7.35 n'est pas exacte, même si l'ordre de grandeur reste correct.

Cherchons à évaluer l'ordre de grandeur de W_{SO} dans le cas de l'atome d'hydrogène, pour lequel $V(r) = -e^2/r$ et $dV/dr = e^2/r^2 \sim e^2/a_1^2$, où a_1 est le rayon de Bohr. Le rapport entre le terme d'interaction spin-orbite et l'énergie d'ionisation de l'hydrogène E_I (donnée par l'éq. 5.9) s'écrit alors

$$\frac{W_{SO}}{E_I} \sim \frac{\frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 a_1^3}}{\frac{\hbar^2}{m_e a_1^2}} \sim \frac{e^2}{m_e c^2 a_1} = \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137}\right)^2 \sim 10^{-4}, \quad (7.39)$$

où nous avons utilisé l'éq. 5.7 pour exprimer a_1 et l'éq. 5.5 pour faire apparaître la constante de structure fine α . Le terme d'interaction spin-orbite, de l'ordre du meV, est donc très inférieur aux écarts entre les niveaux d'énergie de $\hat{H}_0$, ce qui nous permettra d'utiliser la méthode des perturbations pour traiter l'effet de $\hat{W}_{SO}$.

Une conséquence de la présence du terme spin-orbite dans l'hamiltonien total $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}_{SO}$ est que ce dernier ne commute plus avec le moment cinétique orbital $\hat{\vec{L}}$, puisque les composantes cartésiennes de $\hat{\vec{L}}$ ne commutent pas entre elles. Il nous faut maintenant considérer le moment cinétique total $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}_e$, qui correspond au véritable générateur infinitésimal des rotations du système complet, prenant en compte l'ensemble des degrés de liberté (externes et de spin). Le carré du moment cinétique total s'écrit

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}_e^2 + 2\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}_e \quad (7.40)$$

ce qui permet d'exprimer le produit scalaire sous la forme

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}_e = \frac{1}{2} \left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}_e^2 \right). \quad (7.41)$$

Cette expression met explicitement en évidence le fait que le terme d'interaction spin-orbite commute avec $\hat{\vec{J}}$, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de l'invariance par rotation du système. Compte tenu des résultats énoncés plus haut sur l'addition des moments cinétiques, nous savons que les valeurs propres de $\hat{J}^2$ seront de la forme $j(j+1)\hbar^2$, avec $j = \ell \pm 1/2$. On pourra ainsi aisément diagonaliser la restriction de $\hat{W}_{SO}$ dans les sous-espaces propres de $\hat{H}_0$.

Dans le cas de l'hydrogène, le niveau fondamental $1s$ de l'hamiltonien $\hat{H}_0$ est doublement dégénéré, compte tenu du degré de liberté de spin. Une base de cet espace de dimension 2 peut s'écrire $\{|1,0,0\rangle \otimes |+\rangle, |1,0,0\rangle \otimes |-\rangle\}$. Ces deux états, correspondant à $\ell = 0$, sont vecteurs propres des opérateurs $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$ pour la valeur propre zéro, d'où l'on peut déduire $\hat{W}_{SO} |1,0,0\rangle \otimes |\pm\rangle = 0$. En d'autres termes, l'interaction spin-orbite est sans effet sur ces états qui restent états propres de l'hamiltonien total $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}_{SO}$. Il nous faudra prendre en compte le couplage avec le spin du noyau pour observer une levée de dégénérescence, phénomène que l'on appelle structure hyperfine.

7.4 Structure hyperfine de l'hydrogène

Considérons maintenant une application importante de l'addition de deux spins 1/2, avec l'étude de la structure hyperfine du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène. Pour cela, nous devons prendre en compte un degré de liberté supplémentaire, à savoir le spin du noyau. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, le noyau est un proton qui porte donc un spin 1/2. Ce degré de liberté supplémentaire, combiné au spin de l'électron, donnera lieu à une interaction entre les dipôles magnétiques du proton et de l'électron. L'énergie d'interaction magnétique entre deux tels dipôles séparés d'une distance r s'écrit

$$W_{HF} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p - 3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{u})(\vec{\mu}_p \cdot \vec{u})) - \frac{2\mu_0}{3} \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_p \delta(\vec{r}) \quad (7.42)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, tandis que $\vec{\mu}_e$ et $\vec{\mu}_p$ représentent les moments magnétiques de l'électron et du proton. Enfin, $\vec{u}$ est un vecteur unitaire porté par le vecteur $\vec{r}$ séparant les deux dipôles. Remarquons la présence du *terme de contact* proportionnel à la fonction de Dirac $\delta(\vec{r})$, qu'il est essentiel de conserver en mécanique quantique car la probabilité que l'électron et le proton se trouvent au même point est non nulle (dans le cas d'un état de moment cinétique orbital nul comme l'état fondamental). En termes d'ordre de grandeur, on peut écrire

$$W_{HF} \sim \mu_0 \frac{\mu_e \mu_p}{a_1^3} \sim \mu_0 \frac{q^2 \hbar^2}{m_e m_p a_1^3} \sim 10^{-5} \text{ eV}. \quad (7.43)$$

L'interaction hyperfine, de l'ordre de 10 μeV , est donc encore deux ordres de grandeurs plus petite que l'interaction spin-orbite, qui était elle-même quatre ordres de grandeurs plus petite que l'écart entre les niveaux d'énergie de $\hat{H}_0$. Il est donc parfaitement légitime de traiter l'impact de $\hat{W}_{HF}$ à l'aide de la méthode des perturbations, ce que nous allons faire dans le cas du niveau fondamental d'énergie $E_1 = -E_I$. Il nous faut donc diagonaliser la restriction de l'observable $\hat{W}_{HF}$ au sous-espace de dimension 4 engendré par les états $|1, 0, 0\rangle \otimes |e: \pm\rangle \otimes |p: \pm\rangle$. Comme le montre le calcul reporté en annexe B.12, on obtient alors un opérateur appelé $\hat{H}_1$ agissant dans notre espace de dimension 4, qui est simplement proportionnel au produit scalaire entre les deux observables de spin. On peut ainsi écrire

$$\hat{H}_1 = \frac{A}{\hbar^2} \hat{\vec{S}}_e \cdot \hat{\vec{S}}_p \quad (7.44)$$

où $A \approx 5.87 \mu\text{eV}$, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur annoncé plus haut. Considérons maintenant le moment cinétique total $\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{S}}_e + \hat{\vec{S}}_p$, qui peut être considéré comme le générateur infinitésimal des rotations du système si on se limite aux degrés de liberté de spin. En procédant comme pour l'interaction spin-orbite, on peut écrire

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_e^2 + \hat{S}_p^2 + 2\hat{\vec{S}}_e \cdot \hat{\vec{S}}_p, \quad (7.45)$$

ce qui nous permet d'écrire le produit scalaire directement à l'aide de $\hat{S}^2$,

$$\hat{\vec{S}}_e \cdot \hat{\vec{S}}_p = \frac{1}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_e^2 - \hat{S}_p^2). \quad (7.46)$$

D'après l'éq. 4.24, on a pour un spin $1/2$ la relation

$$\hat{S}_e^2 = \hat{S}_p^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \hat{I} \quad (7.47)$$

ce qui permet d'écrire

$$\hat{H}_1 = A \left(\frac{1}{2} \frac{\hat{S}^2}{\hbar^2} - \frac{3}{4} \hat{I} \right). \quad (7.48)$$

L'hamiltonien de structure hyperfine s'exprime donc directement en fonction de l'observable $\hat{S}^2$. Nous pouvons ainsi tirer parti de notre travail préalable sur l'addition de deux spins $1/2$, la base couplée constituant à l'évidence une base propre de l'hamiltonien. On peut alors écrire

$$\hat{H}_1 |s, m\rangle = A \left(\frac{s(s+1)}{2} - \frac{3}{4} \right) |s, m\rangle. \quad (7.49)$$

ou encore

$$\hat{H}_1 |1, m\rangle = \frac{A}{4} |1, m\rangle \quad \text{et} \quad \hat{H}_1 |0, 0\rangle = -\frac{3A}{4} |0, 0\rangle. \quad (7.50)$$

Comme représenté Fig. 7.1, le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène est ainsi clivé en deux sous-niveaux. Le sous-niveau singulet, non dégénéré, qui est le véritable état fondamental de notre système, et le sous-niveau triplet, dégénéré trois fois. L'amplitude du clivage, égale à $A \approx 5.87, \mu\text{eV}$,

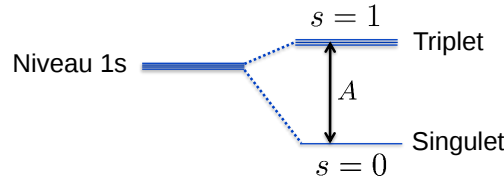


FIGURE 7.1 – Structure hyperfine du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène.

est extrêmement faible. Elle correspond à une fréquence de transition $\nu = A/h \approx 1.42 \text{ GHz}$, soit une longueur d'onde $\lambda = c/\nu \approx 21 \text{ cm}$. Elle donne lieu à ce que l'on appelle la raie à 21 cm de l'hydrogène, qui est notamment utilisée en radioastronomie pour observer l'hydrogène interstellaire.

En laboratoire, on pourra observer la transition hyperfine en faisant interagir de l'hydrogène avec un champ magnétique oscillant de fréquence proche de $\nu = A/h$, de façon similaire à la résonance magnétique nucléaire (RMN). Considérons ainsi un champ magnétique oscillant $\vec{B}_1(t)$ orienté selon l'axe z . L'hamiltonien du système s'écrit alors

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_1 + \hat{W}(t) \quad (7.51)$$

où

$$\hat{W}(t) = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_1(t) = -\left(\gamma_e \hat{S}_{ez} + \gamma_p \hat{S}_{pz} \right) B_1(t). \quad (7.52)$$

Or le rapport gyromagnétique, inversement proportionnel à la masse, est environ trois ordres de grandeur plus petit pour le proton que pour l'électron. Il est donc légitime de le négliger et d'écrire simplement

$$\hat{W}(t) = -\gamma_e \hat{S}_{ez} B_1(t). \quad (7.53)$$

Dans la base couplée, nous pouvons écrire

$$\hat{S}_{ez} |1, 1\rangle = \hat{S}_{ez} |++\rangle = \frac{\hbar}{2} |++\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, 1\rangle \quad (7.54)$$

$$\hat{S}_{ez} |1, -1\rangle = \hat{S}_{ez} |--\rangle = -\frac{\hbar}{2} |--\rangle = -\frac{\hbar}{2} |1, -1\rangle \quad (7.55)$$

ainsi que

$$\hat{S}_{ez} |1, 0\rangle = \hat{S}_{ez} \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{2} \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{2} |0, 0\rangle \quad (7.56)$$

$$\hat{S}_{ez} |0, 0\rangle = \hat{S}_{ez} \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{2} \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{2} |1, 0\rangle \quad (7.57)$$

Dans la base $\{|1, 1\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |0, 0\rangle\}$, la matrice de l'opérateur $\hat{S}_{ez}$ s'écrit alors

$$\hat{S}_{ez} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.58)$$

Cette matrice est ainsi bloc-diagonale, ce qui est donc aussi le cas de l'hamiltonien total $\hat{H}(t)$. Il est donc possible de traiter indépendamment l'évolution dans les sous-espaces associés à chacun des blocs, de sorte que les seules transitions possibles interviendront entre les deux états $|1, 0\rangle$ et $|0, 0\rangle$. Dans ce sous espace de dimension 2, la matrice de la restriction de $\hat{S}_{ez}$ s'écrit simplement

$$\hat{S}_{ez} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.59)$$

Cette matrice est exactement identique à celle de l'observable $\hat{S}_x$ pour un spin 1/2. L'effet sur notre système d'un champ magnétique oscillant selon l'axe z est donc strictement équivalent à celui d'un champ oscillant selon l'axe x sur une particule de spin 1/2 (dont on aurait levé la dégénérescence à l'aide d'un champ statique orienté selon l'axe z). On se ramène ainsi à un problème de RMN.

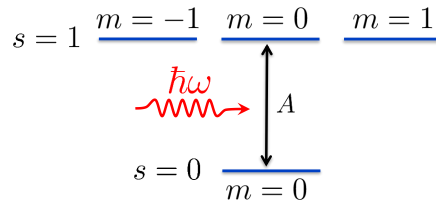


FIGURE 7.2 – Couplage entre les deux niveaux $|0, 0\rangle$ et $|1, 0\rangle$ sous l'action d'un champ magnétique orienté selon l'axe z et oscillant à une pulsation ω proche de $A/\hbar$.

On en déduit que l'on pourra effectuer une transition efficace entre les deux niveaux $|0, 0\rangle$ et $|1, 0\rangle$ à condition que ω soit proche de $A/\hbar$ (voir PHY3X061), comme représenté sur la Fig. 7.2. Cela revient à dire que l'énergie $\hbar\omega$ des photons doit être de l'ordre de la différence d'énergie A entre les deux niveaux. Ce phénomène de résonance est utilisé notamment dans les masers à hydrogène, ainsi que dans les horloges atomiques.

7.5 Horloges atomiques

Le clivage hyperfin du niveau fondamental n'est pas limité au seul cas de l'hydrogène et se rencontre dans tout atome comportant un spin nucléaire non nul. En particulier, dans le cas des alcalins (atomes situés dans la première colonne du tableau périodique des éléments), la situation est très similaire à celle de l'hydrogène. Il existe en effet une interaction entre le moment magnétique du noyau et celui de l'électron de valence célibataire. On obtient ainsi une structure hyperfine parfaitement similaire à celle de l'hydrogène, donnant lieu à deux sous-niveaux selon les deux valeurs possibles du moment cinétique total. La fréquence de transition hyperfine est ainsi une grandeur caractéristique de l'élément considéré, connue avec une précision remarquable, comme le montre le tableau ci-dessous.

Atome		Fréquence (Hz)
Hydrogène	^1H	1 420 405 751.768
Rubidium	^{87}Rb	6 834 682 610.904
Césium	^{133}Cs	9 192 631 770

On pourra remarquer que la fréquence de transition hyperfine du césium 133 présente une caractéristique particulière, à savoir qu'il s'agit d'un nombre entier, et même multiple de 10 Hz. La raison en est fort simple. Depuis 1967, *la seconde est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133*, selon la définition officielle du Bureau International des Poids et Mesures. La valeur de la transition hyperfine du césium 133 n'est donc pas une mesure mais bien une définition. La mesure expérimentale de cette fréquence de transition permettra ainsi de disposer d'un *étalon primaire* de fréquence. Un étalon *secondaire* sera obtenu en mesurant la fréquence de transition hyperfine d'un autre élément, comme par exemple le rubidium 87, dont la fréquence de transition est connue avec une excellente précision.

Les horloges atomiques sont des dispositifs permettant de mesurer avec une précision extrême la fréquence de transition hyperfine d'un élément donné. Leurs nombreuses applications portent notamment sur la synchronisation de réseaux informatiques ou de télécommunication, sur des systèmes de navigation par satellite comme le GPS ou Galileo, sur la synchronisation d'interféromètres géants en radio-astronomie, ou encore sur des tests de physique fondamentale (relativité restreinte, relativité générale et variation des constantes fondamentales).

La Fig. 7.3 représente un exemple d'horloge atomique à rubidium 87. Une telle horloge repose sur une cavité micro-onde contenant du rubidium 87 à l'état gazeux, dans laquelle est injectée une onde radio de fréquence proche de la transition hyperfine, soit environ 6.83 GHz. Si elle est convenablement accordée à la transition, cette onde induira des oscillations de Rabi entre les deux niveaux hyperfins. Pour évaluer l'efficacité du couplage, on mesure la transmission d'un faisceau lumineux produit par une lampe à rubidium 87, qui émet un spectre constitué de deux raies très fines résultant de la désexcitation d'un niveau électronique excité $|e\rangle$ vers les deux niveaux hyperfins du niveau fondamental. Une cellule de rubidium 85, dont le spectre d'absorption est légèrement décalé par rapport au rubidium 87, permet d'éliminer l'une des deux raies lumineuses. Ainsi, ce faisceau ne sera absorbé que par un seul des deux niveaux hyperfin, qu'il finira par dépeupler, donnant lieu à une

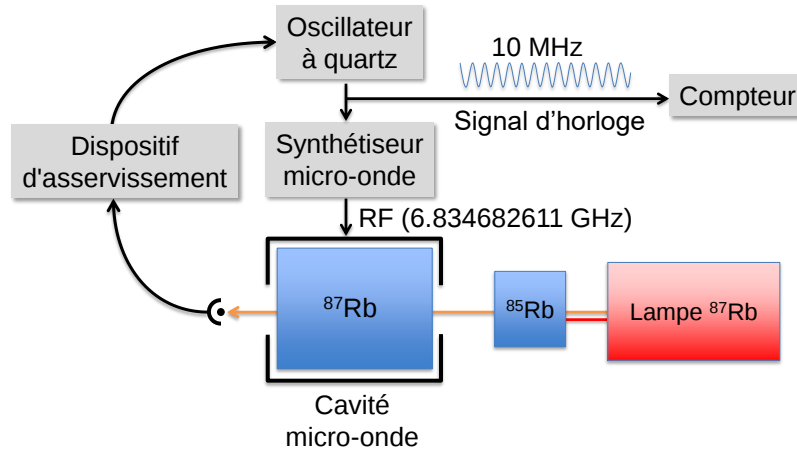


FIGURE 7.3 – Schéma de principe d'une horloge à rubidium 87.

diminution de l'absorption. Mais si l'onde radio est correctement accordée, les oscillations de Rabi viendront repeupler ce niveau, augmentant ainsi l'absorption du faisceau lumineux. C'est ce que l'on appelle la *méthode de double résonance*, due à Brossel et Kastler [17, 18]. En utilisant comme signal d'erreur la puissance lumineuse transmise mesurée sur une photodiode, il est alors possible d'asservir très précisément la fréquence d'un oscillateur à quartz qui constituera le signal de sortie de l'horloge. Cette architecture permet de disposer d'horloges commerciales à faible coût, de l'ordre d'un millier d'euros, disposant d'une précision relative de l'ordre de 10^{-11} . Des dispositifs beaucoup plus précis ont également été développés, notamment à l'aide de systèmes interférométriques et d'atomes froids. Ces horloges atomiques sont elles-mêmes en train d'être détrônées par les horloges optiques, qui utilisent des fréquences de transition beaucoup plus élevées (voir contrôle X2016).

Chapitre 8

Particules indiscernables

Il va de soi que deux électrons sont deux particules parfaitement identiques, de même que deux protons ou deux neutrons. En d'autres termes, aucune expérience ne pourra faire la distinction entre deux électrons donnés. Cette propriété d'apparence anodine aura des conséquences majeures, avec par exemple le principe d'exclusion de Pauli sans lequel nous ne pourrions pas comprendre la structure de la matière.

En physique classique, même si deux objets sont rigoureusement identiques, il sera toujours possible de marquer l'un d'entre eux sans modifier ses propriétés physiques. Même sans faire un tel marquage, les lois de la physique classique ne nous interdisent pas d'observer les deux objets en permanence. En les suivant tout au long de leurs trajectoires respectives, par exemple à l'aide d'une caméra suffisamment rapide, nous pourrions clairement reconnaître les deux objets à l'issue de leur interaction. L'identité, même parfaite, entre deux objets classiques ne pose donc pas de difficulté particulière.

La situation est tout autre en physique quantique. D'une part, les objets auxquels nous nous intéressons sont évidemment trop petits pour qu'il soit possible de les marquer sans changer leur comportement. D'autre part, les lois de la physique quantique nous interdisent d'observer continuellement le système sans modifier profondément son évolution temporelle. On dira donc de deux particules identiques (au sens où la totalité de leurs caractéristiques physiques comme la masse, la charge, le spin, etc. sont identiques), qu'elles sont *indiscernables*.

Pour bien comprendre la nature du problème, considérons un système constitué de deux particules indiscernables de spin $1/2$, le degré de liberté de spin étant le seul pris en compte ici. Préparons le système de sorte que l'une des deux particules soit dans l'état $|+\rangle_z$ et l'autre dans l'état $|-\rangle_z$. Si les deux particules étaient différentes (par exemple un proton et un électron), il nous faudrait préciser laquelle des deux particules est dans l'état $|+\rangle_z$ pour définir complètement l'état du système. Mais dans le cas de deux particules indiscernables qui nous intéresse ici, il n'existe pas d'expérience permettant de savoir laquelle des deux particules est dans l'état $|+\rangle_z$, précisément parce que les particules sont indiscernables. Stipuler que l'une de nos deux particules est dans l'état $|+\rangle_z$ tandis que l'autre est dans l'état $|-\rangle_z$ définit donc aussi précisément que possible l'état physique du système. La question qui se pose maintenant est d'écrire le vecteur d'état $|\Psi\rangle$ représentant ce système dans l'espace de Hilbert. Une première option consisterait à écrire simplement $|\Psi\rangle = |+\rangle_z \otimes |-\rangle_z$, état que nous noterons $|+-\rangle$ dans la suite. Mais l'état $| - + \rangle$ est *a priori* tout aussi légitime, de même que

toute combinaison linéaire de ces deux derniers états, comme les états $|0,0\rangle = (|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$ et $|1,0\rangle = (|+-\rangle + |-+\rangle)/\sqrt{2}$ (où nous avons repris la notation introduite au chapitre 7 pour la base couplée $\{|s,m\rangle\}$). Pour chacun de ces quatre vecteurs d'état, l'une des deux particules est dans l'état $|+\rangle$ tandis que l'autre est dans l'état $|-\rangle$. L'ensemble des vecteurs d'états *a priori* acceptables, engendré par les deux vecteurs orthogonaux $|+-\rangle$ et $|-+\rangle$, est ainsi un espace vectoriel de dimension 2. On parle de *dégénérescence d'échange*.

Une telle dégénérescence ne poserait pas de problème particulier si l'ensemble des vecteurs d'états évoqués plus haut donnait lieu aux mêmes prédictions physiques. Or, il se trouve que tel n'est pas le cas. Pour nous en convaincre, considérons l'observable $\hat{S}_x$ correspondant au moment cinétique total selon l'axe x , observable dont les valeurs propres sont $-\hbar, 0$ et $\hbar$. Mesurons cette grandeur physique et intéressons nous à la probabilité de trouver le résultat $\hbar$. Cette valeur propre est non dégénérée et correspond au vecteur propre

$$|+\rangle_x \otimes |+\rangle_x = \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}} \otimes \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|++\rangle + |+-\rangle + |-+\rangle + |--\rangle}{2}. \quad (8.1)$$

Il est immédiat de vérifier que la probabilité de mesure $\mathcal{P} = |{}_x\langle + | \Psi \rangle|^2$ vaut $1/4$ pour les états $|+-\rangle$ et $|-+\rangle$, mais $1/2$ pour l'état $|1,0\rangle$, et 0 pour l'état singulet $|0,0\rangle$ (ce dernier état étant vecteur propre de $\hat{S}_x$ pour la valeur propre 0). Nous arrivons ainsi au résultat absurde que différents vecteurs d'état semblant également légitimes pour représenter convenablement l'état physique du système donnent lieu à des prédictions de mesures physiques totalement incompatibles.

Il nous faut donc en conclure que les principes de la physique quantique dont nous disposons à ce stade ne sont pas adaptés au traitement d'un système constitué de particules indiscernables. Cette difficulté majeure nous mènera à l'introduction d'un nouveau postulat, dont nous évoquerons ensuite les conséquences concernant la structure électronique des atomes et des solides.

8.1 Echange de deux particules

8.1.1 Opérateur d'échange

Considérons deux particules indiscernables appelées 1 et 2 et plaçons-nous dans l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)}$. On introduit l'*opérateur d'échange* $\hat{P}_{12}$ permettant d'échanger l'état des deux particules. Ainsi, si la particule 1 est dans l'état $|\psi_a\rangle$ et la particule 2 est dans l'état $|\psi_b\rangle$, alors après échange la particule 1 sera dans l'état $|\psi_b\rangle$ tandis que la particule 2 sera dans l'état $|\psi_a\rangle$, soit

$$\hat{P}_{12} |1 : \psi_a ; 2 : \psi_b\rangle = |1 : \psi_b ; 2 : \psi_a\rangle. \quad (8.2)$$

Cette propriété définit complètement l'opérateur d'échange puisque, pour tout état $|\Psi\rangle$ décomposé dans la base tensorielle selon l'expression

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} |1 : \psi_n ; 2 : \psi_m\rangle, \quad (8.3)$$

on pourra écrire

$$\hat{P}_{12} |\Psi\rangle = \hat{P}_{12} \sum_{n,m} c_{n,m} |1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} |1:\psi_m; 2:\psi_n\rangle = \sum_{n,m} c_{m,n} |1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle. \quad (8.4)$$

En d'autres termes, l'échange des deux particules se ramène simplement à remplacer les coefficients $c_{n,m}$ par $c_{m,n}$, c'est à dire à échanger les deux indices. L'opérateur d'échange est évidemment involutif, soit $\hat{P}_{12}^2 = \hat{I}$. Il est également auto-adjoint puisque

$$\langle 1:\psi_{n'}; 2:\psi_{m'} | \hat{P}_{12} | 1:\psi_n; 2:\psi_m \rangle = \langle 1:\psi_{n'}; 2:\psi_{m'} | 1:\psi_m; 2:\psi_n \rangle = \delta_{n'm} \delta_{m'n}. \quad (8.5)$$

Or, les éléments de matrice de $\hat{P}_{12}^\dagger$ s'écrivent

$$\langle 1:\psi_{n'}; 2:\psi_{m'} | \hat{P}_{12}^\dagger | 1:\psi_n; 2:\psi_m \rangle = \langle 1:\psi_{m'}; 2:\psi_{n'} | 1:\psi_n; 2:\psi_m \rangle = \delta_{m'n} \delta_{n'm}, \quad (8.6)$$

ce qui nous donne le même résultat que pour les éléments de matrice de $\hat{P}_{12}$. On peut donc en déduire $\hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12}$. L'opérateur $\hat{P}_{12}$ étant à la fois involutif et auto-adjoint, il est donc également unitaire.

Sachant que $\hat{P}_{12}^2 = \hat{I}$, on peut en déduire que les valeurs propres de l'opérateur d'échange sont $+1$ et -1 . Les états propres associés à la valeur propre $+1$ sont appelés *états symétriques*, tandis que les états propres associés à la valeur propre -1 sont appelés *états antisymétriques*. D'après l'éq. 8.4, les états symétriques seront caractérisés par la relation $c_{m,n} = c_{n,m}$, ce qui permet d'écrire la forme générale d'un état symétrique,

$$|\Psi_S\rangle = \sum_n c_{n,n} |1:\psi_n; 2:\psi_n\rangle + \sum_{n<m} c_{n,m} (|1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle + |1:\psi_m; 2:\psi_n\rangle). \quad (8.7)$$

Ecrit sous cette forme, l'état ci-dessus est évidemment symétrique par échange des deux particules. De même, d'après l'éq. 8.4 les états antisymétriques vérifient la relation $c_{m,n} = -c_{n,m}$, ce qui impose notamment $c_{n,n} = 0$. On peut écrire les états antisymétriques sous la forme

$$|\Psi_A\rangle = \sum_{n<m} c_{n,m} (|1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle - |1:\psi_m; 2:\psi_n\rangle). \quad (8.8)$$

Ecrit sous cette forme, l'état $|\Psi_A\rangle$ ci-dessus est clairement antisymétrique par échange des deux particules.

8.1.2 Opérateurs de symétrisation et d'antisymétrisation

Il est utile de considérer les projecteurs sur les deux sous-espaces propres de l'opérateur d'échange. On définit ainsi l'opérateur *symétrisation* $\hat{S}$ par la relation

$$\hat{S} = \frac{\hat{I} + \hat{P}_{12}}{2}. \quad (8.9)$$

Cet opérateur, dont les valeurs propres sont 1 (pour les états symétriques) et 0 (pour les états antisymétriques) est bien le projecteur sur l'espace propre des états symétriques. On définit de

même l'opérateur *antisymétrisation* $\hat{\mathcal{A}}$ par la relation

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{\hat{I} - \hat{P}_{12}}{2} \quad (8.10)$$

Cet opérateur, dont les valeurs propres sont 1 (pour les états antisymétriques) et 0 (pour les états symétriques) est quant à lui le projecteur sur l'espace propre des états antisymétriques. Pour un état décomposé dans la base tensorielle selon l'éq. 8.3, on pourra écrire

$$\hat{\mathcal{S}}|\Psi\rangle = \sum_{n,m} \frac{c_{n,m} + c_{m,n}}{2} |1:n; 2:m\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} \frac{|1:n; 2:m\rangle + |1:m; 2:n\rangle}{2}, \quad (8.11)$$

ce qui nous donne bien un état symétrique (éventuellement nul si $|\Psi\rangle$ était antisymétrique). De même,

$$\hat{\mathcal{A}}|\Psi\rangle = \sum_{n,m} \frac{c_{n,m} - c_{m,n}}{2} |1:n; 2:m\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} \frac{|1:n; 2:m\rangle - |1:m; 2:n\rangle}{2}, \quad (8.12)$$

ce qui nous donne bien un état antisymétrique (éventuellement nul si $|\Psi\rangle$ était symétrique).

8.1.3 Invariance de l'hamiltonien

Si les deux particules sont indiscernables, l'énergie du système doit naturellement rester inchangée lors de l'échange des deux particules. Pour tout état $|\Psi\rangle$, l'énergie dans l'état $\hat{P}_{12}|\Psi\rangle$ doit ainsi être égale à l'énergie dans l'état $|\Psi\rangle$, soit

$$\langle\Psi|\hat{P}_{12}\hat{H}\hat{P}_{12}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle. \quad (8.13)$$

Cette relation étant valable pour tout $|\Psi\rangle$, on en déduit $\hat{P}_{12}\hat{H}\hat{P}_{12} = \hat{H}$, ce qui nous donne (après multiplication à gauche par $\hat{P}_{12}$) la relation

$$\hat{H}\hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}\hat{H}. \quad (8.14)$$

L'hamiltonien commute donc avec l'opérateur d'échange. Au même titre que les invariances géométriques discutées au chapitre 2, l'invariance d'échange d'un système de deux particules identiques nous permet ainsi d'affirmer que l'hamiltonien commute avec l'opérateur d'échange. En conséquence, l'opérateur d'échange commutera également avec l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t, t_0)$, ce qui signifie que ses sous-espaces propres resteront stables sous l'action de l'opérateur d'évolution. Un état initialement symétrique restera donc toujours symétrique lors de l'évolution du système. De même, un état antisymétrique restera antisymétrique.

8.2 Postulat de symétrisation

8.2.1 Enoncé du postulat

Comme évoqué au début de ce chapitre, nous avons besoin d'un nouveau postulat nous permettant d'écrire sans ambiguïté l'état $|\Psi\rangle$ d'un système de deux particules identiques. Pour qu'un vecteur d'état $|\Psi\rangle$ soit physiquement acceptable, il est souhaitable que $|\Psi\rangle$ et $\hat{P}_{12}|\Psi\rangle$, qui décrivent

à l'évidence le même état physique, correspondent au même vecteur d'état dans l'espace de Hilbert (à une phase θ près). Cette condition s'exprime sous la forme

$$\hat{P}_{12} |\Psi\rangle = e^{i\theta} |\Psi\rangle, \quad (8.15)$$

ce qui signifie que $|\Psi\rangle$ est un vecteur propre de l'opérateur d'échange $\hat{P}_{12}$. Comme les valeurs propres de ce dernier sont ± 1 , on peut donc proposer la condition suivante pour caractériser un vecteur d'état physiquement acceptable :

$$\hat{P}_{12} |\Psi\rangle = \pm |\Psi\rangle. \quad (8.16)$$

L'état $|\Psi\rangle$ doit donc être soit symétrique, soit antisymétrique. Dans l'exemple de deux spins $1/2$ donné dans l'introduction, seuls les états $|0, 0\rangle$ (antisymétrique) et $|1, 0\rangle$ (symétrique) conviendraient donc. De plus, la stabilité des espaces propres de $\hat{P}_{12}$ sous l'action de l'opérateur d'évolution nous assure qu'un état initialement (anti)symétrique le restera tout au long de son évolution ultérieure.

Toutefois, cette seule condition est insuffisante. Par exemple, si une paire d'électrons pouvait être mise parfois dans un état symétrique, et parfois dans un état antisymétrique, le principe de superposition imposerait qu'on puisse mettre cette même paire d'électrons dans une combinaison linéaire de ces deux états, qui ne serait ni symétrique, ni antisymétrique. Une telle situation n'étant pas physiquement acceptable, il nous faut admettre que pour un type de particule donné, par exemple l'électron, un seul type d'état (soit symétrique, soit antisymétrique) est acceptable. L'effet de l'opérateur d'échange sur l'état du système est ainsi directement lié à la nature de la particule. Ces considérations préalables nous permettent maintenant d'énoncer le postulat de symétrisation, dont les multiples conséquences sont effectivement en accord avec l'expérience.

Postulat de symétrisation. Les particules de la nature appartiennent toutes à l'une ou l'autre des deux catégories suivantes.

- Les **bosons**, pour lesquels le vecteur d'état est symétrique par échange de deux particules identiques,

$$\hat{P}_{12} |\Psi\rangle = |\Psi\rangle. \quad (8.17)$$

- Les **fermions**, pour lesquels le vecteur d'état est antisymétrique par échange de deux particules identiques,

$$\hat{P}_{12} |\Psi\rangle = -|\Psi\rangle. \quad (8.18)$$

On admettra que les particules de spin entier (mésons π , photons, Higgs, etc.) sont des bosons, tandis que les particules de spin demi-entier (électrons, neutrinos, quarks, protons, neutrons, etc.) sont des fermions.

8.2.2 Cas des particules composites

Remarquons que le postulat de symétrisation s'applique non seulement à des particules élémentaires comme les électrons ou les quarks, mais aussi à des particules dites *composites* comme les

nucléons ou même les atomes. Ces systèmes composites ne sont pas des particules élémentaires mais sont constitués de particules plus petites en interaction mutuelle. Considérons par exemple le cas du proton, qui est un assemblage de trois quarks liés entre eux sous l'effet de l'interaction forte. Dans la plupart des situations expérimentales, en particulier en physique des basses énergies, l'état interne du proton reste en permanence dans son niveau fondamental, de sorte que tout se passe comme si le proton était une particule élémentaire. Comme pour une véritable particule élémentaire comme l'électron, les degrés de liberté pertinents du proton seront alors les coordonnées de son centre de masse et son état de spin. De même, dans certaines situations expérimentales, la structure interne d'un atome pourra jouer un rôle important (par exemple lors de l'interaction avec un faisceau lumineux). Mais, dans d'autres situations où les énergies disponibles sont très inférieures aux énergies d'excitation de l'atome (typiquement la dizaine d'eV), alors on pourra considérer que l'atome reste en permanence dans son niveau fondamental (comme par exemple le niveau $1s$ pour l'hydrogène). C'est par exemple le cas d'une vapeur atomique à température ambiante, l'énergie d'agitation thermique ($k_B T \approx 26$ meV) étant négligeable devant les énergies des transitions électroniques. Dans une telle situation, on pourra se contenter de considérer l'atome comme un unique objet dont les degrés de liberté pertinents sont les coordonnées du centre de masse et le moment cinétique intrinsèque (ou spin total). La question se pose alors de savoir si une telle particule composite doit être considérée comme un boson ou comme un fermion.

Il existe deux approches pour répondre à cette question. La première consiste à déterminer le spin total $\hat{\vec{S}}$ de la particule composite, en s'appuyant sur la relation entre le spin (resp. entier ou demi-entier) et la nature de la particule (resp. boson ou fermion). Si on appelle $\hat{\vec{S}}_1, \hat{\vec{S}}_2, \dots, \hat{\vec{S}}_N$ les observables de spin des N particules élémentaires constituant notre particule composite, alors on a la relation

$$\hat{\vec{S}} = \sum_{n=1}^N \hat{\vec{S}}_n \quad (8.19)$$

et donc

$$\hat{S}_z = \sum_{n=1}^N \hat{S}_{nz}. \quad (8.20)$$

Appelons N_f et N_b les nombres de fermions et de bosons constituant la particule composite, avec $N = N_f + N_b$. Lors d'une mesure de S_z , on obtiendra un résultat égal à la somme des S_{nz} , soit $m\hbar$ où m est la somme de N_f nombres demi-entiers et de N_b nombres entiers (car un fermion porte un spin demi-entier tandis qu'un boson porte un spin entier). Le nombre m sera donc demi-entier si N_f est impair, et entier si N_f est pair. On peut en conclure qu'une particule composite peut être considérée comme un fermion (car de spin total demi-entier) si elle comprend un nombre impair de fermions, tandis qu'elle peut être considérée comme un boson dans le cas contraire.

Une autre approche consiste à considérer l'opérateur échange $\hat{P}_{ab}$ permettant d'échanger deux particules composites appelées a et b . L'échange de deux particules composites pouvant être défini comme la composition des échanges deux à deux de tous ses constituants individuels, on peut écrire

$$\hat{P}_{ab} = \hat{P}_{a_1 b_1} \cdots \hat{P}_{a_N b_N} \quad (8.21)$$

où $\hat{P}_{anbn}$ échange la particule n de (a) avec la particule de même numéro n dans (b). Si $|\Psi\rangle$ est

l'état du système constitué de ces deux particules composites, on peut alors écrire

$$\hat{P}_{ab} |\Psi\rangle = \hat{P}_{a_1 b_1} \cdots \hat{P}_{a_N b_N} |\Psi\rangle = (-1)^{N_f} |\Psi\rangle, \quad (8.22)$$

puisque l'échange des N_b bosons est sans effet tandis que chacun des N_f échanges de fermions change le signe de l'état. A nouveau, on trouve que la particule composite est un fermion si N_f est impair (changement de signe de l'état lors de l'échange des deux particules), tandis que c'est un boson dans le cas contraire (état inchangé suite à l'échange des deux particules).

Lorsqu'un ensemble de particules en interaction mutuelle reste dans son état interne fondamental, cet ensemble peut être considéré comme une particule composite. Cette particule composite peut être globalement considérée comme un fermion si elle comporte un nombre impair de fermions, tandis qu'elle peut être considérée comme un boson dans le cas contraire.

A titre d'exemple, les protons et les neutrons sont des particules constituées de trois quarks - qui sont des fermions. On pourra donc les considérer comme des fermions - ce qui est confirmé par la valeur de leur spin.

8.3 Cas de 2 particules indépendantes

8.3.1 Hamiltonien d'un système de deux particules indépendantes

Considérons le cas de deux particules indépendantes, ce qui signifie que l'hamiltonien pourra s'écrire comme la somme de deux opérateurs, l'un agissant dans $\mathcal{E}^{(1)}$ et l'autre agissant dans $\mathcal{E}^{(2)}$, soit

$$\hat{H} = \hat{h}^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{h}^{(2)}. \quad (8.23)$$

Cette forme de l'hamiltonien exclut la présence d'un terme supplémentaire qui agirait à la fois dans les deux espaces et qui rendrait compte d'une interaction entre les deux particules, comme par exemple une répulsion coulombienne en $e^2/|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|$. Comme les particules sont identiques, les opérateurs $\hat{h}^{(1)}$ et $\hat{h}^{(2)}$ correspondent à un même hamiltonien $\hat{h}$ que l'on appellera l'hamiltonien à une particule, pouvant agir indifféremment dans $\mathcal{E}^{(1)}$ ou dans $\mathcal{E}^{(2)}$. Cet hamiltonien à une particule admet des vecteurs propres $|\psi_n\rangle$ associés aux valeurs propres E_n , qui conviendront aussi bien pour $\hat{h}^{(1)}$ que pour $\hat{h}^{(2)}$. Ainsi, la base tensorielle $\{|1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle\}$ est une base propre de $\hat{H}$, avec

$$\hat{H} |1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle = \hat{h}^{(1)} |1:\psi_n\rangle \otimes |2:\psi_m\rangle + |1:\psi_n\rangle \otimes \hat{h}^{(2)} |2:\psi_m\rangle = (E_n + E_m) |1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle \quad (8.24)$$

L'énergie est donc simplement additive, ce qui est caractéristique du comportement attendu pour une assemblée de deux sous-systèmes indépendants. Dans la suite, les états $|1:\psi_n; 2:\psi_m\rangle$ de la base tensorielle seront simplement notés $|\psi_n, \psi_m\rangle$.

8.3.2 Système de deux bosons

Considérons deux bosons identiques de spin nul et supposons pour simplifier que les valeurs propres de l'hamiltonien à une particule soient non dégénérées, l'état fondamental de $\hat{h}$ étant associé

à la valeur propre appelée E_1 . L'état fondamental de l'hamiltonien total est obtenu en plaçant les deux bosons dans l'état de plus basse énergie, comme représenté Fig. 8.1(a). L'état correspondant, $|\Psi\rangle = |\psi_1, \psi_1\rangle$, est bien symétrique par échange des deux bosons, ce qui satisfait au postulat de symétrisation. L'énergie associée est simplement égale à $2E_1$.

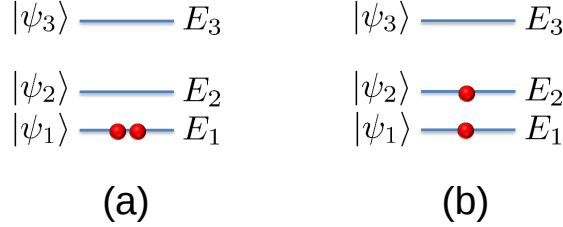


FIGURE 8.1 – Etat fondamental (a) et premier état excité (b) d'un système de deux bosons identiques sans spin.

Cherchons maintenant le premier état excité. Comme représenté Fig. 8.1(b), ce dernier peut être obtenu en transférant l'un des deux bosons de l'état d'énergie E_1 vers l'état d'énergie immédiatement supérieur, c'est à dire l'état $|\psi_2\rangle$ d'énergie E_2 . L'énergie du système sera alors égale à $E_1 + E_2$. D'un point de vue mathématique, l'espace propre de $\hat{H}$ associé à la valeur propre $E_1 + E_2$ est un espace vectoriel de dimension 2, engendré par les états $|\psi_1, \psi_2\rangle$ et $|\psi_2, \psi_1\rangle$. Une autre base possible de ce même espace est constituée de l'état symétrique, $(|\psi_1, \psi_2\rangle + |\psi_2, \psi_1\rangle)/\sqrt{2}$, et de l'état antisymétrique, $(|\psi_1, \psi_2\rangle - |\psi_2, \psi_1\rangle)/\sqrt{2}$. D'après le postulat de symétrisation, seul le premier de ces deux états est physiquement acceptable pour un système de deux bosons identiques. Nous sommes donc amenés à en conclure que la valeur propre $E_1 + E_2$ est en fait non dégénérée, le seul état associé à cette valeur propre étant – à une phase près – la combinaison symétrique

$$\frac{|\psi_1, \psi_2\rangle + |\psi_2, \psi_1\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (8.25)$$

Physiquement, ce résultat n'est pas surprenant. En effet, les valeurs propres de l'hamiltonien à une particule étant non dégénérées, l'état du système est *a priori* entièrement défini en spécifiant que l'une des particules est dans l'état $|\psi_1\rangle$ tandis que l'autre est dans l'état $|\psi_2\rangle$. Une méthode générale permettant de trouver l'état décrivant alors le système consiste à partir d'un état donné du sous-espace propre mathématique, par exemple l'état $|\psi_1, \psi_2\rangle$, puis à lui appliquer l'opérateur de symétrisation $\hat{S}$ défini par l'éq. 8.9. On obtient alors

$$\hat{S} |\psi_1, \psi_2\rangle = \frac{\hat{I} + \hat{P}_{12}}{2} |\psi_1, \psi_2\rangle = \frac{|\psi_1, \psi_2\rangle + |\psi_2, \psi_1\rangle}{2}. \quad (8.26)$$

Il suffit ensuite de normer l'état obtenu pour obtenir l'unique état physiquement acceptable associé à la valeur propre $E_1 + E_2$. L'état ainsi obtenu sera toujours le même, à une phase près, quel que soit l'état de départ - sauf si nous avons eu la mauvaise idée de partir d'un état antisymétrique.

8.3.3 Système de deux fermions

Considérons maintenant un système de deux fermions identiques. Remarquons tout d'abord que, contrairement au cas des bosons, il est impossible de mettre deux fermions dans le même état $|\alpha\rangle$

car l'état $|1:\alpha, 2:\alpha\rangle$ est évidemment symétrique par échange des deux particules, ce qui n'est pas acceptable pour une paire de fermions. C'est ce que l'on appelle le *principe d'exclusion de Pauli*. Par contre, pour deux états $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ différents, on pourra construire un état physiquement acceptable par antisymétrisation, ce qui nous donne l'état

$$\hat{A}|1:\alpha, 2:\beta\rangle = \frac{|1:\alpha, 2:\beta\rangle - |1:\beta, 2:\alpha\rangle}{2}, \quad (8.27)$$

qu'il suffira ensuite de normer. On dispose ainsi d'un état défini de manière unique correspondant à la configuration où l'une des particules est dans l'état $|\alpha\rangle$ tandis que l'autre est dans l'état $|\beta\rangle$. Dans le cas de deux états orthogonaux, l'état du système pourra donc s'écrire $(|1:\alpha, 2:\beta\rangle - |1:\beta, 2:\alpha\rangle)/\sqrt{2}$.

Décrivons maintenant explicitement le degré de liberté de spin de nos deux fermions, lequel est par définition demi-entier. Considérons plus particulièrement le cas de deux fermions de spin $1/2$, par exemple deux protons, deux neutrons ou deux électrons. L'espace de Hilbert s'écrit alors $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{\text{externe}}^{(1)} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}^{(1)} \otimes \mathcal{E}_{\text{externe}}^{(2)} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}^{(2)}$. Nous pouvons réordonner ce produit tensoriel en groupant d'une part la partie orbitale et d'autre part la partie liée au spin, soit

$$\mathcal{E}_H = \left(\mathcal{E}_{\text{externe}}^{(1)} \otimes \mathcal{E}_{\text{externe}}^{(2)} \right) \otimes \left(\mathcal{E}_{\text{spin}}^{(1)} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}^{(2)} \right). \quad (8.28)$$

Supposons en outre que l'hamiltonien à une particule n'agisse que sur les degrés de liberté externes de la particule, de sorte que les valeurs propres E_n de $\hat{h}$ sont maintenant deux fois dégénérées, soit

$$\hat{h}|\psi_n\rangle \otimes |\pm\rangle = E_n |\psi_n\rangle \otimes |\pm\rangle. \quad (8.29)$$

Cherchons l'état fondamental de ce système. Comme précédemment, nous allons mettre chacune des deux particules dans le niveau E_1 , ce qui détermine complètement l'état orbital. La forme la plus générale des états ainsi obtenus s'écrit alors

$$|\Psi\rangle = |\psi_1, \psi_1\rangle \otimes (c_{++}|++\rangle + c_{+-}|+-\rangle + c_{-+}|-+\rangle + c_{--}|--\rangle). \quad (8.30)$$

D'un point de vue mathématique – ne tenant pas compte du postulat de symétrisation – la valeur propre $2E_1$ est ainsi dégénérée 4 fois. Mais, comme nous avons affaire à des fermions, le postulat de symétrisation impose que $|\Psi\rangle$ soit antisymétrique, soit $\hat{P}_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$. Comme vu en 8.1.1, cette condition impose $c_{++} = c_{--} = 0$ et $c_{+-} = -c_{-+}$, soit – après normalisation,

$$|\Psi\rangle = |\psi_1, \psi_1\rangle \otimes \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (8.31)$$

Si on se limite aux états physiquement acceptable, le niveau fondamental est donc non dégénéré, l'espace propre étant engendré par le seul état antisymétrique défini par l'équation ci-dessus, où l'on reconnaît un état singulet de spin. Comme le montre la Fig. 8.2, on représente cet état à l'aide d'une double flèche positionnée sur le niveau E_1 . Celle-ci ne signifie pas que le premier spin est dans l'état $|+\rangle$ tandis que l'autre est dans l'état $|-\rangle$, mais bien que l'ensemble des deux spins est dans l'état antisymétrique $(|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$.

En s'appuyant sur les résultats du chapitre 7, on aurait pu utiliser directement la base couplée

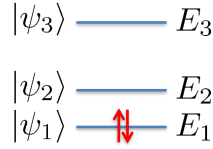


FIGURE 8.2 – *Etat fondamental d'un système de deux fermions identiques de spin 1/2.*

$|s, m\rangle$ pour décrire le sous-espace propre de dimension 4 associé aux degrés de liberté de spin. D'après les équations 7.22 à 7.25, il est clair que l'état singulet est antisymétrique tandis que les états triplets sont symétriques, soit

$$\hat{P}_{12} |s, m\rangle = (-1)^{s+1} |s, m\rangle. \quad (8.32)$$

Parmi les 4 états de base $|\psi_1, \psi_1\rangle \otimes |s, m\rangle$ du sous-espace propre mathématique associé à la valeur propre $2E_1$, trois sont ainsi symétriques (et donc exclus pour des fermions) et un seul est antisymétrique (et donc physiquement acceptable). On peut ainsi directement écrire le seul état fondamental physiquement acceptable sous la forme

$$|\Psi\rangle = |\psi_1, \psi_1\rangle \otimes |0, 0\rangle. \quad (8.33)$$

Généralisons cette dernière approche aux autres états propres de l'hamiltonien. En l'absence de couplage spin-orbite (ce qui est le cas ici où l'hamiltonien ne dépend pas du spin), les états propres de $\hat{H}$ peuvent toujours s'écrire sous la forme $|\Psi_{\text{orbital}}\rangle \otimes |s, m\rangle$. On peut alors écrire

$$\hat{P}_{12} (|\Psi_{\text{orbital}}\rangle \otimes |s, m\rangle) = (-1)^{s+1} \left(\hat{P}_{12} |\Psi_{\text{orbital}}\rangle \right) \otimes |s, m\rangle. \quad (8.34)$$

Pour que l'état proposé soit antisymétrique, il est donc nécessaire et suffisant que la partie orbitale soit symétrique lorsque les spins sont dans l'état singulet ($s = 0$) ou que la partie orbitale soit antisymétrique lorsque les spins sont dans un état triplet ($s = 1$).

8.4 Cas de N particules indépendantes

8.4.1 Hamiltonien d'un système de N particules indépendantes

Généralisons maintenant notre propos au cas d'un système constitué de N particules indépendantes. On se place dans l'espace de Hilbert

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)} \otimes \dots \otimes \mathcal{E}^{(N)}. \quad (8.35)$$

Les particules étant indépendantes, on peut écrire l'hamiltonien comme une somme d'hamiltoniens à une particule agissant chacun sur une seule des N particules, soit

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \hat{I}^{(1)} \otimes \dots \otimes \hat{h}^{(n)} \otimes \dots \otimes \hat{I}^{(N)} = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{(n)}. \quad (8.36)$$

Comme plus haut, on appelle $|\psi_\alpha\rangle$ et E_α les vecteurs propres et valeurs propres de l'hamiltonien à une particule. Les états de la base tensorielle sont alors états propres de l'hamiltonien total, ce que l'on peut écrire sous la forme

$$\hat{H} |1:\psi_{\alpha_1}, 2:\psi_{\alpha_2}, \dots, N:\psi_{\alpha_N}\rangle = (E_{\alpha_1} + E_{\alpha_2} + \dots + E_{\alpha_N}) |1:\psi_{\alpha_1}, 2:\psi_{\alpha_2}, \dots, N:\psi_{\alpha_N}\rangle. \quad (8.37)$$

Comme dans le cas de deux particules indépendantes, l'énergie totale est simplement égale à la somme des énergies des N particules.

8.4.2 Système de N bosons

Considérons les $N!$ permutations p de l'ensemble $\{1, 2, \dots, N\}$, ainsi que les opérateurs correspondant $\hat{P}_p$ agissant dans l'espace $\mathcal{E}_H$. On sait que toute permutation p peut se décomposer comme un produit de transpositions échangeant chacune deux particules, ce qui signifie que $\hat{P}_p$ peut se décomposer de même comme un produit d'opérateurs d'échange de deux particules comme celui étudié en 8.1.1. Or le postulat de symétrisation stipule que chacun de ces échanges de deux bosons identiques laisse l'état $|\Psi\rangle$ du système inchangé. On peut en conclure que pour un système de N bosons, on aura pour toute permutation p la relation

$$\hat{P}_p |\Psi\rangle = |\Psi\rangle. \quad (8.38)$$

Inversement, si l'équation ci-dessus est vérifiée pour toute permutation p , elle est notamment vérifiée pour des transpositions ce qui permet d'affirmer que l'état $|\Psi\rangle$ vérifie bien l'éq. 8.17 pour toute paire de bosons. L'éq. 8.38 est donc une formulation équivalente du postulat de symétrisation pour un ensemble de N bosons identiques. Dans le cas d'un ensemble de N particules, l'opérateur symétrisation devient

$$\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{P}_p. \quad (8.39)$$

En effet, on peut vérifier que

$$\hat{P}_p \hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{p'} \hat{P}_p \hat{P}_{p'} = \frac{1}{N!} \sum_{p''} \hat{P}_{p''} = \hat{S} \quad (8.40)$$

où l'on a simplement renuméroté les permutations d'une autre manière dans la dernière somme, selon l'effet de la permutation p . On en déduit que $\hat{P}_p \hat{S} |\Psi\rangle = \hat{S} |\Psi\rangle$, ce qui signifie que l'état $\hat{S} |\Psi\rangle$ est bien invariant sous l'action de n'importe quelle permutation. De plus

$$\hat{S}^2 = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{P}_p \hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{S} = \hat{S}, \quad (8.41)$$

ce qui nous permet de déduire $\hat{S}^2 = \hat{S}$. Etant idempotent, l'opérateur $\hat{S}$ peut donc bien être identifié au projecteur sur le sous-espace vectoriel des états symétriques sous l'effet de n'importe quelle permutation, qui correspond à l'espace des états physiquement acceptables selon le postulat de symétrisation.

Cherchons maintenant à construire l'état physique correspondant à la configuration où une

particule est dans l'état $|\psi_{\alpha_1}\rangle$, une autre dans l'état $|\psi_{\alpha_2}\rangle, \dots$, et la dernière dans l'état $|\psi_{\alpha_N}\rangle$. Il nous suffit pour cela de projeter l'état $|1:\psi_{\alpha_1}, 2:\psi_{\alpha_2}, \dots, N:\psi_{\alpha_N}\rangle$ à l'aide de l'opérateur symétrisation, puis de normer le résultat obtenu. On obtient ainsi

$$|\Psi\rangle = C \sum_p \hat{P}_p |1:\psi_{\alpha_1}, 2:\psi_{\alpha_2}, \dots, N:\psi_{\alpha_N}\rangle, \quad (8.42)$$

où C est une constante de normalisation. L'opérateur $\hat{S}$ étant idempotent, cet état est bien symétrique par permutation des particules et satisfait donc au postulat de symétrisation.

L'écriture de l'état fondamental d'un système de N bosons est immédiate. C'est tout simplement l'état

$$|\Psi\rangle = |1:\psi_1, 2:\psi_1, \dots, N:\psi_1\rangle, \quad (8.43)$$

d'énergie $E = NE_1$. A l'évidence, cet état est bien invariant sous l'effet de n'importe quelle permutation. Il est donc parfaitement possible de mettre tous les bosons de notre système dans le même état quantique, comme représenté Fig. 8.3(a). Cette caractéristique remarquable des bosons peut donner lieu à des effets spectaculaires, comme par exemple la condensation de Bose-Einstein ou encore le rayonnement laser.

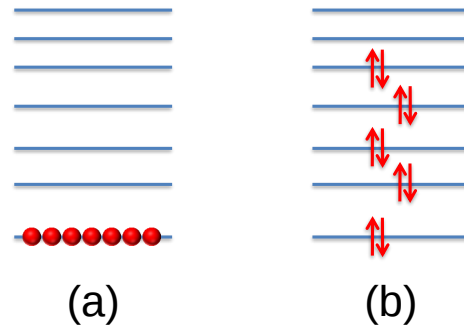


FIGURE 8.3 – Etat fondamental d'un système de N bosons identiques (a) et de N fermions identiques de spin $1/2$ (b), où N est supposé pair dans le second cas.

8.4.3 Système de N fermions

Procédons de même pour un système de N fermions et décomposons à nouveau une permutation donnée en un produit de transpositions. Chaque transposition changeant ici le signe de l'état du système, l'effet global de la permutation dépend de la parité du nombre de transpositions. Cet effet est ainsi directement lié à ce que l'on appelle la *signature* ϵ_p de la permutation p , qui vaut $+1$ (resp. -1) si p se décompose en un nombre pair (resp. impair) de transpositions. Le postulat de symétrisation appliqué à un système de N fermions identiques peut donc s'écrire

$$\hat{P}_p |\Psi\rangle = \epsilon_p |\Psi\rangle. \quad (8.44)$$

Considérons maintenant l'opérateur antisymétrisation d'un ensemble de N particules défini par

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{N!} \sum_p \epsilon_p \hat{P}_p. \quad (8.45)$$

On obtient alors

$$\hat{P}_p \hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{N!} \sum_{p'} \epsilon_{p'} \hat{P}_p \hat{P}_{p'} = \epsilon_p \frac{1}{N!} \sum_{p''} \epsilon_{p''} \hat{P}_{p''} = \epsilon_p \hat{\mathcal{A}}, \quad (8.46)$$

où l'on a utilisé que si $p'' = p \circ p'$ alors $\epsilon_{p''} = \epsilon_p \epsilon_{p'}$. Sachant que d'une part, $\hat{P}_p \hat{\mathcal{A}} |\Psi\rangle = \epsilon_p \hat{\mathcal{A}} |\Psi\rangle$, et que d'autre part l'opérateur $\hat{\mathcal{A}}$ est idempotent (comme $\hat{\mathcal{S}}$), on peut en déduire que l'opérateur $\hat{\mathcal{A}}$ est le projecteur sur l'espace des états physiquement acceptables pour des fermions, *i.e.* l'espace des états satisfaisant l'éq. 8.44 pour toute permutation p . Partant d'une configuration donnée $|1:\psi_{\alpha_1}, 2:\psi_{\alpha_2}, \dots, N:\psi_{\alpha_N}\rangle$, on peut ainsi obtenir un état physiquement acceptable en projetant cette configuration à l'aide de l'opérateur $\hat{\mathcal{A}}$, ce qui nous donne l'état

$$|\Psi\rangle = C \hat{\mathcal{A}} |1:\psi_{\alpha_1}, 2:\psi_{\alpha_2}, \dots, N:\psi_{\alpha_N}\rangle = \frac{C}{N!} \sum_p \epsilon_p \hat{P}_p |1:\psi_{\alpha_1}, 2:\psi_{\alpha_2}, \dots, N:\psi_{\alpha_N}\rangle, \quad (8.47)$$

où C est une constante permettant de normaliser l'état $|\Psi\rangle$. On reconnaît dans l'expression ci-dessus la définition d'un déterminant, ce qui permet d'écrire l'état du système sous la forme

$$|\Psi\rangle = \frac{C}{N!} \begin{vmatrix} |1:\psi_{\alpha_1}\rangle & |1:\psi_{\alpha_2}\rangle & |1:\psi_{\alpha_3}\rangle & \cdots & |1:\psi_{\alpha_N}\rangle \\ |2:\psi_{\alpha_1}\rangle & |2:\psi_{\alpha_2}\rangle & |2:\psi_{\alpha_3}\rangle & \cdots & |2:\psi_{\alpha_N}\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N:\psi_{\alpha_1}\rangle & |N:\psi_{\alpha_2}\rangle & |N:\psi_{\alpha_3}\rangle & \cdots & |N:\psi_{\alpha_N}\rangle \end{vmatrix}, \quad (8.48)$$

où chaque ligne représente une particule et chaque colonne un état. Cette expression, appelée *déterminant de Slater*, permet de retrouver immédiatement le principe d'exclusion de Pauli dans le cas d'un système de N fermions identiques. En effet, il est impossible de mettre deux particules dans le même état quantique puisqu'on aurait alors deux colonnes identiques, conduisant à une annulation du déterminant de Slater. Pour obtenir un résultat non nul, il est en fait nécessaire que les N états choisis soient linéairement indépendants. Une façon d'assurer cette indépendance consiste à choisir des états orthonormés (par exemple les états propres de $\hat{h}$). Dans ce cas, le carré de la norme du déterminant est égal au nombre de permutations, c'est à dire $N!$, d'où l'on peut déduire que $C = \sqrt{N!}$. On obtient alors, pour des états $|\psi_{\alpha}\rangle$ orthonormés, l'expression suivante

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:\psi_{\alpha_1}\rangle & |1:\psi_{\alpha_2}\rangle & |1:\psi_{\alpha_3}\rangle & \cdots & |1:\psi_{\alpha_N}\rangle \\ |2:\psi_{\alpha_1}\rangle & |2:\psi_{\alpha_2}\rangle & |2:\psi_{\alpha_3}\rangle & \cdots & |2:\psi_{\alpha_N}\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N:\psi_{\alpha_1}\rangle & |N:\psi_{\alpha_2}\rangle & |N:\psi_{\alpha_3}\rangle & \cdots & |N:\psi_{\alpha_N}\rangle \end{vmatrix}. \quad (8.49)$$

Considérons enfin comme en 8.3.3 le cas de fermions de spin $1/2$, dans le cas particulier où l'hamiltonien à une particule ne fait pas intervenir le spin. Notons simplement $|\psi_n \pm\rangle$ les états propres $|\psi_n\rangle \otimes |\pm\rangle$ obéissant à l'éq. 8.29. Dans le cas où le nombre N de particule est pair, on pourra alors

écrire l'état fondamental du système sous la forme du déterminant de Slater

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:\psi_1+\rangle & |1:\psi_1-\rangle & |1:\psi_2+\rangle & \cdots & |1:\psi_{N/2}-\rangle \\ |2:\psi_1+\rangle & |2:\psi_1-\rangle & |2:\psi_2+\rangle & \cdots & |2:\psi_{N/2}-\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N:\psi_1+\rangle & |N:\psi_1-\rangle & |N:\psi_2+\rangle & \cdots & |N:\psi_{N/2}-\rangle \end{vmatrix}. \quad (8.50)$$

Un tel état est représenté Fig. 8.3(b). On retrouve ainsi la règle de remplissage résultant du principe d'exclusion de Pauli, avec une particule par état quantique, ou encore – en tenant compte du spin $1/2$ – deux particules par état orbital. Cette règle de remplissage joue un rôle central dans la structure électronique des atomes, des molécules et des solides.

8.4.4 Structure électronique d'un solide cristallin

Considérons à nouveau le modèle de solide cristallin à une dimension déjà discuté en 2.5, associé à un potentiel périodique de période a , comme celui représenté Fig. 2.6. Rappelons qu'en vertu du théorème de Bloch, les états propres d'un tel système peuvent s'écrire

$$\psi_{n,k_x}(x) = e^{ik_x x} u_{n,k_x}(x), \quad (8.51)$$

où le vecteur d'onde k_x est compris dans l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$ et où la fonction $u_{n,k_x}(x)$ est une fonction périodique de période a . Les valeurs propres correspondantes, $E_n(k_x)$, forment des bandes d'énergies en nombre discret, chaque bande étant une fonction de la variable continue k_x . Afin de pouvoir dénombrer les états intervenant dans ce problème, nous allons considérer un cristal de longueur L finie, égale à un multiple M supposé pair de la période a du cristal. Pour éviter les effets de bord, on utilisera en outre les *conditions aux limites périodiques*. Celles-ci supposent que le système est globalement périodique de période L , ce qui pourra correspondre par exemple au cas d'un fil électrique de longueur L et dont la sortie est reliée à l'entrée. Si L est très grand devant a , on peut s'attendre à ce que les conditions aux limites périodiques ne modifient pas de façon significative les propriétés du système, tout en nous évitant les complications liées aux effets de bord. L'hypothèse de périodicité permet de plus de préserver l'invariance par translation de pas a , qui est essentielle à l'utilisation du théorème de Bloch. L'espace de Hilbert est ainsi limité à des fonctions d'onde périodiques, *i.e.* telle que $\psi(x+L) = \psi(x)$. Cet espace de Hilbert sera muni du produit scalaire hermitien

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \int_{-L/2}^{L/2} \psi^*(x) \psi'(x) dx, \quad (8.52)$$

qui nous permettra de normaliser les fonctions $\psi_{n,k_x}(x)$. D'après l'éq. 8.51, on peut écrire

$$\psi_{n,k_x}(x+L) = e^{ik_x(x+L)} u_{n,k_x}(x) = e^{ik_x L} \psi_{n,k_x}(x), \quad (8.53)$$

où l'on a utilisé le fait que la fonction périodique $u_{n,k_x}(x)$ de période a est aussi une fonction périodique pour la distance $L = Ma$, cette dernière quantité étant un multiple de a . Les conditions aux limites périodiques imposent donc que $\exp(ik_x L) = 1$, ce qui signifie que $k_x L$ est un multiple de 2π , soit $k_x L = k2\pi$ où k est un entier relatif. Sachant que $k_x \in [-\pi/a, \pi/a[$, on en déduit

que les valeurs possibles pour k sont les M entiers $-M/2, -M/2 + 1, \dots, M/2 - 1$. Compte tenu des conditions aux limites périodiques, les bandes d'énergie doivent donc être remplacées par des niveaux discrets $E_n(2k\pi/L)$, comme représenté Fig. 8.4(a) dans le cas $M = 6$. Remarquons que pour une bande n donnée, il y a exactement autant d'états que de périodes $M = L/a$ dans le cristal (sans compter le spin). On peut ensuite facilement remplir ces niveaux d'énergie à l'aide des règles établies plus haut. Si l'on dispose de N électrons par cellule élémentaire de période a , l'état fondamental correspondra au remplissage des $NM/2$ états orbitaux de plus basse énergie, comme représenté Fig. 8.4(a) dans le cas où $N = 5$. On observe que les deux premières bandes sont totalement remplies, tandis que la troisième bande est à moitié remplie (car nous avons choisi ici un nombre N impair).

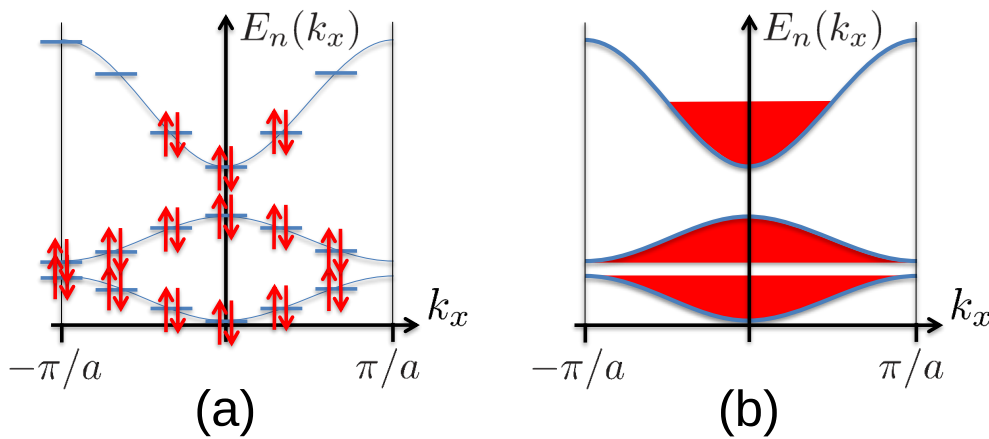


FIGURE 8.4 – Remplissage des niveaux d'énergie dans un cristal périodique en supposant que l'on dispose de 5 électrons par site. (a) correspond à un cristal de longueur finie $L = 6a$ tandis que (b) correspond à la limite continue, pour $L \gg a$.

La Fig. 8.4(b) représente la limite continue, où l'on fait tendre $M = L/a$ vers l'infini. Comme dans le cas discret, les deux premières bandes sont complètement remplies tandis que la troisième bande est à moitié remplie. Ces résultats permettent de distinguer différents types de comportements en relation avec la conduction de l'électricité dans les cristaux périodiques. On appellera *bande de valence* la dernière bande totalement remplie, à savoir la deuxième bande dans le cas de la Fig. 8.4, et *bande de conduction* la bande immédiatement au-dessus. Dans le cas représenté ici, la bande de conduction est à moitié remplie. En conséquence, un champ électrique même très faible pourra facilement exciter un électron et rompre la symétrie de l'état fondamental, de sorte que le cristal pourra conduire l'électricité. On a affaire à un matériau *conducteur*. A l'inverse, pour N pair, la bande de conduction sera totalement vide, de sorte qu'il faudra beaucoup plus d'énergie pour exciter le système - en l'occurrence le gap séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction. On a donc affaire à un matériau *isolant*. Dans ce modèle unidimensionnel très simple, on aura donc un isolant si chaque atome fournit un nombre pair d'électrons et un conducteur si chaque atome en fournit un nombre impair. En réalité, la situation peut être souvent compliquée par la nature tridimensionnelle de la structure de bande, mais la distinction qualitative entre isolant (bande de conduction vide) et conducteur (bande de conduction partiellement remplie) demeure.

8.5 Structure électronique des atomes

L'hamiltonien d'un atome à Z électrons s'écrit de manière générale sous la forme

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^Z \frac{\hat{p}_n^2}{2m_e} - \sum_{n=1}^Z \frac{Ze^2}{\hat{r}_n} + \sum_{n=1}^Z \sum_{m=n+1}^Z \frac{e^2}{\|\hat{\vec{r}}_n - \hat{\vec{r}}_m\|}, \quad (8.54)$$

où le premier terme décrit l'énergie cinétique des Z électrons et le second terme décrit l'énergie potentielle de chacun des Z électrons dans le puits de potentiel coulombien du noyau, comportant Z protons. Le troisième terme décrit enfin la répulsion coulombienne entre les $Z(Z-1)/2$ paires d'électrons. Ce dernier terme, caractéristique d'un problème à N corps, rend la résolution du problème extrêmement compliquée. En première approximation, on a souvent recours à la méthode dite du *champ moyen*. Celle-ci consiste à remplacer le dernier terme de l'éq. 8.54 par un opérateur à une particule consistant en une énergie potentielle $V(\vec{r})$ représentant l'effet moyen des $Z-1$ autres électrons sur l'électron considéré. Dans l'approximation du *champ central*, on suppose en outre que cette grandeur ne dépend que de la distance r séparant le noyau atomique de l'électron considéré. Dans le cadre de cette approximation, l'électron se trouve donc plongé dans une énergie potentielle

$$U(\hat{r}) = \frac{Ze^2}{\hat{r}} + V(\hat{r}), \quad (8.55)$$

égale à la somme du potentiel coulombien attractif du noyau, chargé Z fois, et d'un potentiel décrivant l'effet moyen des $Z-1$ autres électrons. La Fig. 8.5 représente de manière qualitative l'allure du potentiel $U(r)$. A très grande distance, pour r très supérieur à la taille de l'atome, la charge Zq du noyau est écrantée par les $Z-1$ autres électrons, de sorte que la charge totale comprise à l'intérieur d'une sphère de rayon r est égale à $Zq - (Z-1)q = q$, où q est la charge élémentaire. Le théorème de Gauss nous permet alors d'en déduire que l'énergie potentielle est en $-e^2/r$, comme dans le cas de l'atome d'hydrogène. A l'inverse, lorsque r tend vers zéro, la charge à l'intérieur d'une sphère de rayon r tend vers Zq , de sorte que le potentiel tend vers $-Ze^2/r$ (à une constante additive près). On peut finalement s'attendre à ce que le potentiel $U(r)$ évolue continûment entre ces deux cas extrêmes.

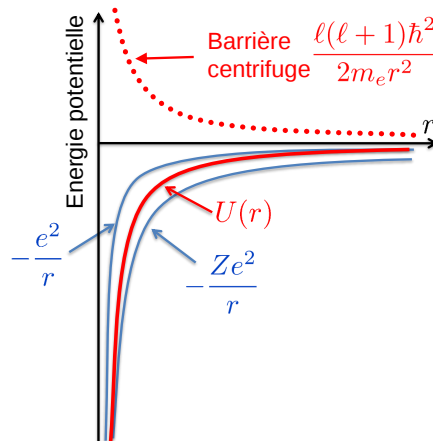


FIGURE 8.5 – Représentation qualitative du terme $U(r)$, passant progressivement de $-Ze^2/r$ à courte distance jusqu'à $-e^2/r$ à grande distance.

Dans le cadre de l'approximation du champ central, on peut donc écrire l'hamiltonien sous la forme $\hat{H} = \sum_n \hat{h}^{(n)}$ où $\hat{h}^{(n)}$ est un hamiltonien agissant uniquement sur l'électron n , dont la forme générique est l'hamiltonien à une particule

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + U(\hat{r}). \quad (8.56)$$

D'après l'étude effectuée en 5.2 sur le mouvement d'une particule dans un potentiel central, on peut en déduire que les fonctions propres de cet hamiltonien à une particule peuvent s'écrire comme le produit d'une fonction radiale par une harmonique sphérique. En reprenant les mêmes nombres quantiques que pour l'hydrogène, on pourra donc écrire la partie orbitale de la fonction d'onde sous la forme

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (8.57)$$

On sait en outre qu'en raison de l'invariance par rotation, l'énergie $E_{n,\ell}$ associée à ces états ne dépend pas de m , de sorte que chaque niveau d'énergie est dégénéré $2\ell + 1$ fois. Mais, comme $U(r)$ n'est pas un potentiel en $1/r$, les différentes valeurs de ℓ ne correspondront pas à la même valeur de l'énergie. Par rapport au cas particulier de l'hydrogène, on peut donc s'attendre à une levée de dégénérescence selon les différentes valeurs de ℓ . En raison de la barrière centrifuge représentée Fig. 8.5, d'autant plus importante que ℓ est grand, on sait que la densité de probabilité au voisinage immédiat du noyau est d'autant plus faible que ℓ est grand. Par rapport à un potentiel en $1/r$, on peut donc s'attendre à ce que les niveaux d'énergie soient ordonnés comme représenté Fig. 8.6, l'énergie augmentant avec la valeur ℓ du moment cinétique orbital.



FIGURE 8.6 – Représentation qualitative des niveaux d'énergie $E_{n,\ell}$ pour une valeur donnée de n , ici $n = 3$.

L'application du principe d'exclusion de Pauli permet ensuite de remplir les niveaux d'énergie $E_{n,\ell}$ pour les différents atomes de la classification périodique des éléments, comme représenté de manière qualitative Fig. 8.7.

Les résultats établis ci-dessus nous permettent de retrouver la plupart des règles bien connues de remplissage des orbitales atomiques. En premier lieu, compte tenu du degré de liberté de spin, il sera possible de mettre deux électrons pour chaque niveau orbital. Par ailleurs, le remplissage successif des différentes couches permet de comprendre la nature périodique des propriétés physico-chimiques des différents éléments, celles-ci étant essentiellement déterminées par la configuration de la couche externe. Enfin, la règle de Klechkowski, stipulant que les orbitales sont remplies par ordre de $n + \ell$ croissant (et par valeur croissante de n pour une valeur donnée de $n + \ell$), s'explique par le fait que le clivage entre les différentes valeurs de ℓ devient plus important que la séparation des niveaux entre les différentes valeurs de n , de sorte que le niveau $4s$ est en fait en dessous du niveau $3d$, comme représenté Fig. 8.7. C'est pour cette raison que les métaux de transition (correspondant à $\ell = 2$) n'apparaissent qu'à partir de la quatrième ligne du tableau périodique des éléments, après

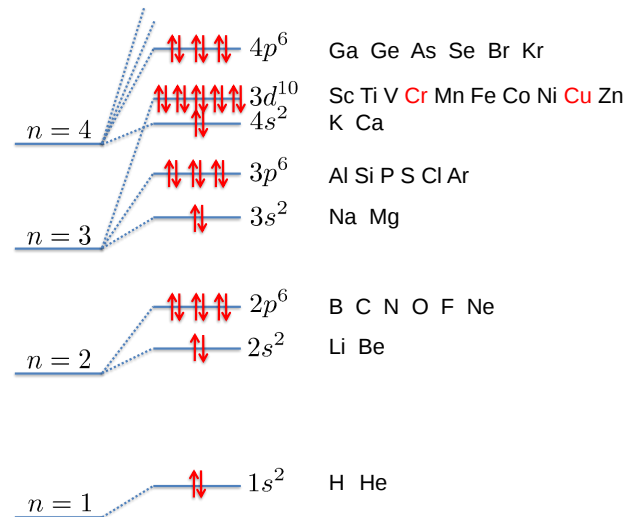


FIGURE 8.7 – Représentation qualitative des niveaux d'énergie $E_{n,\ell}$ pour les différents éléments. En réalité, les valeurs exactes des niveaux d'énergie dépendent fortement de l'élément considéré, même si l'ordre des niveaux reste essentiellement conforme à la représentation ci-dessus.

le remplissage de la couche $4s$. De même, les lanthanides (couche $4f$, $\ell = 3$) et les actinides (couche $5f$, $\ell = 3$), n'apparaissent qu'à partir des sixièmes et septièmes lignes, juste après le remplissage des couches $6s$ et $7s$.

Chapitre 9

Etats non stationnaires

Lors des chapitres précédents, nous nous sommes le plus souvent intéressés à un système isolé, associé à un hamiltonien $\hat{H}$ indépendant du temps. Dans cette situation, nous avons alors diagonalisé l'hamiltonien, sachant que la connaissance des états propres et des valeurs propres associées permettait d'en déduire l'évolution temporelle du système sous forme d'une superposition d'états stationnaires. Malgré l'élégance et la puissance de cette approche, il peut arriver qu'elle ne soit pas appropriée. Soit parce que l'hamiltonien est trop grand pour être diagonalisé de manière exacte, soit parce qu'il dépend explicitement du temps. Une résolution directe de l'équation de Schrödinger dépendant du temps pourra alors être mieux à même de résoudre le problème, tout particulièrement lorsque l'un des termes de l'hamiltonien peut être considéré comme une perturbation par rapport à un hamiltonien principal indépendant du temps. C'est l'objet de ce chapitre d'étudier directement l'évolution de tels états non stationnaires.

9.1 Résolution directe de l'équation de Schrödinger

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (9.1)$$

dans le cas où l'hamiltonien $\hat{H}(t)$ dépend du temps. On suppose en outre que l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \quad (9.2)$$

où $\hat{H}_0$ est un hamiltonien indépendant du temps dont les états propres $|n\rangle$ sont connus (avec $\hat{H}_0 |n\rangle = \hbar\omega_n |n\rangle$), et où $\hat{W}(t)$ est une perturbation pouvant éventuellement dépendre du temps. On suppose de plus que l'état initial $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$ est un état propre de $\hat{H}_0$ d'énergie $\hbar\omega_i$. En l'absence de perturbation, on sait que l'état $|\psi(t)\rangle$ s'écrit sous la forme d'une somme d'états stationnaires, soit

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \gamma_n e^{-i\omega_n t} |n\rangle. \quad (9.3)$$

Comme $\hat{W}(t)$ est petit, on peut s'attendre à ce que l'état recherché soit proche de cette première approximation. Il est donc naturel de chercher la solution de l'équation de Schrödinger sous la forme

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle, \quad (9.4)$$

où les $\gamma_n(t)$ sont des fonctions du temps qu'il nous appartient de déterminer. Il ne s'agit pour l'instant que d'un changement de variable, aucune approximation n'ayant encore été effectuée à ce stade. Remplaçons cette expression de $|\psi(t)\rangle$ dans l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(t)) |\psi(t)\rangle. \quad (9.5)$$

On obtient

$$\sum_n i\hbar (\dot{\gamma}_n - i\omega_n \gamma_n(t)) e^{-i\omega_n t} |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i\omega_n t} (\hat{H}_0 |n\rangle + \hat{W}(t) |n\rangle). \quad (9.6)$$

où $\dot{\gamma}_n = d\gamma_n/dt$. Sachant que $\hat{H}_0 |n\rangle = \hbar\omega_n |n\rangle$, on en déduit

$$\sum_n i\hbar \dot{\gamma}_n e^{-i\omega_n t} |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i\omega_n t} \hat{W}(t) |n\rangle. \quad (9.7)$$

Enfin, après projection sur l'état $|k\rangle$,

$$i\hbar \dot{\gamma}_k e^{-i\omega_k t} = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i\omega_n t} \langle k | \hat{W}(t) | n \rangle. \quad (9.8)$$

L'équation d'évolution du coefficient $\gamma_k(t)$ s'écrit finalement sous la forme

$$\dot{\gamma}_k = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \gamma_n(t) e^{i\omega_{kn}t} W_{kn}(t), \quad (9.9)$$

où $\omega_{kn} = \omega_k - \omega_n$ et où $W_{kn}(t) = \langle k | \hat{W}(t) | n \rangle$ est l'élément de matrice de la perturbation $\hat{W}(t)$. On peut alors écrire le coefficient $\gamma_k(t)$ sous la forme de la primitive de l'équation précédente,

$$\gamma_k(t) = \delta_{ki} - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t \gamma_n(t') e^{i\omega_{kn}t'} W_{kn}(t') dt', \quad (9.10)$$

où l'on a utilisé la condition initiale $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$ et donc $\gamma_k(0) = \delta_{ki}$. Bien entendu, il ne s'agit pas d'une solution explicite puisque l'intégrale fait intervenir la grandeur à déterminer, $\gamma_n(t')$.

9.2 Méthode des perturbations dépendant du temps

Prenons maintenant en compte le fait que $\hat{W}(t)$ est supposé petit devant $\hat{H}_0$, ce qui va nous permettre de procéder comme au chapitre 3. On effectue ainsi un développement limité de l'état du système sous la forme

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + |\psi^{(1)}(t)\rangle + |\psi^{(2)}(t)\rangle + \dots \quad (9.11)$$

où $|\psi^{(p)}(t)\rangle$ est un terme d'ordre p par rapport à la perturbation $\hat{W}(t)$. On développe de même le coefficient introduit plus haut,

$$\gamma_k(t) = \gamma_k^{(0)}(t) + \gamma_k^{(1)}(t) + \gamma_k^{(2)}(t) + \dots \quad (9.12)$$

Comme on a par hypothèse $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$, et que $|i\rangle$ est un terme d'ordre zéro, on a les conditions initiales $|\psi^{(0)}(0)\rangle = |i\rangle$ et $|\psi^{(p)}(0)\rangle = 0$ pour $p \geq 1$. On en déduit $\gamma_k^{(0)}(0) = \delta_{ki}$ et $\gamma_k^{(p)}(0) = 0$ pour $p \geq 1$. L'expression donnée par l'éq. 9.10 est parfaitement adaptée à un développement perturbatif puisque si on injecte un terme d'ordre p dans l'intégrale, la multiplication par $W_{kn}(t')$ le transforme en un terme d'ordre $p+1$. On en déduit immédiatement

$$\gamma_k^{(p+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t \gamma_n^{(p)}(t') e^{i\omega_{kn}t'} W_{kn}(t') dt'. \quad (9.13)$$

Cette dernière équation est directement utilisable puisque, connaissant $\gamma_k(t)$ à l'ordre zéro, on pourra le calculer à l'ordre 1, puis le réinjecter dans l'intégrale pour calculer le terme d'ordre 2, et ainsi de suite.

9.3 Résultat au premier ordre

Le principe de la méthode des perturbations dépendant du temps étant établi, nous allons maintenant l'appliquer afin de calculer l'état du système au premier ordre en W . Pour cela, on injecte $\gamma_k^{(0)}(t') = \delta_{ki}$ dans l'éq. 9.13 afin de calculer $\gamma_k^{(1)}(t)$. Seul le terme $n = i$ subsiste dans la somme sur n , ce qui nous permet d'écrire

$$\gamma_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ki}t'} W_{ki}(t') dt'. \quad (9.14)$$

On peut donc écrire au premier ordre

$$|\psi(t)\rangle \approx e^{-i\omega_i t} |i\rangle - \frac{i}{\hbar} \sum_k e^{-i\omega_k t} \int_0^t e^{i\omega_{ki}t'} W_{ki}(t') dt' |k\rangle. \quad (9.15)$$

Pour comprendre l'origine physique de cette expression, on peut la reformuler comme suit

$$|\psi(t)\rangle \approx e^{-i\omega_i t} |i\rangle - \frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t e^{-i\omega_k(t-t')} W_{ki}(t') e^{-i\omega_i t'} dt' |k\rangle. \quad (9.16)$$

Il apparaît alors que l'état $|\psi(t)\rangle$ est une superposition entre différents termes. Le terme principal $e^{-i\omega_i t} |i\rangle$ correspond bien entendu à l'évolution libre de l'état initial $|i\rangle$ sous l'action de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$. Le second terme est lui-même une superposition (via la somme sur k) entre tous les états $|k\rangle$ accessibles sous l'action de la perturbation $W_{ki}(t')$. Pour chaque état $|k\rangle$ intervenant dans cette superposition, la transition entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état $|k\rangle$ pourra intervenir à n'importe quel instant $t' \in [0, t]$, ce qui donne lieu à une interférence entre différents chemins quantiques traduite sous la forme de l'intégrale sur t' . Pour chaque terme de cette interférence, le système évolue d'abord pendant l'intervalle $[0, t']$ dans l'état initial $|i\rangle$, ce qui donne lieu au facteur de phase $e^{-i\omega_i t'}$, puis

l'élément de matrice $W_{ki}(t')$ lui permet de passer à l'instant t' de l'état $|i\rangle$ à l'état $|k\rangle$. Il lui reste enfin à évoluer pendant l'intervalle $[t', t]$, ce qui donne lieu au facteur de phase $e^{-i\omega_k(t-t')}$.

Dans la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à la transition de l'état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ donné, également état propre de $\hat{H}_0$. On cherchera à déterminer la probabilité de transition $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle f | \psi(t) \rangle|^2 = |e^{-i\omega_f t} \gamma_f(t)|^2$, soit simplement

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\gamma_f(t)|^2. \quad (9.17)$$

A l'aide de l'éq. 9.14, la méthode des perturbations dépendant du temps au premier ordre nous donne finalement

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2. \quad (9.18)$$

9.4 Cas d'une perturbation constante

On s'intéresse ici au problème assez fréquent où, sachant que le système est initialement dans l'état $|i\rangle$, on lui applique de manière abrupte une perturbation $\hat{W}$ à l'instant $t = 0$, comme représenté Fig. 9.1. Dans la mesure où on ne s'intéresse à l'évolution du système que pour $t \geq 0$, cela revient à dire que la perturbation est indépendante du temps. On aurait pu dans ce cas diagonaliser l'hamiltonien total $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, puis décomposer l'état $|i\rangle$ sur les états propres de $\hat{H}$ et écrire la solution comme une superposition d'états stationnaires (voir par exemple l'exercice C.19). Toutefois, lorsque $\hat{W}$ est petit, il est beaucoup plus simple de résoudre directement l'équation de Schrödinger et d'écrire la solution dans la base propre de $\hat{H}_0$. Une telle démarche peut aussi être plus facile à interpréter physiquement. C'est donc cette approche que nous allons suivre ici, en nous appuyant sur les résultats obtenus plus haut.

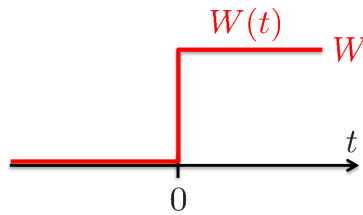


FIGURE 9.1 – Cas où la perturbation $W(t)$ est appliquée à l'instant $t = 0$ et garde ensuite une valeur constante W .

Dans le cas où $\hat{W}(t) = \hat{W}$ est constant, le calcul de la primitive apparaissant dans l'éq. 9.14 est immédiat. On obtient

$$\gamma_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi} dt' \quad (9.19)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} W_{fi} \left[\frac{e^{i\omega_{fi}t'}}{i\omega_{fi}} \right]_0^t = -\frac{i}{\hbar} W_{fi} \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi}}. \quad (9.20)$$

Cette expression peut être symétrisée en mettant $\exp(i\omega_{fi}t/2)$ en facteur, ce qui nous donne

$$\gamma_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} W_{fi} e^{i\omega_{fi}t/2} \frac{e^{i\omega_{fi}t/2} - e^{-i\omega_{fi}t/2}}{2i\omega_{fi}/2} \quad (9.21)$$

ou encore

$$\gamma_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} W_{fi} e^{i\omega_{fi}t/2} \frac{\sin \omega_{fi}t/2}{\omega_{fi}/2}. \quad (9.22)$$

A l'aide de l'éq. 9.17, on en déduit la probabilité de transition

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \omega_{fi}t/2}{(\omega_{fi}/2)^2} \quad (9.23)$$

On peut encore écrire

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} y(\omega_{fi}, t) = \frac{\Omega_0^2}{4} y(\omega_{fi}, t) \quad (9.24)$$

où l'on a introduit d'une part la fonction

$$y(\omega, t) = \frac{\sin^2 \omega t/2}{(\omega/2)^2} \quad (9.25)$$

et d'autre part la quantité

$$\Omega_0 = 2 \frac{|W_{fi}|}{\hbar}. \quad (9.26)$$

La Fig. 9.2 représente l'évolution temporelle de la probabilité de transition, qui correspond à une variation sinusoïdale de période $2\pi/\omega_{fi}$. La figure représente également le cas limite où ω_{fi} tend vers zéro. Dans ce cas, on peut écrire

$$y(\omega, t) \underset{\omega \rightarrow 0}{\sim} t^2 \quad (9.27)$$

ce qui nous donne une évolution quadratique de la probabilité de présence, en $\Omega_0^2 t^2/4$.

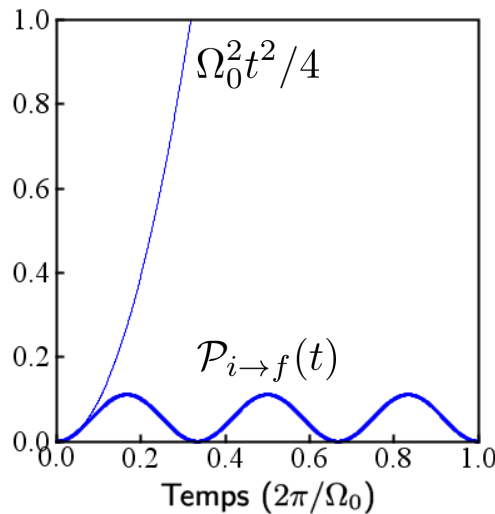


FIGURE 9.2 – Représentation de la probabilité de transition $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t)$ évaluée à l'aide de l'éq. 9.24. La courbe en trait fin représente la limite dans le cas où $\omega_{fi} \rightarrow 0$.

Pour que le développement perturbatif au premier ordre soit valable, il faut que la probabilité

calculée reste très inférieure à 1. C'est en effet dans ce régime qu'il est légitime de remplacer l'amplitude de probabilité apparaissant dans l'intégrale de l'éq. 9.10 par sa valeur à l'ordre zéro. Dans le cas étudié ici, le développement au premier ordre sera donc valable pour $\Omega_0 \ll |\omega_{fi}|$, de sorte que l'amplitude de la sinusoïde, Ω_0^2/ω_{fi}^2 , soit très petite devant 1. On pourra vérifier avec l'exercice C.19 que le résultat perturbatif est effectivement en bon accord avec le résultat exact lorsque $\Omega_0 \ll |\omega_{fi}|$. A l'inverse, dans le cas où ω_{fi} tend vers zéro, l'évolution parabolique nous donne un résultat absurde aux temps longs, avec une probabilité qui devient supérieure à 1.

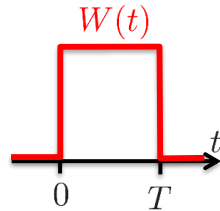


FIGURE 9.3 – Cas où la perturbation est appliquée de manière constante pendant une durée finie T .

On s'intéresse souvent au cas représenté Fig. 9.3 où le système est soumis à une *impulsion* de durée T , la perturbation étant maintenue constante pendant l'intervalle $[0, T]$. Pour $t \geq T$, le système évolue à nouveau sous l'action de l'hamiltonien $\hat{H}_0$, de sorte que les populations dans les différents états propres de $\hat{H}_0$ resteront constantes. La probabilité de trouver le système dans l'état final après l'impulsion pourra donc être évaluée directement à partir de la probabilité de transition

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(T) = \frac{\Omega_0^2}{4} y(\omega_{fi}, T) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} y(\omega_{fi}, T). \quad (9.28)$$

La fonction $y(\omega, T)$ apparaissant dans cette grandeur est représentée Fig. 9.4 en fonction de ω . Au facteur T^2 près il s'agit du carré de la fonction sinus cardinal, dont le premier zéro est obtenu lorsque son argument est égal à π , soit $\omega_{fi} = 2\pi/T$.

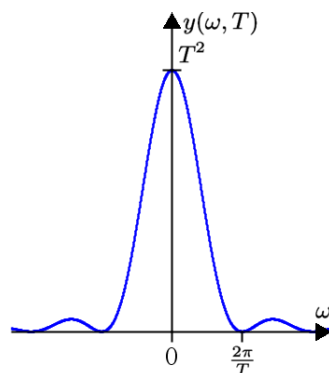


FIGURE 9.4 – Représentation de la fonction $y(\omega, T)$ en fonction de ω .

On peut tirer deux conséquences de l'éq. 9.28. D'une part, la probabilité de transition de l'état initial vers l'état final est significative lorsque ω_{fi} est suffisamment proche de zéro, soit $|\omega_{fi}| \lesssim \pi/T$.

Cela implique que la différence d'énergie $\Delta E = |E_f - E_i|$ soit de l'ordre de $\hbar/T$, ou encore

$$\Delta E \times T \sim \hbar. \quad (9.29)$$

Cette relation implique que l'énergie de l'état final soit égale à celle de l'état initial, à une tolérance $\hbar/T$ près qui est inversement proportionnelle à la durée de l'interaction.

D'autre part, pour que la probabilité de transition soit non nulle, il faut bien entendu que l'élément de matrice $W_{fi} = \langle f | \hat{W} | i \rangle$ soit lui-même non nul. Des arguments de symétrie permettront souvent d'identifier quels éléments de matrice de couplage peuvent être nuls ou non nuls.

9.5 Cas d'une perturbation sinusoïdale

Considérons maintenant le cas où la perturbation est une fonction sinusoïdale du temps, ce qui pourra correspondre par exemple à une expérience de résonance magnétique nucléaire, aux horloges atomiques discutées en 7.5, ou encore au problème de l'interaction laser-matière. On posera dans ce cas

$$W_{fi}(t) = \hbar\Omega_0 \cos \omega t = \frac{\hbar\Omega_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (9.30)$$

où la fréquence ω est supposée positive. On s'intéresse à nouveau à un créneau de durée finie T , et on cherche à déterminer la probabilité de transition après l'impulsion excitatrice, à l'instant T . D'après l'éq. 9.14, on peut alors écrire

$$\gamma_f^{(1)}(T) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^T e^{i\omega_{fi}t} W_{fi}(t) dt \quad (9.31)$$

$$= -\frac{i\Omega_0}{2} \left(\int_0^T e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} dt + \int_0^T e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} dt \right). \quad (9.32)$$

On obtient donc deux intégrales au lieu d'une seule dans le cas étudié plus haut d'une perturbation constante, la fréquence ω_{fi} étant ici décalée de $\pm\omega$. En remplaçant ω_{fi} par $\omega_{fi} \pm \omega$ dans l'éq. 9.20, on obtient alors

$$\gamma_f^{(1)}(T) = -\frac{i\Omega_0}{2} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)T} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)T} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right). \quad (9.33)$$

Cette expression fait apparaître deux termes, qui seront résonnants pour des valeurs différentes de la fréquence ω . En effet, le premier terme sera résonnant pour ω proche de $-\omega_{fi}$ tandis que le second terme sera résonnant pour ω proche de $+\omega_{fi}$, lorsque le dénominateur tend vers zéro.

Dans le cas où ω_{fi} est positif (ce qui correspond à $E_f > E_i$), seul le second terme de l'éq. 9.33 pourra être résonnant. Faisons l'hypothèse d'une excitation proche de la résonance, correspondant à la condition $|\omega_{fi} - \omega| \ll \omega_{fi}$. Dans ce cas, le dénominateur du premier terme sera beaucoup plus grand que celui du second terme, ce qui permet de négliger le premier terme devant le second. Tout se passe comme si on avait une onde tournante, en $e^{-i\omega t}$, à la place du terme en $\cos \omega t$. C'est ce qu'on appelle l'approximation de l'onde tournante (ou RWA pour *rotating wave approximation*), qui consiste à ne garder que celle des deux ondes tournantes qui tourne dans le bon sens, et est donc proche de la résonance. L'expression de $\gamma_f^{(1)}(T)$ est alors similaire à celle donnée par l'éq. 9.20, à condition de remplacer ω_{fi} par $\omega_{fi} - \omega$. En remplaçant de même ω_{fi} par $\omega_{fi} - \omega$ dans l'éq. 9.28, on

obtient alors

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(T) = \frac{\Omega_0^2}{4} y(\omega_{fi} - \omega, T). \quad (9.34)$$

A l'inverse, si ω_{fi} est négatif (ce qui correspond à $E_f < E_i$), seul le premier terme de l'éq. 9.33 pourra être résonnant, pour ω proche de $-\omega_{fi}$. En faisant l'hypothèse que $|\omega_{fi} + \omega|$ est très petit devant $|\omega_{fi}|$, on pourra à nouveau appliquer l'approximation RWA, en ne conservant cette fois que le premier terme de l'éq. 9.33. En remplaçant ω_{fi} par $\omega_{fi} + \omega$ dans l'éq. 9.28, on obtient alors

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(T) = \frac{\Omega_0^2}{4} y(\omega_{fi} + \omega, T). \quad (9.35)$$

La Fig. 9.5 représente ces deux possibilités, avec un état $|f\rangle$ situé au-dessus de l'état initial $|i\rangle$ et un état $|f'\rangle$ situé en-dessous.

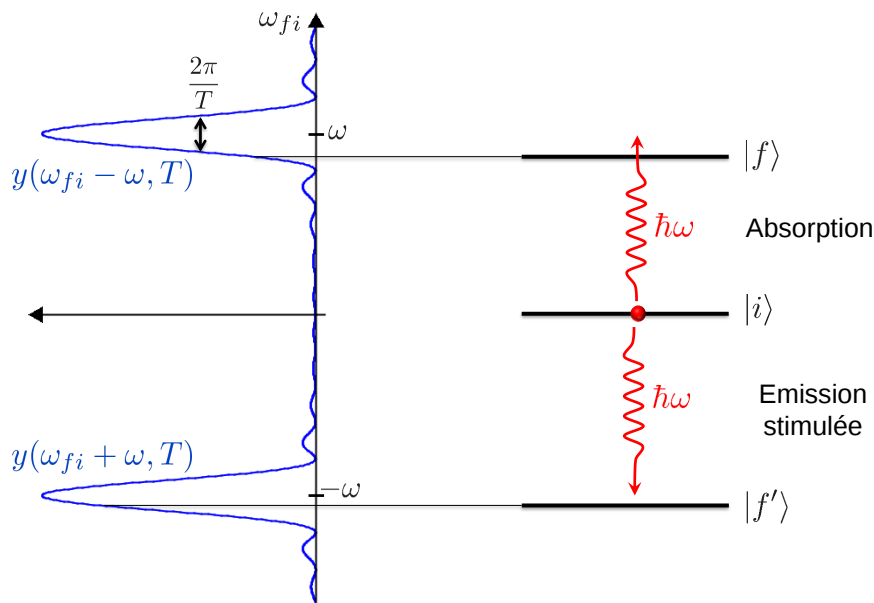


FIGURE 9.5 – Excitation résonnante pour un état final situé au-dessus ou en-dessous de l'état initial. Dans le cas d'un couplage avec un champ électromagnétique, les deux processus résonnants peuvent s'interpréter comme l'absorption ou l'émission stimulée d'un photon d'énergie $\hbar\omega$.

Grâce à la modulation sinusoïdale de l'élément de matrice de transition, il est maintenant possible d'effectuer une transition vers un état final d'énergie très différente de celle de l'état initial. C'est dorénavant $\omega_{fi} \pm \omega$ qui doit être proche de zéro (toujours à $1/T$ près). On peut interpréter ce résultat très simplement dans le cas où la perturbation $W(t)$ provient de l'interaction avec une onde électromagnétique de fréquence ω . En effet, le processus où le système passe de l'état initial, d'énergie E_i , vers un état final d'énergie E_f plus grande peut s'interpréter comme l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. A l'inverse, lors de la transition vers un niveau d'énergie inférieure, un photon sera émis par le système : c'est le processus d'émission stimulée. Si on fait un bilan d'énergie en prenant en compte l'énergie du photon, on observe en effet que

$$E_f \approx E_i \pm \hbar\omega. \quad (9.36)$$

Remarquons que, comme discuté en 9.4, l'énergie est conservée à $\hbar/T$ près, où T est la durée de

l'interaction.

9.6 Transition d'un état discret vers un continuum

Considérons maintenant la situation représentée Fig. 9.6 où la transition s'effectue non pas vers un état final spécifique mais vers un grand nombre d'états finals possibles, formant un continuum de niveaux d'énergie.

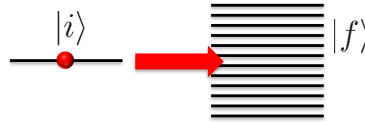


FIGURE 9.6 – Transition d'un état discret $|i\rangle$ vers un continuum d'états finals.

Afin de caractériser la manière dont sont distribués les niveaux d'énergie du continuum, nous avons besoin d'introduire au préalable une nouvelle grandeur appelée *densité d'états*.

9.6.1 Notion de densité d'états

La Fig. 9.7(a) représente un quasi-continuum de niveaux d'énergie. On introduit alors la grandeur $N(E)$, qui représente le nombre d'états d'énergie inférieure ou égale à E . Comme le montre la Fig. 9.7(b), cette grandeur augmente par sauts successifs d'une unité, à chaque fois que E atteint l'énergie d'un état du système. Toutefois, dans le cas où le nombre d'états est très grand, c'est en fait une version lissée de cette fonction, également représentée Fig. 9.7(b), qui va nous intéresser. C'est cette fonction, où l'on a gommé les discontinuités associées à chaque état individuel, que nous appellerons dorénavant $N(E)$.

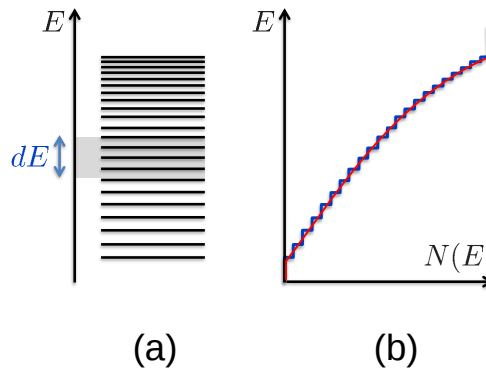


FIGURE 9.7 – (a) Quasi-continuum de niveaux d'énergie. (b) Représentation du nombre d'états $N(E)$ (axe horizontal) d'énergie inférieure ou égale à E (axe vertical).

Considérons le nombre d'états compris dans l'intervalle $[E, E + \delta E]$, égal à $N(E + \delta E) - N(E)$. Dans le cas où δE est petit devant l'échelle caractéristique de variation de $N(E)$, on s'attend à ce que ce nombre d'états soit directement proportionnel à δE . On introduit alors la *densité d'états* $\rho(E)$, définie par

$$N(E + \delta E) - N(E) = \rho(E)\delta E. \quad (9.37)$$

En faisant tendre δE vers zéro, on peut donc écrire

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE}. \quad (9.38)$$

A titre d'exemple, considérons le cas d'un oscillateur harmonique à une dimension, pour lequel les niveaux d'énergie s'écrivent $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_0$. Pour $E \geq \hbar\omega_0/2$, on peut donc écrire

$$N(E) = \left\lfloor \frac{E}{\hbar\omega_0} + \frac{1}{2} \right\rfloor. \quad (9.39)$$

Mais cette fonction n'est pas continue – et encore moins dérivable. Nous allons donc la remplacer par une version lissée, que l'on obtient simplement en supprimant la partie entière, soit

$$N(E) = \frac{E}{\hbar\omega_0} + \frac{1}{2}. \quad (9.40)$$

La densité d'états s'écrit alors (pour $E \geq \hbar\omega_0/2$)

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{1}{\hbar\omega_0}. \quad (9.41)$$

Cette densité d'états est constante, ce qui n'est pas surprenant pour des niveaux équidistants. Sa valeur est simplement égale à l'inverse de l'écart entre deux niveaux consécutifs.

9.6.2 Règle d'or de Fermi

On se place ici dans le cas d'une perturbation constante comme celle discutée en 9.4, et on s'intéresse à la probabilité $\mathcal{P}(t)$ que le système ait quitté l'état initial $|i\rangle$ à un instant t donné. Par définition, on peut écrire cette probabilité en sommant sur les états finals $|f\rangle$ les probabilités $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t)$ d'atteindre chacun des états du continuum. En utilisant l'éq. 9.24, on obtient donc

$$\mathcal{P}(t) = \sum_f \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \sum_f \frac{|W_{fi}(E_f)|^2}{\hbar^2} y\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t\right), \quad (9.42)$$

où l'on a supposé ici pour simplifier que l'élément de matrice $\langle f | \hat{W} | i \rangle = W_{fi}(E_f)$ ne dépendait que de l'énergie E_f des états $|f\rangle$ contribuant à la somme. Faisons maintenant quelques hypothèses supplémentaires :

- L'élément de matrice de $W_{fi}(E_f)$ varie lentement avec l'énergie E_f ,
- La densité d'état $\rho(E_f)$ varie lentement avec E_f ,
- Le temps t est choisi assez grand pour que la fonction $y(\omega, t)$ soit très étroite.

La troisième hypothèse est en fait directement liée aux deux premières, puisque la largeur caractéristique de la fonction $y(\omega, t)$ est de l'ordre de $2\pi/t$, ce qui nous donne une échelle caractéristique $2\pi\hbar/t$ en énergie. Les deux premières hypothèses peuvent donc s'exprimer en disant que $W_{fi}(E_f)$ et $\rho(E_f)$ peuvent être considérées comme constantes lorsque E_f varie à l'intérieur d'un intervalle de largeur $2\pi\hbar/t$. Les différents termes intervenant dans la somme sur f ne dépendant que de l'énergie,

commençons par remplacer la somme discrète par une intégrale sur l'énergie. On obtient ainsi

$$\mathcal{P}(t) = \int \frac{|W_{fi}(E_f)|^2}{\hbar^2} y\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t\right) \rho(E_f) dE_f, \quad (9.43)$$

où l'on a pris soin de faire apparaître la densité d'états pour compter exactement le même nombre de termes, $\rho(E_f)dE_f$, lorsqu'on remplace la somme discrète par une intégrale. D'après les hypothèses formulées plus haut, la fonction $|W_{fi}(E_f)|^2 \rho(E_f)$ peut être considérée comme constante dans l'intervalle de largeur $2\pi\hbar/t$ sur lequel la fonction $y((E_f - E_i)/\hbar, t)$ prend des valeurs non négligeables. On pourra donc sortir l'élément de matrice et la densité d'états de l'intégrale, et écrire

$$\mathcal{P}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \rho(E_f = E_i) \int y\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t\right) dE_f, \quad (9.44)$$

où W_{fi} est la valeur prise par l'élément de matrice pour $E_f \approx E_i$. L'intégrale ci-dessus peut être calculée aisément à l'aide du changement de variable $E_f = E_i + \hbar\omega$, ce qui donne

$$\int y\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t\right) dE_f = \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} y(\omega, t) d\omega = 2\pi\hbar t, \quad (9.45)$$

où l'on a utilisée l'éq. A.50 établie en annexe A.7. La probabilité de transition s'écrit alors

$$\mathcal{P}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \rho(E_f = E_i) t. \quad (9.46)$$

Elle est donc directement proportionnelle au temps t . On peut encore écrire $\mathcal{P}(t) = \Gamma t$ où

$$\Gamma = \frac{d\mathcal{P}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \rho(E_f = E_i) \quad (9.47)$$

est par définition le *taux de transition*. Le résultat que nous venons d'établir, à savoir que le taux de transition est donné par l'éq. 9.47, est connu sous le nom de *règle d'or de Fermi*.

Considérons maintenant la probabilité $\mathcal{P}_i(t) = 1 - \mathcal{P}(t)$ que le système soit toujours dans l'état initial à l'instant t . D'après ce que nous venons d'établir, on peut écrire

$$\mathcal{P}_i(t) = 1 - \Gamma t. \quad (9.48)$$

La probabilité $\mathcal{P}_i(t)$ décroît donc de manière linéaire, en conformité avec un taux de transition Γ indépendant du temps. Remarquons que ce résultat n'est pas valable pour t petit, auquel cas on s'attend à une évolution quadratique de $\mathcal{P}_i(t)$ – comme dans le cas étudié plus haut où il n'y a qu'un petit nombre de niveaux couplés à l'état $|i\rangle$. Ce n'est qu'aux temps ultérieurs, lorsque $2\pi\hbar/t$ est assez petit, que les hypothèses effectuées plus haut deviennent valides, donnant lieu à l'évolution linéaire décrite par l'éq. 9.48.

Mais l'éq. 9.48 n'est pas valide non plus lorsque Γt devient non négligeable devant 1, auquel cas la méthode des perturbations finit par ne plus être applicable. Au-delà du régime perturbatif, on pourra se convaincre en traitant l'exercice C.20 que la probabilité décroît de manière exponentielle,

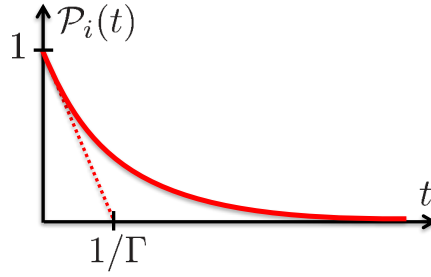


FIGURE 9.8 – Evolution de la probabilité $\mathcal{P}_i(t)$ pour un état discret couplé à un continuum.

comme représenté Fig. 9.8. On obtient alors

$$\mathcal{P}_i(t) = e^{-\Gamma t}, \quad (9.49)$$

où Γ est toujours donné par l'éq. 9.47. On retrouve bien le déclin linéaire dans la limite où $\Gamma t \ll 1$. On obtient donc une évolution irréversible, associée à une durée de vie de l'état initial de l'ordre de $1/\Gamma$.

9.6.3 Emission spontanée

Le résultat que nous venons d'établir permet de comprendre pour quelle raison un système quantique placé dans un état excité finira toujours par retomber dans l'état fondamental, contrairement à ce qu'une application un peu trop littérale de la notion d'état stationnaire aurait pu laisser croire. En effet, à moins de considérer l'état quantique de l'univers entier, un système quantique donné est toujours plongé dans un environnement auquel il est couplé d'une manière ou d'une autre. Même si ce couplage peut être réduit à l'extrême dans certaines expériences de physique quantique, il ne peut jamais être totalement éliminé. En conséquence, un état excité dit stationnaire ne l'est pas vraiment et le système finira toujours par retomber dans son état fondamental.

A titre d'exemple, considérons un atome placé dans le vide, très loin de tout autre système physique. Même ainsi, l'atome est couplé au champ électromagnétique qu'il faut traiter dans le cadre de la physique quantique. Pour un atome préparé dans un état excité $|e\rangle$, l'état initial du système complet devra s'écrire $|i\rangle = |e\rangle \otimes |0\rangle$, où $|0\rangle$ représente l'état *vide* du rayonnement électromagnétique. Cet état initial est couplé au continuum d'états $|f\rangle = |g\rangle \otimes |1_{\vec{\epsilon}, \vec{k}}\rangle$, où $|g\rangle$ est l'état fondamental de l'atome tandis que $|1_{\vec{\epsilon}, \vec{k}}\rangle$ représente l'état du rayonnement défini par un photon associé à un vecteur d'onde $\vec{k}$ et à une direction de polarisation $\vec{\epsilon}$. Pour des vecteurs d'onde tels que l'énergie du photon $\hbar kc$ est de l'ordre de la différence d'énergie $\hbar\omega_{eg}$ entre les états excité et fondamental, on pourra s'attendre à un couplage important entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. On est donc bien en présence d'un état discret couplé à un continuum. Dans le cas d'une transition dipolaire électrique, un calcul d'optique quantique (dont le détail sort du cadre de ce cours) permet de calculer le taux de transition suivant

$$\Gamma = \frac{\omega_{eg}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\langle e | \hat{z} | g \rangle|^2, \quad (9.50)$$

où $\hat{z}$ est l'opérateur position selon l'axe z de l'électron de notre atome. On peut montrer que ce

taux de transition, qui décrit le processus d'*émission spontanée*, est du même ordre de grandeur pour la plupart des transitions électroniques dans les atomes et les molécules. La durée de vie $1/\Gamma$ varie typiquement entre 1 et 10 ns.

En nous appuyant sur les résultats de ce chapitre, nous pouvons maintenant comprendre l'essentiel de la physique intervenant lors du phénomène de fluorescence, permettant à une molécule excitée optiquement d'émettre un rayonnement de plus grande longueur d'onde. Comme représenté Fig. 9.9, le processus fait d'abord intervenir l'absorption résonnante de lumière de fréquence ω_e , comme décrit en 9.5. À partir de ce premier état excité, une désexcitation dite *non radiative* – avec un taux de transition Γ_1 – amène la molécule dans un état excité de plus basse énergie. Il s'agit de l'évolution attendue pour un état discret couplé à un continuum, le continuum correspondant ici à l'ensemble des modes de vibration de la molécule. Une fois dans cet état, la molécule se désexcite par émission spontanée comme décrit plus haut, donnant lieu à l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. Il s'agit alors d'une désexcitation dite radiative, car elle est associée à l'émission de rayonnement. Enfin, un processus de désexcitation non radiatif similaire au premier permet à la molécule de retomber dans son état fondamental, où elle pourra absorber de nouveaux photons.

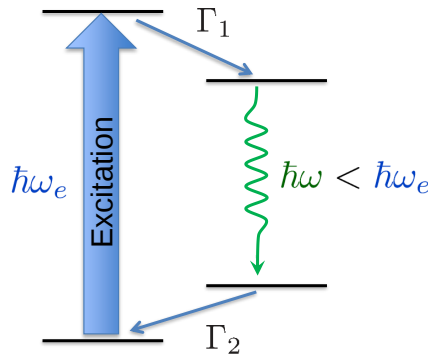


FIGURE 9.9 – Représentation schématique du processus de fluorescence.

Le processus de fluorescence a donné lieu à de nombreuses applications, par exemple dans l'éclairage où des molécules bien choisies excitées par des LED bleues fluorescent à plus basse énergie pour donner lieu à l'émission de lumière blanche. On pourra également citer les applications aux biosciences, avec l'essor des méthodes de microscopie de fluorescence excitée par laser, en régime linéaire ou multiphotonique.

Chapitre 10

La seconde révolution quantique

Outre leurs innombrables applications industrielles, les nouvelles technologies développées dans le cadre de la première révolution quantique (1.5) ont rendu possibles des avancées scientifiques majeures, notamment dans le domaine de la manipulation en laboratoire d'*objets quantiques individuels*. C'est ce domaine de recherche qui a été couronné par le prix Nobel de physique 2012, décerné à Serge Haroche et David Wineland. Les systèmes physiques étudiés par ces deux chercheurs et leurs équipes étaient très différents : des cavités supraconductrices permettant de piéger un ou plusieurs photons microondes en interaction avec des atomes de Rydberg⁽ⁱ⁾ individuels dans le premier cas [19] et des ions individuels piégés dans le second cas [20]. Mais nombre de concepts étaient communs et ont pu être ultérieurement généralisés à une grande variété de systèmes physiques, par exemple des atomes individuels piégés [21], des défauts individuels dans le diamant [22] ou encore des circuits quantiques supraconducteurs [23]. Ces nouvelles méthodes ont ainsi transformé en réalité expérimentale les fameuses expériences de pensée qui ont marqué l'émergence de la physique quantique.

qubit	Spin ½	Atome Ion	Etat de polarisation d'un photon
$ 1\rangle$	$ +\rangle_z$	$ e\rangle$	$ \uparrow\rangle$
$ 0\rangle$	$ -\rangle_z$	$ g\rangle$	$ \rightarrow\rangle$

FIGURE 10.1 – Quelques exemples de réalisation d'un bit quantique, ou qubit.

Pour mieux mettre en évidence le dénominateur commun entre des systèmes quantiques très divers, on parle – lorsqu'il s'agit de systèmes à deux niveaux – de bits quantiques (ou qubits). A l'instar d'un bit d'information qui peut prendre les deux valeurs 0 ou 1, un qubit est un système décrit par un espace de Hilbert de dimension 2 engendré par des états notés $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Comme l'illustre la Fig. 10.1, les réalisations physiques d'un qubit peuvent être très diverses. Il pourra s'agir d'un spin 1/2, des deux états de polarisation d'un photon unique, ou encore de deux niveaux spécifiques $|g\rangle$ et

⁽ⁱ⁾ *i.e.* des atomes placés dans des états de Rydberg circulaires, comme celui représenté Fig. 5.5(b).

$|e\rangle$ d'un atome ou d'un ion, que l'on peut isoler des autres niveaux grâce à une méthode résonnante comme la RMN ou la spectroscopie laser. Par exemple, dans le cas des expériences réalisées à l'aide d'atomes de Rydberg circulaires, les deux niveaux du qubit peuvent être les états $|n, n-1, n-1\rangle$ pour deux valeurs consécutives de l'entier n [19].

Ce que l'on appelle la seconde révolution quantique [24] concerne les recherches actuellement menées en vue de développer de nouvelles technologies exploitant les deux aspects les plus étranges de la physique quantique, à savoir le principe de superposition linéaire et l'intrication. Ces aspects ont fait l'objet de nombreuses expériences de pensée, dont les plus célèbres sont le chat de Schrödinger et le paradoxe EPR (voir PHY3X061). Mais, les progrès effectués dans la manipulation d'objets quantiques individuels permettent aujourd'hui de transformer certaines de ces expériences de pensée en réalité expérimentale.

Toutes les grandes puissances scientifiques mettent actuellement en œuvre d'ambitieux programmes de recherche visant à contribuer à cette seconde révolution quantique, avec notamment le *plan quantique* en France⁽ⁱⁱ⁾ et le *Quantum Technology Flagship* pour l'Union Européenne [25]. On distingue habituellement quatre piliers constituant ce nouveau domaine de recherche : les capteurs, les communications, les ordinateurs et les simulateurs quantiques.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons évoquer brièvement trois exemples de ces nouvelles technologies quantiques : les circuits quantiques supraconducteurs, les photons individuels, et les simulateurs quantiques.

10.1 Circuits quantiques supraconducteurs

La supraconductivité est l'un des phénomènes emblématiques de la physique quantique. Découverte par Kamerlingh Onnes en 1911 [26], elle se manifeste par une disparition totale de la résistivité dans certains matériaux – dits supraconducteurs – lorsque leur température est abaissée en dessous d'une température critique T_c . La théorie dite BCS [27] a permis de bien comprendre ce phénomène dans le cas des matériaux supraconducteurs conventionnels comme par exemple le plomb ($T_c \approx 7.2$ K) ou l'alliage niobium-titane ($T_c \approx 10$ K). En revanche, la compréhension de la supraconductivité dite non conventionnelle, donnant lieu à des températures critiques beaucoup plus élevées (par exemple $T_c \approx 135$ K dans certains cuprates) reste aujourd'hui encore l'objet d'intenses recherches. Les applications de la supraconductivité sont multiples. En particulier, la possibilité ainsi offerte de maintenir des courants persistants sans dissipation par effet Joule reste la seule technologie permettant d'engendrer les champs magnétiques intenses utilisés notamment en imagerie par résonance magnétique.

Les circuits supraconducteurs quantiques sont des dispositifs électroniques à base de matériaux supraconducteurs, que l'on peut considérer comme des objets quantiques individuels. Ainsi, un circuit LC supraconducteur peut être considéré comme un oscillateur harmonique quantique, à condition qu'il soit maintenu à une température T telle que $k_B T$ soit sensiblement inférieure au quantum $\hbar\omega_0$, où $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$. Pour un circuit associé à une fréquence $\omega_0/(2\pi)$ de l'ordre de 5 GHz, on obtient une température typique de $\hbar\omega_0/k_B \sim 240$ mK. Sachant qu'il existe des cryostats permettant d'abaisser la température du circuit à environ 10 mK, on peut en conclure que le

⁽ⁱⁱ⁾ <https://www.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/la-recherche-francaise-au-coeur-du-plan-quantique>

régime quantique est effectivement accessible à l'expérience. De plus, en remplaçant l'inductance du circuit LC par une jonction Josephson, on introduit une légère anharmonicité qui permet d'exciter sélectivement les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ de l'oscillateur. On obtient ainsi un système à deux niveaux, c'est-à-dire un qubit. Des concepts physiques initialement démontrés à l'aide de cavités micro-ondes et d'atomes de Rydberg [19] peuvent ainsi être implémentés dans un système constitué respectivement de circuits LC et de qubits supraconducteurs [23]. Les circuits quantiques supraconducteurs font actuellement l'objet de nombreux travaux scientifiques, notamment à l'Ecole polytechnique dans l'équipe de Landry Bretheau et Jean-Damien Pillet [28].

10.2 Photons individuels

Après un long débat entre les tenants de la théorie corpusculaire, comme Newton, et ceux de la théorie ondulatoire, comme Young ou Fresnel, on sait aujourd'hui que la lumière est elle aussi soumise à la dualité onde-corpuscule. Le photon présente ainsi une nature à la fois corpusculaire et ondulatoire. Il est toutefois important de souligner que, si un phénomène comme l'effet photo-électrique est souvent évoqué pour illustrer la notion de photon, il ne constitue pas une preuve directe de la nature corpusculaire de la lumière [29, 30]. On obtiendrait en effet le même résultat physique si la lumière était de nature purement ondulatoire, dans le cadre d'une théorie dite semi-classique où seule la matière est traitée de manière quantique. Ainsi, l'absorption de lumière par un système à deux niveaux $\{|g\rangle, |e\rangle\}$ peut s'interpréter en termes de photons en remarquant que l'absorption se produit de manière efficace lorsque l'énergie $\hbar\omega$ des photons est voisine de la différence d'énergie $\hbar\omega_{eg}$ entre les deux niveaux. Mais, à l'aide de la méthode des perturbations dépendant du temps (9.5), nous avons obtenu exactement le même résultat en traitant la lumière de façon classique. Ce n'est qu'avec l'apparition des premières sources de photons uniques, dans les années 1970-1980, que la nature corpusculaire du photon a réellement été établie de manière irréfutable. Les premières sources de ce type étaient ce que l'on appelle des sources de photons uniques *annoncés*. De telles sources exploitent en fait des paires de photons, obtenus soit par cascade radiative [31] soit par des effets d'optique non-linéaire comme l'émission paramétrique [32]. La détection – imprévisible – de l'un des deux photons de la paire permet de savoir que l'on dispose avec certitude d'un photon unique associé au second mode de la paire de photons. Parmi les applications de ces premières sources, on peut notamment citer les travaux d'Alain Aspect et Philippe Grangier à l'Institut d'Optique avec le test expérimental des inégalités de Bell [33] ou encore l'observation dans un même montage expérimental de la nature à la fois corpusculaire et ondulatoire de la lumière [34].

On dispose aujourd'hui de sources de photons uniques *à la demande*, qui permettent d'obtenir de manière déterministe un et un seul photon au moment requis. Ces sources reposent sur un objet quantique individuel, comme par exemple une boîte quantique, que l'on excite à l'instant souhaité et dont la désexcitation produit un photon unique. La Fig. 10.2(a) représente un exemple d'une telle source, développée par l'équipe de Pascale Senellart au Centre de Nanosciences et Nanotechnologies [35]. On peut vérifier la qualité de la source en séparant le faisceau en deux puis en mesurant le taux de coïncidences observé lorsque le système est excité par un train d'impulsions périodiques, ici séparées d'une période $T = 12.2$ ns. Les pics observés montrent la probabilité importante de détecter un photon sur l'un des deux détecteurs un nombre entier de périodes T après avoir détecté

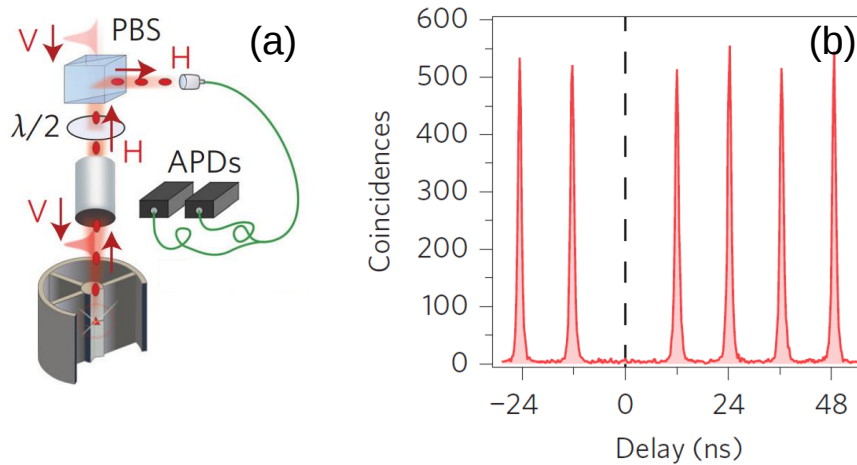


FIGURE 10.2 – (a) Boîte quantique excitée par une impulsion laser, placée dans une micro-cavité optique permettant une collection efficace de l'émission spontanée. Le faisceau émis, focalisé dans une fibre optique, est ici séparé en deux parties envoyées sur des photodétecteurs à avalanche (APD). (b) Mesure des coïncidences entre les deux photodétecteurs en fonction du retard entre événements de détection. Extrait de Somaschi et al. [35].

un photon sur l'autre détecteur. L'absence de coïncidences pour un retard nul montre que cette source émet bien ses photons un par un, puisqu'il est effectivement impossible de détecter simultanément un photon sur chacun des deux détecteurs. A l'aide d'un interféromètre approprié, cette source permet également de produire des paires de photons indiscernables, ce qui a été vérifié à l'aide de l'effet Hong-Ou-Mandel étudié en PC8 [35].

10.3 Simulateurs quantiques

L'une des premières références à un ordinateur quantique remonte à une conférence du physicien Richard Feynman en 1982, lors de laquelle ce dernier remarquait que l'effort numérique requis pour

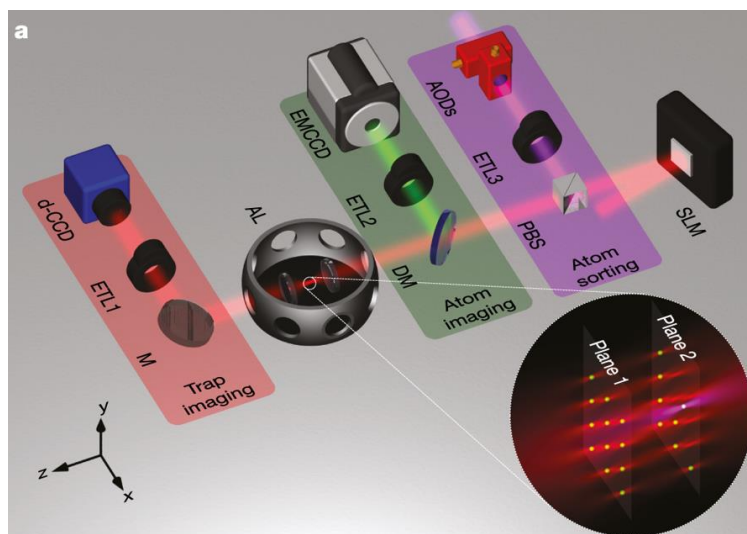


FIGURE 10.3 – Dispositif expérimental permettant de contrôler la disposition tridimensionnelle d'atomes individuels dans un piège optique holographique. Extrait de [21].

simuler un problème de physique quantique augmentait de manière exponentielle avec la taille du système (de même que la taille de l'espace de Hilbert). Il en concluait que la bonne façon de simuler un système physique était d'utiliser un simulateur lui-même quantique, pouvant ainsi bénéficier lui aussi d'une augmentation exponentielle de sa puissance de calcul en fonction de sa taille [36]. Ce concept d'ordinateur quantique spécialisé est ce que l'on appelle aujourd'hui un simulateur quantique, dont l'objectif est de simuler un problème physique spécifique. A l'instar d'un simulateur numérique classique, un tel simulateur pourrait permettre de faire varier de manière contrôlée les paramètres du problème, ce qui permettrait notamment de comprendre les mécanismes physiques impliqués et de faire des prédictions théoriques dans des situations hors de portée des ordinateurs classiques.

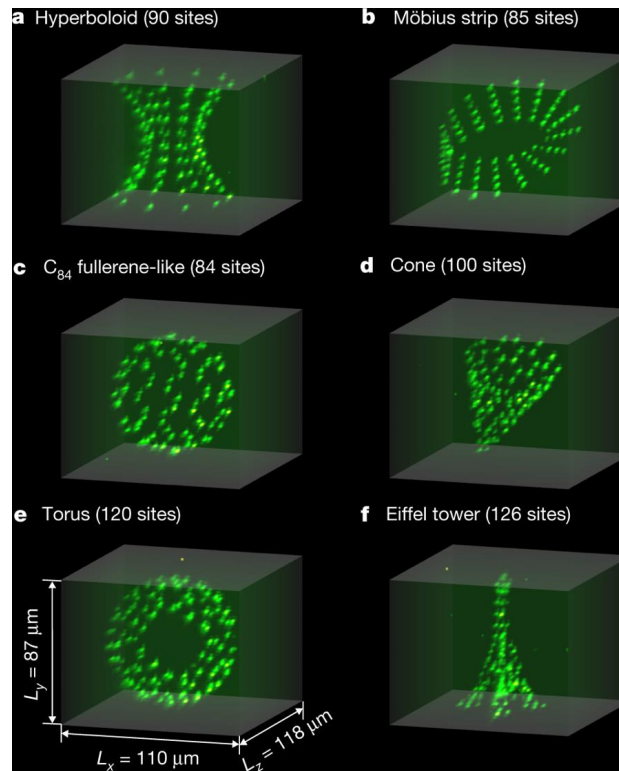


FIGURE 10.4 – Quelques structures tridimensionnelles obtenues à l'aide du montage de la Fig. 10.3. Chaque point lumineux correspond à exactement un atome, ceux-ci étant disposés selon un hyperboloïde (a), un ruban de Möbius (b), un fullerène comportant 84 atomes (c), un cône (d), un tore (e), ou une Tour Eiffel (f). Extrait de [21].

Il existe de nombreux systèmes physiques susceptibles d'implémenter un simulateur quantique. Nous allons ici discuter l'une de ces approches, développée par l'équipe d'Antoine Browaeys à l'Institut d'Optique (IOGS) et reposant sur la manipulation d'atomes de Rydberg dans des pièges optiques. La Fig. 10.3 représente le montage expérimental correspondant, comportant un faisceau laser diffracté par un réseau de phase programmable à l'aide d'un modulateur spatial de lumière (SLM). Cette méthode holographique permet de disposer d'un ensemble de pinces optiques indépendantes constituant une centaine de pièges dont les positions sont programmables en 3D. Un second faisceau laser, dont le point de focalisation est contrôlé à l'aide d'un déflecteur acousto-optique (AOD), permet de déplacer les atomes un par un afin de s'assurer qu'il y a exactement un atome dans chaque piège. Les autres éléments du montage permettent de visualiser les pièges ainsi que

les atomes, dont la fluorescence est détectée à l'aide d'une caméra EMCCD. La Fig. 10.4 représente quelques exemples de structures tridimensionnelles ainsi réalisées. On observe en particulier une structure de fullerène à 84 atomes (c), similaire à la structure du Carbone 60. On voit ainsi comment cette méthode permet de construire un modèle de molécule chimique. Un autre faisceau laser permet enfin de contrôler le couplage entre les différents atomes, ce qui constitue l'un des paramètres ajustables faisant l'intérêt d'un tel simulateur quantique.

En résumé, le domaine des simulateurs quantiques est actuellement en plein essor et pourrait donner lieu à moyen terme à des dispositifs fonctionnels. Ceux-ci devraient permettre de faire des progrès majeurs dans la compréhension de problèmes physiques particulièrement ardu, comme par exemple la chimie quantique dans de grosses molécules ou la supraconductivité non conventionnelle. De tels simulateurs seraient également extrêmement intéressants pour assister l'ingénierie quantique de nouveaux matériaux.

Annexe A

Rappels mathématiques

Cette annexe regroupe quelques rappels mathématiques. Il n'est pas utile de refaire les calculs d'intégrales, qui sont donnés ici uniquement à titre de référence.

A.1 Fonction d'opérateur

Etant donné une fonction d'un nombre complexe $a \mapsto f(a)$, on peut définir la fonction $f(\hat{A})$ de l'opérateur $\hat{A}$ de deux manières différentes (mais équivalentes). La première méthode consiste à utiliser le développement en série entière de la fonction $f(a)$, donné par

$$f(a) = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{f^{(p)}}{p!} a^p. \quad (\text{A.1})$$

On pourra alors écrire

$$f(\hat{A}) = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{f^{(p)}}{p!} \hat{A}^p. \quad (\text{A.2})$$

Une autre méthode consiste à se placer dans la base propre $\{|n\rangle\}$ de l'opérateur $\hat{A}$. On a alors $\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle$. Dans cette base, on peut simplement écrire

$$f(\hat{A})|n\rangle = f(a_n)|n\rangle \quad (\text{A.3})$$

ce qui permet de définir la fonction d'opérateur $f(\hat{A})$ selon la relation

$$f(\hat{A}) = \sum_n f(a_n) |n\rangle \langle n| \quad (\text{A.4})$$

ou encore, sous forme matricielle dans la base $\{|n\rangle\}$, selon l'expression

$$f(\hat{A}) = \begin{pmatrix} f(a_0) & 0 & 0 & \\ 0 & f(a_1) & 0 & \vdots \\ 0 & 0 & f(a_2) & \\ \dots & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

A.2 Exponentielle d'opérateur

D'après ce qui précède, on peut définir l'exponentielle de l'opérateur $\hat{A}$ comme

$$e^{\hat{A}} = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{\hat{A}^p}{p!} \quad (\text{A.6})$$

ou encore comme

$$e^{\hat{A}} = \sum_n e^{a_n} |n\rangle \langle n| \quad (\text{A.7})$$

en utilisant la base propre $\{|n\rangle\}$ de l'opérateur $\hat{A}$. S'il n'est pas vrai de manière générale que l'exponentielle d'une somme d'opérateurs est égale au produit des exponentielles, ce dernier résultat devient correct dès lors que les opérateurs considérés commutent.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Rightarrow e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}}. \quad (\text{A.8})$$

En effet, si les opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ commutent, on peut d'après 1.4.1 se placer dans une base propre commune $\{|m, n, p\rangle\}$, avec

$$\hat{A}|m, n, p\rangle = a_m |m, n, p\rangle \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{B}|m, n, p\rangle = b_n |m, n, p\rangle \quad (\text{A.10})$$

On a alors

$$e^{\hat{A}+\hat{B}}|m, n, p\rangle = e^{a_m+b_n}|m, n, p\rangle \quad (\text{A.11})$$

$$= e^{a_m} e^{b_n} |m, n, p\rangle \quad (\text{A.12})$$

$$= e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} |m, n, p\rangle \quad (\text{A.13})$$

ce qui démontre l'éq. A.8. On peut aisément étendre ce résultat au cas d'une somme de plusieurs opérateurs commutant deux à deux.

$$[\hat{A}_k, \hat{A}_{k'}] = 0 \quad \forall k, k' \Rightarrow \exp\left(\sum_k \hat{A}_k\right) = \prod_k \exp\left(\hat{A}_k\right) \quad (\text{A.14})$$

A.3 Equation différentielle linéaire du 1^{er} ordre à coefficients constants

Il est bien connu que l'équation différentielle linéaire du premier ordre

$$\frac{df}{du} = cf(u), \quad (\text{A.15})$$

où c est une constante, associée à la condition initiale $f(u_0) = f_0$, admet la solution unique

$$f(u) = f(u_0) \exp(c(u - u_0)). \quad (\text{A.16})$$

Ce résultat reste vrai pour un opérateur $A(u)$ obéissant à l'équation différentielle linéaire

$$\frac{d\hat{A}(u)}{du} = \hat{C}\hat{A} \quad (\text{A.17})$$

où $\hat{C}$ est un opérateur linéaire indépendant de u . La solution s'écrit à l'aide d'une exponentielle d'opérateur

$$\hat{A}(u) = \hat{A}(u_0) \exp\left((u - u_0)\hat{C}\right), \quad (\text{A.18})$$

comme montré par exemple en B.2.

A.4 Intégrales de fonctions exponentielles

L'intégrale du produit d'un monôme d'ordre n par une exponentielle décroissante $e^{-\lambda x}$ (ou λ est un nombre réel positif) a pour valeur

$$I_n(\lambda) = \int_0^{+\infty} x^n e^{-\lambda x} dx = \frac{n!}{\lambda^{n+1}}. \quad (\text{A.19})$$

On vérifie aisément cette expression pour $n = 0$:

$$I_0(\lambda) = \int_0^{+\infty} e^{-\lambda x} dx = \frac{-1}{\lambda} \left[e^{-\lambda x} \right]_0^{+\infty} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{A.20})$$

Par ailleurs, en dérivant par rapport à λ , on obtient

$$\frac{dI_n}{d\lambda} = \int_0^{+\infty} x^n (-x) e^{-\lambda x} dx = -I_{n+1}(\lambda) \quad (\text{A.21})$$

ce qui nous permet de vérifier par récurrence la validité de l'éq. A.19.

A.5 Intégrales de fonctions gaussiennes

On donne la fonction gaussienne

$$g_\sigma(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{A.22})$$

où σ est un nombre réel positif. En dérivant par rapport à x , on obtient

$$\frac{dg_\sigma}{dx} = \frac{-2x}{2\sigma^2} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = -\frac{x}{\sigma^2} g_\sigma(x) \quad (\text{A.23})$$

ce qui nous donne l'équation différentielle génératrice des fonctions gaussiennes

$$xg_\sigma(x) + \sigma^2 \frac{dg_\sigma}{dx} = 0. \quad (\text{A.24})$$

Remarquons que l'intégrale de la fonction $g_\sigma(x)$ est égale à l'unité. En effet

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{\iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} dx dy} \quad (\text{A.25})$$

$$= \sqrt{2\pi \int_0^{+\infty} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} r dr} \quad (\text{A.26})$$

$$= \sqrt{2\pi \left[-\sigma^2 e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} \right]_0^{+\infty}} = \sigma\sqrt{2\pi} \quad (\text{A.27})$$

$$(\text{A.28})$$

soit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g_\sigma(x) dx = 1. \quad (\text{A.29})$$

On se propose d'évaluer les intégrales de la forme

$$I_n = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} g_\sigma(x) dx. \quad (\text{A.30})$$

D'après l'éq. A.29, on sait déjà que $I_0 = 1$. Pour évaluer I_n pour $n > 0$, effectuons une intégration par parties

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n-1} (x g_\sigma(x)) dx \quad (\text{A.31})$$

$$= -\sigma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n-1} \frac{dg_\sigma}{dx} dx \quad (\text{A.32})$$

$$= -\sigma^2 \left([x^{2n-1} g_\sigma(x)]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} (2n-1) x^{2n-2} g_\sigma(x) dx \right) \quad (\text{A.33})$$

$$= (2n-1)\sigma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2(n-1)} g_\sigma(x) dx \quad (\text{A.34})$$

ce qui nous donne la relation de récurrence

$$I_n = (2n-1)\sigma^2 I_{n-1} \quad (\text{A.35})$$

soit

$$I_n = (2n-1) \times (2n-3) \cdots \times 3 \times 1 \times \sigma^{2n} I_0 \quad (\text{A.36})$$

ou encore

$$I_n = \frac{(2n-1)!}{2^{n-1}(n-1)!} \sigma^{2n}. \quad (\text{A.37})$$

Les premiers termes s'écrivent donc

$$I_0 = 1 \quad I_1 = \sigma^2 \quad I_2 = 3\sigma^4 \quad (\text{A.38})$$

Si on interprète la fonction $g_\sigma(x)$ comme une densité de probabilité (ce qui est possible en vertu de l'éq. A.29 qui nous dit que son intégrale est bien égale à 1), la relation $I_1 = \sigma^2$ peut s'écrire sous la

forme

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 g_\sigma(x) dx = \sigma^2. \quad (\text{A.39})$$

En d'autres termes, σ^2 est la variance associée à notre distribution gaussienne et σ est l'écart quadratique moyen.

A.6 Intégrales de fonctions lorentziennes

L'intégrale d'une lorentzienne élevée à la puissance n s'écrit

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(x^2 + a^2)^n} dx = \frac{(2n-2)!}{2^{2n-2}(n-1)!^2} \frac{\pi}{a^{2n-1}} \quad (\text{A.40})$$

soit

$$I_1 = \frac{\pi}{a} \quad I_2 = \frac{\pi}{2a^3} \quad I_3 = \frac{3\pi}{8a^5} \quad I_4 = \frac{5\pi}{16a^7}. \quad (\text{A.41})$$

Pour prouver ce résultat, commençons par établir une relation de récurrence entre I_n et I_{n+1} en dérivant l'intégrale par rapport à a . On obtient

$$\frac{dI_n}{da} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-2na}{(x^2 + a^2)^{n+1}} dx = -2naI_{n+1} \quad (\text{A.42})$$

ou encore

$$I_{n+1} = -\frac{1}{2na} \frac{dI_n}{da} = \frac{2n-1}{2na^2} I_n \quad (\text{A.43})$$

où nous avons utilisé la forme en $1/a^{2n-1}$ proposée pour I_n . Il est aisé de vérifier que cette relation de récurrence est bien vérifiée grâce au préfacteur apparaissant dans le membre de droite de l'éq. A.40.

Il nous reste à établir le résultat pour $n = 1$, ce qui est immédiat :

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x^2 + a^2} dx = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{u^2 + 1} du = \frac{1}{a} [\text{atan } u]_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\pi}{a}. \quad (\text{A.44})$$

A.7 Intégrale de la fonction sinus cardinal

La transformée de Fourier inverse de la fonction créneau $f(t)$, valant 1 dans l'intervalle $[-T/2, T/2]$ et 0 partout ailleurs, s'écrit

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-T/2}^{T/2} e^{i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{e^{i\omega t}}{i\omega} \right]_{-T/2}^{T/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin \omega T/2}{\omega/2}. \quad (\text{A.45})$$

Rappelons que la transformée de Fourier s'écrit alors

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (\text{A.46})$$

Ces deux expressions permettent d'écrire l'intégrale de la fonction sinus cardinal,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \text{sinc} \frac{\omega T}{2} d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \omega T/2}{\omega T/2} d\omega = \frac{\sqrt{2\pi}}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega = \frac{\sqrt{2\pi}}{T} \sqrt{2\pi} f(t=0) = \frac{2\pi}{T}. \quad (\text{A.47})$$

Par ailleurs, la fonction $y(\omega, T)$ définie par l'éq. 9.25 peut encore s'écrire

$$y(\omega, T) = \frac{\sin^2 \omega T/2}{(\omega/2)^2} = 2\pi f(\omega)^2. \quad (\text{A.48})$$

Le théorème de Parseval-Plancherel nous permet alors d'écrire

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(\omega, T) d\omega = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} |f(\omega)|^2 d\omega = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt = 2\pi \int_{-T/2}^{+T/2} dt, \quad (\text{A.49})$$

soit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(\omega, T) d\omega = 2\pi T. \quad (\text{A.50})$$

Annexe B

Quelques démonstrations techniques

Cette annexe établit un certain nombre de résultats qui ont été admis dans le corps du document. Les démonstrations correspondantes, parfois un peu techniques, constituent de bons exercices permettant d'acquérir une maîtrise plus approfondie du formalisme.

B.1 Unitarité de l'opérateur d'évolution

Pour montrer que l'opérateur d'évolution est unitaire, commençons par calculer la dérivée du produit $\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0)$. On obtient

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) \right) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} + \frac{\partial \hat{U}^\dagger(t, t_0)}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \quad (\text{B.1})$$

$$= \hat{U}^\dagger(t, t_0) \frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) + \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) = 0, \quad (\text{B.2})$$

où l'on a utilisé l'éq. 2.13 (et sa conjuguée hermitienne). Le produit $\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0)$ est donc indépendant du temps. Comme il est évidemment égal à l'identité pour $t = t_0$, on en déduit $\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \hat{I}$, ce qui nous donne l'une des deux conditions exprimées par l'éq. 2.14. En multipliant à droite par $\hat{U}(t_0, t)$, on obtient $\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0)\hat{U}(t_0, t) = \hat{U}(t_0, t)$. Enfin, en utilisant les éq. 2.6 et 2.10, on en déduit

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t) = \hat{U}(t, t_0)^{-1} \quad (\text{B.3})$$

ce qui – après multiplication à droite par $\hat{U}(t, t_0)$ – nous permet de retrouver l'éq. 2.14, à savoir

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{I}. \quad (\text{B.4})$$

B.2 Développement en série entière de l'opérateur d'évolution

Partons de l'éq. 2.20, rappelée ci-dessous

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left(-i \frac{\hat{H}}{\hbar} (t - t_0) \right), \quad (\text{B.5})$$

valable pour un Hamiltonien $\hat{H}$ indépendant du temps. On peut effectuer un développement en série entière de l'exponentielle. On obtient ainsi

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^p (t - t_0)^p \hat{H}^p. \quad (\text{B.6})$$

En dérivant par rapport au temps t , on obtient

$$\frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{1}{p!} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^p p (t - t_0)^{p-1} \hat{H}^p \quad (\text{B.7})$$

soit

$$\frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \frac{-i\hat{H}}{\hbar} \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{1}{(p-1)!} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^{p-1} (t - t_0)^{p-1} \hat{H}^{p-1}. \quad (\text{B.8})$$

En remplaçant $(p-1)$ par p dans la somme, on reconnaît la série donnée par l'éq. B.6, ce qui nous donne

$$\frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t, t_0). \quad (\text{B.9})$$

On retrouve ainsi l'éq. 2.12, ce qui nous permet d'affirmer que l'expression de $\hat{U}(t, t_0)$ donnée par l'éq. B.5 est bien l'unique solution de cette équation différentielle du premier ordre.

B.3 Unitarité de l'opérateur représentant l'effet d'une isométrie

Considérons une isométrie $\mathcal{R}$ quelconque comme par exemple une rotation, une symétrie ou une translation. L'opérateur $\hat{R}$ représentant cette isométrie dans l'espace de Hilbert est alors un opérateur unitaire. Pour montrer ce résultat, remarquons que pour deux états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ arbitraires, le produit scalaire hermitien $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$ doit être inchangé après application de l'isométrie. On sait que sous l'effet de cette transformation l'état $|\psi_1\rangle$ devient $\hat{R}|\psi_1\rangle$ tandis que l'état $|\psi_2\rangle$ devient $\hat{R}|\psi_2\rangle$. Le bra $\langle\psi_1|$ devenant $\langle\psi_1|\hat{R}^\dagger$, on a alors l'égalité

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\hat{R}^\dagger\hat{R}|\psi_2\rangle. \quad (\text{B.10})$$

Remarquons que dans le cas de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, l'égalité ci-dessus correspond au simple changement de variable $\vec{r} \mapsto \mathcal{R}\vec{r}$ dans l'intégrale triple apparaissant dans le membre de droite de l'égalité. La relation étant valable quels que soient les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, on en déduit

$$\hat{R}^\dagger\hat{R} = \hat{I}. \quad (\text{B.11})$$

Pour conclure la démonstration, utilisons le fait que l'opérateur $\hat{R}$ est nécessairement inversible, son inverse $\hat{R}^{-1}$ correspondant simplement à la représentation dans l'espace de Hilbert de l'isométrie $\mathcal{R}^{-1}$. En multipliant l'éq. B.11 à droite par $\hat{R}^{-1}$, on obtient $\hat{R}^\dagger\hat{R}\hat{R}^{-1} = \hat{R}^{-1}$, soit $\hat{R}^\dagger = \hat{R}^{-1}$. Après multiplication à gauche par $\hat{R}$, on en déduit $\hat{R}\hat{R}^\dagger = \hat{I}$. On a donc bien

$$\hat{R}\hat{R}^\dagger = \hat{R}^\dagger\hat{R} = \hat{I}, \quad (\text{B.12})$$

ce qui signifie que l'opérateur $\hat{R}$ est effectivement un opérateur unitaire.

B.4 Vitesse d'un électron dans un cristal

Considérons un cristal unidimensionnel décrit par des bandes d'énergie $E_n(k_x)$. La vitesse moyenne d'une particule placée dans l'état de Bloch $\psi_{n,k_x}(x) = e^{ik_x x} u_n(x)$ s'écrit alors

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n}{dk_x}. \quad (\text{B.13})$$

Pour établir ce résultat, nous aurons besoin d'évaluer à diverses reprises l'intégrale du produit d'une fonction a -périodique, notée $\xi(x)$, par une fonction notée $f(x)$. Lorsque cette dernière fonction est lentement variable à l'échelle de la période a , une valeur approximative de l'intégrale peut être obtenue en remplaçant la fonction périodique par sa valeur moyenne, soit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \xi(x) dx \approx \left(\frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} \xi(x) dx \right) \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx. \quad (\text{B.14})$$

En effet,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \xi(x) dx = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int_{-a/2+na}^{a/2+na} f(x) \xi(x) dx \quad (\text{B.15})$$

$$\approx \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(na) \int_{-a/2+na}^{a/2+na} \xi(x) dx, \quad (\text{B.16})$$

où nous avons remplacé $f(x)$ par $f(na)$ en négligeant, conformément à l'hypothèse, la variation de $f(x)$ à l'intérieur de l'intervalle $[-a/2+na, a/2+na]$. L'intégrale alors obtenue est simplement égale à l'intégrale de $\xi(x)$ sur une période, grandeur indépendante de n que l'on peut donc sortir de la somme sur n . La somme sur n restante est quant à elle une valeur approchée de l'intégrale de $f(x)$ divisée par a , toujours grâce au fait que $f(x)$ varie lentement à l'échelle de a . On retrouve donc bien l'éq. B.14.

La fonction propre $\psi_{n,k_x}(x)$ n'étant pas normalisable, considérons là comme la limite du paquet d'ondes gaussien

$$\psi(x) = \sqrt{a} g(x) e^{ik_x x} u_{n,k_x}(x), \quad (\text{B.17})$$

où $g(x)$ est une enveloppe gaussienne lentement variable définie par

$$g(x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/4} \exp(-x^2/4\sigma^2), \quad (\text{B.18})$$

où σ est un nombre réel très supérieur à la période a du cristal. Pour normaliser la fonction $\psi(x)$, évaluons la grandeur

$$\langle \psi | \psi \rangle = a \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)^2 |u_{n,k_x}(x)|^2 dx \approx \int_{-a/2}^{a/2} |u_{n,k_x}(x)|^2 dx \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)^2 dx, \quad (\text{B.19})$$

où nous avons appliqué l'éq. B.14 avec $f(x) = g(x)^2$ et $\xi(x) = |u_{n,k_x}(x)|^2$. La gaussienne étant

normée, on en déduit que

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} |u_{n,k_x}(x)|^2 dx. \quad (\text{B.20})$$

Le ket $|\psi\rangle$ sera donc bien normé à condition de supposer que la fonction périodique $u_{n,k_x}(x)$ est normée sur une période. Dans toute la suite, nous allons considérer l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_a$ constitué des fonctions a -périodiques muni du produit scalaire hermitien

$$\langle u | v \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} u^*(x) v(x) dx. \quad (\text{B.21})$$

D'après 2.5, nous savons que $|u_{n,k_x}\rangle$ est fonction propre de l'hamiltonien $\hat{H}_{k_x}$, agissant dans $\mathcal{E}_a$ et défini par

$$\hat{H}_{k_x} = \frac{(\hat{p}_x + \hbar k_x)^2}{2m} + V(x), \quad (\text{B.22})$$

selon la relation

$$\hat{H}_{k_x} |u_{n,k_x}\rangle = E_n(k_x) |u_{n,k_x}\rangle. \quad (\text{B.23})$$

Le système étant placé dans l'état $|\psi\rangle$, calculons maintenant la vitesse moyenne, définie par

$$\langle \psi | \hat{v}_x | \psi \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{p}_x | \psi \rangle}{m} = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} dx. \quad (\text{B.24})$$

En remarquant que $dg/dx = -xg(x)/(2\sigma^2)$, on obtient

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{x}{2\sigma^2} \psi(x) + ik_x \psi(x) + \sqrt{a} g(x) e^{ik_x x} \frac{du_{n,k_x}}{dx}, \quad (\text{B.25})$$

soit

$$\psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = i\hbar \frac{x}{2\sigma^2} |\psi(x)|^2 + \hbar k_x |\psi(x)|^2 + ag(x)^2 u_{n,k_x}^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{du_{n,k_x}}{dx} \quad (\text{B.26})$$

et finalement

$$\langle v_x \rangle = i\hbar \frac{\langle x \rangle}{2m\sigma^2} + \frac{\hbar k_x}{m} + \frac{a}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)^2 u_{n,k_x}^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{du_{n,k_x}}{dx} dx. \quad (\text{B.27})$$

Le premier terme est imaginaire pur tandis que les deux suivants sont clairement réels. Le résultat final devant être réel, le premier terme est donc nécessairement nul (ce qu'on peut vérifier en appliquant l'éq. B.14 avec $f(x) = xg(x)^2$ et $\xi(x) = |u_{n,k_x}(x)|^2$, et en remarquant que la gaussienne est centrée). Par ailleurs, en utilisant à nouveau l'éq. B.14 avec $f(x) = g(x)^2$ et $\xi(x) = u_{n,k_x}^*(x) du_{n,k_x}/dx$, on obtient finalement

$$\langle \psi | \hat{v}_x | \psi \rangle = \frac{\hbar k_x}{m} + \frac{1}{m} \int_{-a/2}^{+a/2} u_{n,k_x}^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{du_{n,k_x}}{dx} dx \quad (\text{B.28})$$

soit

$$\langle v_x \rangle = \frac{\langle u_{n,k_x} | (\hbar k_x + \hat{p}_x) | u_{n,k_x} \rangle}{m}. \quad (\text{B.29})$$

Pour conclure la démonstration, remarquons que $E_n(k_x) = \langle u_{n,k_x} | \hat{H}_{k_x} | u_{n,k_x} \rangle$ et calculons

$$\frac{dE_n(k_x)}{dk_x} = \langle u_{n,k_x} | \frac{d\hat{H}_{k_x}}{dk_x} | u_{n,k_x} \rangle + \frac{d\langle u_{n,k_x} |}{dk_x} \hat{H}_{k_x} | u_{n,k_x} \rangle + \langle u_{n,k_x} | \hat{H}_{k_x} \frac{d|u_{n,k_x}\rangle}{dk_x}. \quad (\text{B.30})$$

Sachant que $\hat{H}_{k_x} |u_{n,k_x}\rangle = E_n(k_x) |u_{n,k_x}\rangle$ et $\langle u_{n,k_x} | \hat{H}_{k_x} = E_n(k_x) \langle u_{n,k_x} |$, on en déduit

$$\frac{dE_n(k_x)}{dk_x} = \langle u_{n,k_x} | \frac{d\hat{H}_{k_x}}{dk_x} | u_{n,k_x} \rangle + E_n(k_x) \left(\frac{d\langle u_{n,k_x} |}{dk_x} | u_{n,k_x} \rangle + \langle u_{n,k_x} | \frac{d|u_{n,k_x}\rangle}{dk_x} \right) \quad (\text{B.31})$$

$$= \langle u_{n,k_x} | \frac{d\hat{H}_{k_x}}{dk_x} | u_{n,k_x} \rangle + E_n(k_x) \frac{d}{dk_x} \langle u_{n,k_x} | u_{n,k_x} \rangle. \quad (\text{B.32})$$

Or $\langle u_{n,k_x} | u_{n,k_x} \rangle = 1$ est indépendant de k_x , ce qui nous permet d'en déduire

$$\frac{dE_n(k_x)}{dk_x} = \langle u_{n,k_x} | \frac{d\hat{H}_{k_x}}{dk_x} | u_{n,k_x} \rangle. \quad (\text{B.33})$$

Enfin, en dérivant l'éq. B.22 on obtient

$$\frac{d\hat{H}_{k_x}}{dk_x} = \frac{\hbar}{m} (\hat{p}_x + \hbar k_x), \quad (\text{B.34})$$

soit

$$\frac{dE_n(k_x)}{dk_x} = \frac{\hbar}{m} \langle u_{n,k_x} | (\hat{p}_x + \hbar k_x) | u_{n,k_x} \rangle. \quad (\text{B.35})$$

Cette expression, associée à l'éq. B.29, nous permet d'établir le résultat recherché.

B.5 Méthode variationnelle linéaire

La méthode variationnelle linéaire introduite en 3.2.4 s'appuie sur deux résultats d'algèbre linéaire démontrés dans cette annexe. Il s'agit de l'équivalence entre diagonalisation et minimisation dans un sous-espace vectoriel, et du fait que les valeurs propres ainsi obtenues sont des bornes supérieures des valeurs exactes, y compris pour les niveaux excités.

B.5.1 Minimisation dans un sous-espace vectoriel

Montrons que la recherche des extremums de la fonctionnelle

$$E(|\psi\rangle) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{B.36})$$

est équivalente à la diagonalisation de l'hamiltonien $\hat{H}$, d'abord dans l'espace entier puis à l'intérieur d'un sous-espace vectoriel. Pour cela, considérons un déplacement arbitraire et infinitésimal $|\delta\psi\rangle$ autour du point $|\psi\rangle$ et différencions l'égalité $\langle \psi | \psi \rangle E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ déduite de l'éq. B.36. On obtient

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E + \langle \psi | \delta\psi \rangle E + \langle \delta\psi | \psi \rangle E = \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (\text{B.37})$$

où δE est le déplacement associé pour l'énergie E . On peut encore écrire

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E = \langle \psi | (\hat{H} - E) | \delta\psi \rangle + c.c. \quad (\text{B.38})$$

où $c.c.$ représente le complexe conjugué du terme précédent. On en déduit immédiatement que si $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{H}$ pour la valeur propre E , alors $\delta E = 0$ pour tout $|\delta\psi\rangle$, ce qui revient à

dire que la grandeur $E(|\psi\rangle)$ est bien stationnaire en ce point. Inversement, si δE est nulle pour tout $|\delta\psi\rangle$, alors on peut par exemple choisir $|\delta\psi\rangle = \eta(\hat{H} - E)|\psi\rangle$, où η est une grandeur infinitésimale réelle. En remplaçant dans l'éq. B.38, on obtient $\eta\langle\psi|(\hat{H} - E)^2|\psi\rangle + c.c. = 0$, ce qui peut encore s'écrire $\|(\hat{H} - E)|\psi\rangle\|^2 = 0$. On obtient donc $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, ce qui signifie que $|\psi\rangle$ est vecteur propre de $\hat{H}$ pour la valeur propre E . La recherche des points stationnaires de la fonctionnelle dans l'ensemble de l'espace de Hilbert est donc équivalente à la recherche des vecteurs propres de l'hamiltonien $\hat{H}$, ce qui est en soi un théorème important.

Mais dans le cas de la méthode variationnelle linéaire, les variations de $|\psi\rangle$ sont confinées à l'intérieur du sous-espace vectoriel $\mathcal{E}_{\text{essai}}$. Il est alors utile d'introduire le projecteur $\hat{P}$ sur l'espace $\mathcal{E}_{\text{essai}}$ et de définir l'opérateur $\hat{h} = \hat{P}\hat{H}\hat{P}$, qui correspond à la restriction de l'hamiltonien $\hat{H}$ dans sous-espace vectoriel $\mathcal{E}_{\text{essai}}$. En effet, les éléments de matrice de $\hat{h}$ entre deux vecteurs de base appartenant à $\mathcal{E}_{\text{essai}}$ sont identiques à ceux de $\hat{H}$ (puisque le projecteur $\hat{P}$ est alors sans effet), tandis que les éléments de matrice entre deux vecteurs de base appartenant au sous-espace supplémentaire orthogonal à $\mathcal{E}_{\text{essai}}$ seront égaux à zéro. Considérons donc un vecteur $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{essai}}$ correspondant à un extremum de la fonctionnelle $E(|\psi\rangle)$, ce qui signifie que pour tout $|\delta\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{essai}}$ on aura $\delta E = 0$. En procédant comme ci-dessus, choisissons le cas particulier $|\delta\psi\rangle = \eta\hat{P}(\hat{H} - E)|\psi\rangle$. L'application du projecteur $\hat{P}$ nous assure que $|\delta\psi\rangle$ est bien un élément de $\mathcal{E}_{\text{essai}}$. En remplaçant dans l'éq. B.38, on obtient

$$\eta\langle\psi|(\hat{H} - E)\hat{P}(\hat{H} - E)|\psi\rangle + c.c. = 0 \quad (\text{B.39})$$

ce que l'on peut encore écrire

$$\eta\langle\psi|\hat{P}(\hat{H} - E)\hat{P}(\hat{H} - E)\hat{P}|\psi\rangle + c.c. = 2\langle\psi|(\hat{h} - E)(\hat{h} - E)|\psi\rangle = 0 \quad (\text{B.40})$$

puisque $\hat{P}|\psi\rangle = |\psi\rangle$. On en déduit $\|(\hat{h} - E)|\psi\rangle\|^2 = 0$. Notre vecteur $|\psi\rangle$ est donc bien un vecteur propre de $\hat{h}$ pour la valeur propre E . Inversement, si $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{h}$ pour la valeur propre E , alors on a évidemment $\delta E = 0$ pour tout $|\delta\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{essai}}$, ce qui achève la démonstration du résultat annoncé plus haut. En conséquence, pour déterminer les extremums de la fonctionnelle $E(|\psi\rangle)$, il nous suffira de diagonaliser la restriction de l'hamiltonien au sous-espace vectoriel $\mathcal{E}_{\text{essai}}$.

B.5.2 Majoration des valeurs propres exactes

Nous allons montrer ici que les valeurs propres de la restriction de l'hamiltonien à l'intérieur du sous-espace vectoriel $\mathcal{E}_{\text{essai}}$ sont des bornes supérieures des premières valeurs propres de l'hamiltonien $\hat{H}$. Pour établir ce résultat, appelons $|n\rangle$ les vecteurs propres de l'hamiltonien $\hat{H}$ et E_n les valeurs propres correspondantes, soit $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, avec la convention $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$. Posons de même $\hat{h}|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle$, avec $\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$ et $|\psi_n\rangle \in \mathcal{E}_{\text{essai}}$. Pour montrer que $\epsilon_n \geq E_n$ pour tout n inférieur ou égal à la dimension de l'espace $\mathcal{E}_{\text{essai}}$, introduisons un ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{essai}}$ engendré par les $n + 1$ premiers vecteurs propres de $\hat{h}$:

$$|\psi\rangle = \sum_{m=0}^n c_m |\psi_m\rangle. \quad (\text{B.41})$$

La valeur moyenne de $\hat{h}$ lorsque le système est placé dans l'état $|\psi\rangle$, résultant d'une moyenne pondérée de $\epsilon_0, \dots, \epsilon_n$, est naturellement inférieure ou égale à ϵ_n :

$$\langle \psi | \hat{h} | \psi \rangle = \sum_{m=0}^n |c_m|^2 \epsilon_m \leq \sum_{m=0}^n |c_m|^2 \epsilon_n = \epsilon_n \quad (\text{B.42})$$

où l'on a utilisé le fait que $|\psi\rangle$ était normé. Choisissons maintenant les coefficients c_m de sorte que $|\psi\rangle$ soit orthogonal aux n premiers vecteurs propres de $\hat{H}$, soit $\langle m | \psi \rangle = 0 \forall m \leq n-1$. Au sein de l'espace vectoriel de dimension $n+1$ défini par l'éq. B.41, l'ensemble des solutions du système homogène constitué par les n équations linéaires $\langle m | \psi \rangle = 0$ est en effet un espace vectoriel de dimension supérieure ou égale à 1, où nous pourrions choisir un vecteur normé $|\psi\rangle$ approprié. Comme $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{essai}}$, on peut en outre écrire $\langle \psi | \hat{h} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, soit

$$\langle \psi | \hat{h} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (\text{B.43})$$

$$= \langle \psi | \hat{H} \sum_{m=0}^{+\infty} |m\rangle \langle m | \psi \rangle \quad (\text{B.44})$$

$$= \sum_{m=n}^{+\infty} E_m |\langle m | \psi \rangle|^2 \quad (\text{B.45})$$

$$\geq \sum_{m=n}^{+\infty} E_n |\langle m | \psi \rangle|^2 = E_n \sum_{m=0}^{+\infty} |\langle m | \psi \rangle|^2 = E_n. \quad (\text{B.46})$$

On peut donc en conclure $\epsilon_n \geq \langle \psi | \hat{h} | \psi \rangle \geq E_n$, ce qui démontre le résultat annoncé.

B.6 Relations de commutation entre les composantes de $\hat{J}$

Sachant que le moment cinétique $\hat{J}$ est défini comme le générateur infinitésimal du groupe des rotations (eq. 4.1), il est possible d'établir de manière générale les relations de commutation entre ses composantes cartésiennes. Pour cela, considérons une rotation d'angle α autour du vecteur unitaire $\vec{u} = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$ placé dans le plan xy , comme représenté Fig. B.1. On peut exprimer cette

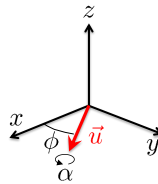


FIGURE B.1 – Rotation d'un angle α autour du vecteur $\vec{u}$ situé dans le plan xy .

rotation comme la composition d'une rotation autour de l'axe z d'angle $-\phi$, qui ramène le vecteur $\vec{u}$ selon l'axe x , suivie d'une rotation autour de l'axe x d'angle α , suivie enfin d'une rotation autour de l'axe z d'angle $+\phi$ qui remet le vecteur $\vec{u}$ à sa place initiale. Ainsi $\hat{R}_{\vec{u}, \alpha} = \hat{R}_{z, \phi} \hat{R}_{x, \alpha} \hat{R}_{z, -\phi}$. En exprimant les opérateurs rotation à l'aide du moment cinétique, on obtient

$$e^{-i \frac{\alpha}{\hbar} \hat{J} \cdot \vec{u}} = e^{-i \frac{\phi}{\hbar} \hat{J}_z} e^{-i \frac{\alpha}{\hbar} \hat{J}_x} e^{i \frac{\phi}{\hbar} \hat{J}_z}. \quad (\text{B.47})$$

Faisons tendre α vers zéro et effectuons un développement au premier ordre en α :

$$\hat{I} - i\frac{\alpha}{\hbar}\hat{\vec{J}} \cdot \vec{u} = e^{-i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z} \left(\hat{I} - i\frac{\alpha}{\hbar}\hat{J}_x \right) e^{i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z} = \hat{I} - i\frac{\alpha}{\hbar}e^{-i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z}\hat{J}_xe^{i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z}. \quad (\text{B.48})$$

En identifiant les termes d'ordre 1 en α , on en déduit

$$\hat{\vec{J}} \cdot \vec{u} = e^{-i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z}\hat{J}_xe^{i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z}. \quad (\text{B.49})$$

On considère maintenant le cas où ϕ tend également vers zéro. Le membre de gauche de l'éq. B.49 s'écrit alors $\hat{\vec{J}} \cdot \vec{u} = \hat{J}_x \cos \phi + \hat{J}_y \sin \phi = \hat{J}_x + \phi \hat{J}_y$, au premier ordre en ϕ . En développant de même à l'ordre 1 en ϕ le membre de droite de l'éq. B.49, on obtient

$$\hat{J}_x + \phi \hat{J}_y = \left(\hat{I} - i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z \right) \hat{J}_x \left(\hat{I} + i\frac{\phi}{\hbar}\hat{J}_z \right) = \hat{J}_x - i\frac{\phi}{\hbar}(\hat{J}_z\hat{J}_x - \hat{J}_x\hat{J}_z). \quad (\text{B.50})$$

En identifiant les termes d'ordre 1 en ϕ , on obtient la relation de commutation $[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y$. Les deux autres relations de commutation peuvent s'obtenir soit par simple permutation circulaire, soit en plaçant le vecteur $\vec{u}$ dans le plan yz ou zx . On en déduit donc les trois relations de commutations énoncées à l'éq. 4.5.

B.7 Dimension des espaces propres communs de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$

Sachant que notre espace de Hilbert est de dimension supérieure ou égale à 1, nous savons qu'il existe au moins un vecteur propre commun aux observables $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$. Appelons $j(j+1)\hbar^2$ et $m_0\hbar$ les valeurs propres correspondantes. Partant de ce vecteur propre, appartenant à l'espace $\mathcal{E}_{j,m_0}$, nous pouvons construire à l'aide de l'opérateur $\hat{J}_-$ une série d'éléments appartenant aux espaces $\mathcal{E}_{j,m}$ pour $m = m_0 - 1, m_0 - 2, \dots, -j + 1, -j$. Le processus ne s'interrompt qu'après avoir atteint un élément de l'espace $\mathcal{E}_{j,-j}$, auquel cas une nouvelle application de l'opérateur $\hat{J}_-$ ne donnerait que le vecteur nul. Nous en déduisons donc que l'espace $\mathcal{E}_{j,-j}$ existe. Construisons une base hilbertienne de cet espace et notons-là $\{|n, j, -j\rangle\}$, où n est un indice variant de 1 à la dimension (éventuellement infinie) de $\mathcal{E}_{j,-j}$. A partir de cette base, construisons les vecteurs notés $|n, j, m\rangle$ définis par la relation de récurrence

$$|n, j, m+1\rangle = \frac{\hat{J}_+|n, j, m\rangle}{\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\hbar}. \quad (\text{B.51})$$

En faisant varier l'indice m de $-j$ à j , nous allons montrer par récurrence que, pour j et m fixés, $\{|n, j, m\rangle\}$ constitue une base hilbertienne de chacun des sous-espaces $\mathcal{E}_{j,m}$. Ce résultat est par définition vrai pour $m = -j$. Supposons donc que le résultat soit vérifié pour m , et cherchons à le montrer pour $m+1$. Remarquons tout d'abord que ces vecteurs forment une famille orthonormée. En effet,

$$\langle n, j, m+1 | n', j, m+1 \rangle = \frac{\langle n, j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ | n', j, m \rangle}{(j(j+1) - m(m+1))\hbar^2}. \quad (\text{B.52})$$

Or, d'après l'éq. 4.15, nous savons que $\hat{J}_- \hat{J}_+ | n', j, m \rangle = (j(j+1) - m(m+1))\hbar^2 | n', j, m \rangle$. Donc $\langle n, j, m+1 | n', j, m+1 \rangle = \langle n, j, m | n', j, m \rangle = \delta_{n,n'}$. Montrons maintenant que ces vecteurs linéairement indépendants engendrent bien la totalité de l'espace $\mathcal{E}_{j,m+1}$. Pour cela, considérons un état

$|\psi\rangle$ quelconque dans $\mathcal{E}_{j,m+1}$. Nous savons alors que $\hat{J}_-|\psi\rangle$ appartient à l'espace $\mathcal{E}_{j,m}$, et peut donc s'écrire comme une combinaison linéaire des vecteurs de base de cet espace : $\hat{J}_-|\psi\rangle = \sum_n c_n |n, j, m\rangle$. En faisant agir $\hat{J}_+$ sur cet état, on obtient

$$\hat{J}_+\hat{J}_-|\psi\rangle = \sum_n c_n \hat{J}_+|n, j, m\rangle = \sum_n \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \hbar c_n |n, j, m+1\rangle. \quad (\text{B.53})$$

Or nous savons d'après l'éq. 4.15 que $\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z + \hbar\hat{I})$. Comme $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{j,m+1}$, l'action de ce produit d'opérateur sur $|\psi\rangle$ peut être directement remplacée par une multiplication par le scalaire $(j(j+1) - (m+1)(m+1-1))\hbar^2 = (j(j+1) - m(m+1))\hbar^2$. On obtient donc

$$|\psi\rangle = \sum_n \frac{c_n}{\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\hbar} |n, j, m+1\rangle \quad (\text{B.54})$$

d'où l'on peut déduire que $\{|n, j, m+1\rangle\}$ constitue bien une base hilbertienne de $\mathcal{E}_{j,m+1}$. Ceci conclut la démonstration par récurrence. La dimension des espace $\mathcal{E}_{j,m}$ est donc indépendante de m .

B.8 Opérateurs différentiels associés au moment cinétique orbital

Pour déterminer l'expression de l'opérateur $\hat{L}_x$ en coordonnées sphériques, considérons une rotation d'angle α autour de l'axe x , transformant un point de coordonnées (x, y, z) en un point de coordonnées (x', y', z') . On a alors

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \cos \alpha - z \sin \alpha \\ y \sin \alpha + z \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{B.55})$$

Dans le cas d'une rotation infinitésimale d'angle $d\alpha$ autour de l'axe x , on obtient donc

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y - z d\alpha \\ y d\alpha + z \end{pmatrix}. \quad (\text{B.56})$$

La coordonnée r étant conservée lors d'une rotation, la différentiation de l'éq. 4.35 nous donne

$$dx = r \cos \theta \cos \varphi d\theta - r \sin \theta \sin \varphi d\varphi = 0 \quad (\text{B.57})$$

$$dy = r \cos \theta \sin \varphi d\theta + r \sin \theta \cos \varphi d\varphi = -r \cos \theta d\alpha \quad (\text{B.58})$$

$$dz = -r \sin \theta d\theta = r \sin \theta \sin \varphi d\alpha \quad (\text{B.59})$$

soit $d\theta = -\sin \varphi d\alpha$ et

$$d\varphi = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{\sin \theta \sin \varphi} d\theta = -\frac{\cos \varphi}{\tan \theta} d\alpha. \quad (\text{B.60})$$

On en déduit

$$\hat{R}_{x,d\alpha}\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta - d\theta, \varphi - d\varphi) = \psi(r, \theta, \varphi) + \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} d\alpha + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} d\alpha. \quad (\text{B.61})$$

En comparant avec $\hat{R}_{x,d\alpha} = \hat{I} - (i/\hbar)\hat{L}_x d\alpha$, on identifie

$$\hat{L}_x \psi(r, \theta, \varphi) = -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right), \quad (\text{B.62})$$

ce qui nous redonne bien l'éq. 4.39. Pour déterminer l'expression de l'opérateur $\hat{L}_y$, on procède de même avec une rotation d'angle α autour de l'axe y , associée à la transformation

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \cos \alpha + z \sin \alpha \\ y \\ -x \sin \alpha + z \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{B.63})$$

Dans le cas d'une rotation infinitésimale d'angle $d\alpha$ autour de l'axe y , on obtient donc

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + z d\alpha \\ y \\ -x d\alpha + z \end{pmatrix} \quad (\text{B.64})$$

En procédant comme plus haut, on obtient

$$dx = r \cos \theta \cos \varphi d\theta - r \sin \theta \sin \varphi d\varphi = r \cos \theta d\alpha \quad (\text{B.65})$$

$$dy = r \cos \theta \sin \varphi d\theta + r \sin \theta \cos \varphi d\varphi = 0 \quad (\text{B.66})$$

$$dz = -r \sin \theta d\theta = -r \sin \theta \cos \varphi d\alpha \quad (\text{B.67})$$

soit $d\theta = \cos \varphi d\alpha$ et $d\varphi = -\frac{\sin \varphi}{\tan \theta} d\alpha$. On en déduit

$$\hat{R}_{y,d\alpha} \psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta - d\theta, \varphi - d\varphi) = \psi(r, \theta, \varphi) - \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} d\alpha + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} d\alpha \quad (\text{B.68})$$

En comparant avec $\hat{R}_{y,d\alpha} = \hat{I} - (i/\hbar)\hat{L}_y d\alpha$, on identifie

$$\hat{L}_y \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{B.69})$$

ce qui nous redonne bien l'éq. 4.40. Connaissant $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$, on peut en déduire

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = i\hbar \left((\sin \varphi \mp i \cos \varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi \pm i \sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{B.70})$$

ce qui nous permet de retrouver l'éq. 4.42. Enfin, en utilisant l'éq. 4.15 qui nous donne $\hat{L}^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z(\hat{L}_z + \hbar\hat{I})$, on obtient

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \hbar^2 \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} + i \right) \quad (\text{B.71})$$

$$= \hbar^2 \left(-\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - i \frac{\partial \cot \theta}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cot \theta \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - (\cot^2 \theta + 1) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{B.72})$$

$$= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + i \frac{1 - \cos^2 \theta - \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{B.73})$$

où l'on a utilisé la relation $\partial/\partial\theta \sin\theta \partial/\partial\theta = \sin\theta \partial^2/\partial\theta^2 + \cos\theta \partial/\partial\theta = \sin\theta(\partial^2/\partial\theta^2 + \cot\theta \partial/\partial\theta)$. Le terme en $\partial/\partial\varphi$ étant nul, on retrouve bien l'éq. 4.43.

B.9 Le problème à deux corps

Cette annexe porte sur ce que l'on appelle le problème à deux corps, correspondant à un système constitué de deux particules interagissant entre elles. L'espace de Hilbert associé à ce problème est le produit tensoriel $\mathcal{E}_H = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, la fonction d'onde décrivant l'état du système s'écrivant alors $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, où $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ correspondent aux positions de chacune des deux particules. L'hamiltonien total décrivant le problème s'écrit

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\|\hat{\vec{r}}_2 - \hat{\vec{r}}_1\|) \quad (\text{B.74})$$

où $V(r)$ est le potentiel d'interaction entre les deux particules. En raison de l'invariance par translation et par rotation du système, ce potentiel ne dépend que de la distance $r = \|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|$ entre les deux particules. Comme en mécanique classique, on peut considérablement simplifier la résolution de ce problème en remarquant qu'il se découple en deux problèmes indépendants, correspondant d'une part au mouvement du centre de masse et d'autre part au mouvement relatif entre les deux particules. On effectue ainsi un changement de variable en posant

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M} \quad (\text{B.75})$$

qui correspond à la position du centre de masse, $M = m_1 + m_2$ étant la masse totale du système, et

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad (\text{B.76})$$

qui correspond à la position relative de la particule 2 par rapport à la particule 1. En inversant ces deux relations, on obtient

$$\vec{r}_1 = \vec{R} - \frac{\mu}{m_1}\vec{r} \quad (\text{B.77})$$

et

$$\vec{r}_2 = \vec{R} + \frac{\mu}{m_2}\vec{r} \quad (\text{B.78})$$

où l'on a introduit la masse réduite μ définie par

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (\text{B.79})$$

On peut alors introduire une nouvelle fonction d'onde $\Phi(\vec{R}, \vec{r})$ s'exprimant en fonction des variables $\vec{R}$ et $\vec{r}$, ce qui nous donne

$$\Phi(\vec{R}, \vec{r}) = \eta \Psi\left(\vec{R} - \frac{\mu}{m_1}\vec{r}, \vec{R} + \frac{\mu}{m_2}\vec{r}\right), \quad (\text{B.80})$$

où η est une constante permettant d'assurer la normalisation de la nouvelle fonction d'onde⁽ⁱ⁾. Le fait de travailler dorénavant avec la nouvelle fonction d'onde $\Phi(\vec{R}, \vec{r})$ revient à dire que nous écrivons l'espace de Hilbert sous la forme d'un nouveau produit tensoriel $\mathcal{E}_H = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, où le premier espace correspond maintenant à la position $\vec{R}$ du centre de masse tandis que le second espace correspond à la position $\vec{r}$ d'une particule fictive de masse μ . Il nous faut maintenant identifier les observables impulsions $\hat{\vec{P}}$ et $\hat{\vec{p}}$ associées à ces deux nouvelles variables, en utilisant la définition de l'impulsion comme générateur infinitésimal du groupe des translations. Ainsi,

$$\Phi(\vec{R} - d\vec{a}, \vec{r}) = \eta \Psi \left(\vec{R} - d\vec{a} - \frac{\mu}{m_1} \vec{r}, \vec{R} - d\vec{a} + \frac{\mu}{m_2} \vec{r} \right) \quad (\text{B.81})$$

$$= \Phi(\vec{R}, \vec{r}) - \eta \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{r}_1} \cdot d\vec{a} - \eta \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{r}_2} \cdot d\vec{a} \quad (\text{B.82})$$

$$= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \left(\hat{\vec{p}}_1 + \hat{\vec{p}}_2 \right) \cdot d\vec{a} \right) \Phi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (\text{B.83})$$

Sachant que $\Phi(\vec{R} - d\vec{a}, \vec{r}) = (1 - (i/\hbar) \hat{\vec{P}} \cdot d\vec{a}) \Phi(\vec{R}, \vec{r})$, on en déduit que l'impulsion associée au mouvement du centre de masse n'est autre que l'impulsion totale

$$\hat{\vec{P}} = \hat{\vec{p}}_1 + \hat{\vec{p}}_2, \quad (\text{B.84})$$

en accord avec l'éq. 2.75. Procédons de même pour une translation de la variable $\vec{r}$. On obtient alors

$$\Phi(\vec{R}, \vec{r} - d\vec{a}) = \eta \Psi \left(\vec{R} - \frac{\mu}{m_1} \vec{r} + \frac{\mu}{m_1} d\vec{a}, \vec{R} + \frac{\mu}{m_2} \vec{r} - \frac{\mu}{m_2} d\vec{a} \right) \quad (\text{B.85})$$

$$= \Phi(\vec{R}, \vec{r}) - \eta \frac{-\mu}{m_1} \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{r}_1} \cdot d\vec{a} - \eta \frac{\mu}{m_2} \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{r}_2} \cdot d\vec{a} \quad (\text{B.86})$$

$$= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \mu \left(\frac{\hat{\vec{p}}_2}{m_2} - \frac{\hat{\vec{p}}_1}{m_1} \right) \cdot d\vec{a} \right) \Phi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{B.87})$$

Sachant que $\Phi(\vec{R}, \vec{r} - d\vec{a}) = (1 - (i/\hbar) \hat{\vec{p}} \cdot d\vec{a}) \Phi(\vec{R}, \vec{r})$, on en déduit que l'impulsion associée à la variable spatiale $\vec{r}$ s'écrit

$$\hat{\vec{p}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 \hat{\vec{p}}_2 - m_2 \hat{\vec{p}}_1}{m_1 m_2} = \frac{m_1 \hat{\vec{p}}_2 - m_2 \hat{\vec{p}}_1}{M}. \quad (\text{B.88})$$

En inversant les éq. B.84 et B.88, on peut exprimer les impulsions des deux particules en fonction des nouvelles observables à l'aide des relations

$$\hat{\vec{p}}_1 = \frac{m_1}{M} \hat{\vec{P}} - \hat{\vec{p}} \quad \text{et} \quad \hat{\vec{p}}_2 = \frac{m_2}{M} \hat{\vec{P}} + \hat{\vec{p}}. \quad (\text{B.89})$$

Ces expressions nous permettent de reformuler l'énergie cinétique totale du système

$$\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} = \frac{m_1^2}{M^2} \frac{\hat{P}^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}^2}{2m_1} - 2 \frac{m_1}{M} \frac{\hat{\vec{P}} \cdot \hat{\vec{p}}}{2m_1} + \frac{m_2^2}{M^2} \frac{\hat{P}^2}{2m_2} + \frac{\hat{p}^2}{2m_2} + 2 \frac{m_2}{M} \frac{\hat{\vec{P}} \cdot \hat{\vec{p}}}{2m_2}, \quad (\text{B.90})$$

⁽ⁱ⁾Cette constante pourrait être facilement calculée à l'aide du jacobien associé au changement de variable, mais sa valeur exacte n'a pas d'importance pour la suite.

soit

$$\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu}. \quad (\text{B.91})$$

On retrouve donc le même résultat qu'en mécanique classique (voir par exemple 4.5.2 dans le cas $\vec{P} = 0$), à savoir que l'énergie cinétique des deux particules peut s'écrire comme la somme de l'énergie cinétique du centre de masse et de l'énergie cinétique d'une particule fictive dont la masse est égale à la masse réduite $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. On peut alors écrire l'hamiltonien total du système (éq. B.74) avec les nouvelles observables sous la forme

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_{\text{cm}} + \hat{H} \quad (\text{B.92})$$

où $\hat{H}_{\text{cm}} = \hat{P}^2 / (2M)$ correspond à l'hamiltonien du centre de masse et

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) \quad (\text{B.93})$$

correspond à l'hamiltonien de la particule fictive placée dans le potentiel central $V(r)$. De plus, on peut affirmer que les opérateurs $\hat{H}_{\text{cm}}$ et $\hat{H}$ commutent car ils agissent dans deux espaces différents. La diagonalisation de l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{tot}}$ peut donc se ramener à la recherche d'une base propre commune des opérateurs $\hat{H}_{\text{cm}}$ et $\hat{H}$. En utilisant les états propres $|\vec{P}\rangle$ de l'opérateur impulsion totale, on peut donc écrire les fonctions propres de l'hamiltonien total sous la forme

$$\Phi(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{e^{i\vec{P} \cdot \vec{R} / \hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi(\vec{r}), \quad (\text{B.94})$$

où $\psi(\vec{r})$ est une fonction propre de $\hat{H}$ associée à la valeur propre E . L'énergie totale sera alors égale à $P^2 / (2M) + E$. Le mouvement du centre de masse étant ici trivial, on s'intéresse en général au mouvement relatif gouverné par l'hamiltonien $\hat{H}$, comme par exemple en 5.2.

B.10 Détermination des fonctions radiales de l'atome d'hydrogène

L'objet de cette annexe est de démontrer les résultats annoncés en 5.3 sur les niveaux d'énergie et les fonctions propres radiales de l'atome d'hydrogène, en s'inspirant de l'exercice 6 du chapitre 11 de [1] (mais avec des notations sensiblement différentes). On considère pour cela l'équation radiale pour l'atome d'hydrogène associée à l'hamiltonien effectif $\hat{H}_\ell$ défini par l'éq. 5.26, pour une valeur donnée ℓ du moment cinétique orbital :

$$\hat{H}_\ell u(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right) u(r) = E u(r). \quad (\text{B.95})$$

On utilise comme unité de longueur le rayon de Bohr $a_1 = \hbar^2 / (\mu e^2)$ et, comme unité d'énergie, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

$$E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_1} = \frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \approx 13.6 \text{ eV}. \quad (\text{B.96})$$

On montre aisément que l'équation aux valeurs propres faisant intervenir les variables sans dimension $\rho = r/a_1$ et $\epsilon = E/E_I$ s'écrit alors

$$\hat{h}_\ell u(\rho) = \left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \right) u(\rho) = \epsilon u(\rho). \quad (\text{B.97})$$

On introduit l'opérateur différentiel

$$\hat{a}_\ell = \frac{1}{\ell+1} - \frac{\ell+1}{\rho} - \frac{d}{d\rho}. \quad (\text{B.98})$$

Son adjoint s'écrit alors

$$\hat{a}_\ell^\dagger = \frac{1}{\ell+1} - \frac{\ell+1}{\rho} + \frac{d}{d\rho}. \quad (\text{B.99})$$

En effet, l'observable correspondant à $\hat{p}$ est l'opérateur différentiel $-id/d\rho$. Donc $-id/d\rho$ est auto-adjoint, ce qui implique que l'adjoint de $d/d\rho$ soit $-d/d\rho$ (résultat que l'on peut aussi établir à l'aide d'une intégration par parties). Le produit $\hat{a}_\ell \hat{a}_\ell^\dagger$ s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{a}_\ell \hat{a}_\ell^\dagger &= \left(\frac{1}{\ell+1} - \frac{\ell+1}{\rho} - \frac{d}{d\rho} \right) \left(\frac{1}{\ell+1} - \frac{\ell+1}{\rho} + \frac{d}{d\rho} \right) \\ &= \frac{1}{(\ell+1)^2} - \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\ell+1} \frac{d}{d\rho} - \frac{1}{\rho} + \frac{(\ell+1)^2}{\rho^2} - \frac{\ell+1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{1}{\ell+1} \frac{d}{d\rho} + \frac{\ell+1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{\ell+1}{\rho^2} - \frac{d^2}{d\rho^2} \\ &= -\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{1}{(\ell+1)^2} \\ &= \hat{h}_\ell + \frac{1}{(\ell+1)^2}. \end{aligned}$$

De même

$$\begin{aligned} \hat{a}_\ell^\dagger \hat{a}_\ell &= \left(\frac{1}{\ell+1} - \frac{\ell+1}{\rho} + \frac{d}{d\rho} \right) \left(\frac{1}{\ell+1} - \frac{\ell+1}{\rho} - \frac{d}{d\rho} \right) \\ &= \frac{1}{(\ell+1)^2} - \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\ell+1} \frac{d}{d\rho} - \frac{1}{\rho} + \frac{(\ell+1)^2}{\rho^2} + \frac{\ell+1}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{1}{\ell+1} \frac{d}{d\rho} - \frac{\ell+1}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{\ell+1}{\rho^2} - \frac{d^2}{d\rho^2} \\ &= -\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{(\ell+1)(\ell+2)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} + \frac{1}{(\ell+1)^2} \\ &= \hat{h}_{\ell+1} + \frac{1}{(\ell+1)^2}. \end{aligned}$$

Intéressons nous maintenant à l'action de l'opérateur $\hat{a}_\ell^\dagger$ sur un état propre $|u\rangle$ de $\hat{h}_\ell$ associé à la valeur propre ϵ . D'après ce qui précède, la relation $\hat{h}_\ell |u\rangle = \epsilon |u\rangle$ peut s'écrire

$$\left(\hat{a}_\ell \hat{a}_\ell^\dagger - \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) |u\rangle = \epsilon |u\rangle. \quad (\text{B.100})$$

En faisant agir l'opérateur $\hat{a}_\ell^\dagger$ sur cette équation, on obtient

$$\left(\hat{a}_\ell^\dagger \hat{a}_\ell - \frac{1}{(\ell+1)^2} \right) \hat{a}_\ell^\dagger |u\rangle = \hat{a}_\ell^\dagger \epsilon |u\rangle, \quad (\text{B.101})$$

soit $\hat{h}_{\ell+1}\hat{a}_\ell^\dagger|u\rangle = \epsilon\hat{a}_\ell^\dagger|u\rangle$. Le vecteur $\hat{a}_\ell^\dagger|u\rangle$ est donc soit nul soit vecteur propre de $\hat{h}_{\ell+1}$ pour la même valeur propre ϵ . De même, la relation $\hat{h}_\ell|u\rangle = \epsilon|u\rangle$ peut aussi s'écrire

$$\left(\hat{a}_{\ell-1}^\dagger\hat{a}_{\ell-1} - \frac{1}{\ell^2}\right)|u\rangle = \epsilon|u\rangle. \quad (\text{B.102})$$

En faisant agir l'opérateur $\hat{a}_{\ell-1}$ sur cette équation, on obtient

$$\left(\hat{a}_{\ell-1}\hat{a}_{\ell-1}^\dagger - \frac{1}{\ell^2}\right)\hat{a}_{\ell-1}|u\rangle = \hat{a}_{\ell-1}\epsilon|u\rangle, \quad (\text{B.103})$$

soit $\hat{h}_{\ell-1}\hat{a}_{\ell-1}|u\rangle = \epsilon\hat{a}_{\ell-1}|u\rangle$. Le vecteur $\hat{a}_{\ell-1}|u\rangle$ est donc soit nul soit vecteur propre de $\hat{h}_{\ell-1}$ pour la même valeur propre ϵ . Par ailleurs, le carré de la norme de $\hat{a}_\ell^\dagger|u\rangle$ s'écrit

$$||\hat{a}_\ell^\dagger|u\rangle||^2 = \langle u|\hat{a}_\ell\hat{a}_\ell^\dagger|u\rangle = \langle u|\left(\hat{h}_\ell + \frac{1}{(\ell+1)^2}\right)|u\rangle = \epsilon + \frac{1}{(\ell+1)^2} \quad (\text{B.104})$$

Cette grandeur étant nécessairement positive ou nulle, on en déduit

$$\epsilon \geq -\frac{1}{(\ell+1)^2}. \quad (\text{B.105})$$

On peut maintenant employer un raisonnement similaire à celui utilisé par Dirac pour l'oscillateur harmonique ou par Cartan pour le moment cinétique : pour une valeur donnée de $\epsilon < 0$, l'action successive de $\hat{a}_\ell^\dagger, \hat{a}_{\ell+1}^\dagger, \hat{a}_{\ell+2}^\dagger$, etc. permet de grimper dans l'échelle des valeurs de ℓ jusqu'à un point où l'inégalité ci-dessus ne sera plus valable, ce qui serait absurde. Il faut donc que ce processus s'arrête. On en déduit qu'il existe une valeur $\ell_{\max}$ de ℓ telle que $|u\rangle$ soit vecteur propre de $\hat{h}_{\ell_{\max}}$ pour la valeur propre ϵ mais que $\hat{a}_{\ell_{\max}}^\dagger|u\rangle$ soit le vecteur nul. Le carré de la norme de ce dernier vecteur s'écrit $\epsilon + 1/(\ell_{\max} + 1)^2 = 0$. En considérant le nombre entier défini par $n = \ell_{\max} + 1$, on en déduit que les seules valeurs permises des énergies des états liés vérifient la condition

$$\epsilon = \epsilon_n = -\frac{1}{n^2}. \quad (\text{B.106})$$

Dans le cas où $\ell = \ell_{\max} = n-1$, on peut écrire $\hat{a}_{n-1}^\dagger|u\rangle = 0$. On obtient donc l'équation différentielle du premier ordre

$$\left(\frac{1}{n} - \frac{n}{\rho} + \frac{d}{d\rho}\right)u(\rho) = 0. \quad (\text{B.107})$$

Il s'agit d'une équation différentielle aux variables séparables, que l'on peut mettre sous la forme

$$\frac{du}{u} = -\left(\frac{1}{n} + \frac{n}{\rho}\right)d\rho \quad (\text{B.108})$$

qui s'intègre en

$$\ln u(\rho) = n \ln \rho - \frac{\rho}{n} + \text{Cste} = \ln \rho^n - \frac{\rho}{n} + \text{Cste} \quad (\text{B.109})$$

soit

$$u_{n,n-1}(\rho) \propto \rho^n \exp\left(-\frac{\rho}{n}\right). \quad (\text{B.110})$$

On pourrait calculer explicitement les autres fonctions radiales à l'aide de la relation

$$|u_{n,\ell-1}\rangle = \frac{\hat{a}_{\ell-1}|u_{n,\ell}\rangle}{||\hat{a}_{\ell-1}|u_{n,\ell}\rangle||}, \quad (\text{B.111})$$

le dénominateur étant non-nul en raison de la relation

$$||\hat{a}_{\ell-1}|u_{n,\ell}\rangle||^2 = \langle u_{n,\ell}|\hat{a}_{\ell-1}^\dagger \hat{a}_{\ell-1}|u_{n,\ell}\rangle = \langle u_{n,\ell}|\left(\hat{h}_\ell + \frac{1}{\ell^2}\right)|u_{n,\ell}\rangle = -\frac{1}{n^2} + \frac{1}{\ell^2} > 0 \quad (\text{B.112})$$

car $\ell < n$.

Montrons par récurrence le résultat annoncé en 5.3 avec l'éq. 5.32, stipulant que $u_{n,\ell}(\rho)$ est le produit d'un polynôme de degré $n' = n - \ell - 1$ (ne s'annulant pas en 0) par $\rho^{\ell+1} \exp(-\rho/n)$. D'après l'expression de $u_{n,n-1}(\rho)$, ce résultat est bien vérifié pour $\ell = n - 1$. Supposons donc le résultat valable pour une valeur donnée de ℓ et posons $u_{n,\ell}(\rho) = P(\rho)\rho^{\ell+1} \exp(-\rho/n)$, où $P(\rho)$ est un polynôme de degré $n' = n - \ell - 1$ ne s'annulant pas en 0. On obtient alors

$$\hat{a}_{\ell-1}u_{n,\ell}(\rho) = \left(\frac{1}{\ell} - \frac{\ell}{\rho} - \frac{d}{d\rho}\right) P(\rho)\rho^{\ell+1} \exp(-\rho/n) \quad (\text{B.113})$$

$$= \left(\frac{1}{\ell}P(\rho)\rho^{\ell+1} - \ell P(\rho)\rho^\ell - \frac{dP}{d\rho}\rho^{\ell+1} - (\ell+1)P(\rho)\rho^\ell + \frac{1}{n}P(\rho)\rho^{\ell+1}\right) \exp(-\rho/n) \quad (\text{B.114})$$

$$= \left(\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{\ell}\right)\rho P(\rho) - (2\ell+1)P(\rho) - \rho \frac{dP}{d\rho}\right) \rho^\ell \exp(-\rho/n) \quad (\text{B.115})$$

Le préfacteur est clairement un polynôme de degré $n' + 1 = n - (\ell - 1) - 1$, prenant la valeur $(2\ell+1)P(0) \neq 0$ en $\rho = 0$, ce qui démontre bien la propriété recherchée pour $u_{n,\ell-1}$.

B.11 Théorème de Helmholtz-Hodge

Le théorème de Helmholtz-Hodge stipule que tout champ de vecteur $\vec{V}(\vec{r})$ peut s'écrire comme la somme d'un rotationnel et d'un gradient, soit

$$\vec{V}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) - \vec{\nabla} U(\vec{r}). \quad (\text{B.116})$$

Nous allons en donner ci-dessous une démonstration simple en passant dans l'espace de Fourier. Définissons la transformée de Fourier du champ $\vec{V}(\vec{r})$ à l'aide de l'expression

$$\vec{V}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint \vec{V}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (\text{B.117})$$

On rappelle qu'on peut alors écrire la relation inverse

$$\vec{V}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint \vec{V}(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3k \quad (\text{B.118})$$

En dérivant cette équation par rapport à x , on obtient

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial x} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint \vec{V}(\vec{k}) i k_x \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3k. \quad (\text{B.119})$$

La transformée de Fourier de $\partial \vec{V} / \partial x$ s'écrit donc $i k_x \vec{V}(\vec{k})$. On en déduit de même

$$\vec{\nabla} \vec{V}(\vec{r}) \xleftrightarrow{\mathcal{F}} i\vec{k} \cdot \vec{V}(\vec{k}) \quad (\text{B.120})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{V}(\vec{r}) \xleftrightarrow{\mathcal{F}} i\vec{k} \times \vec{V}(\vec{k}) \quad (\text{B.121})$$

$$\vec{\nabla} U(\vec{r}) \xleftrightarrow{\mathcal{F}} i\vec{k} U(\vec{k}) \quad (\text{B.122})$$

Ecrivons maintenant l'éq. B.116 dans l'espace de Fourier (sans nous soucier ici d'éventuels problèmes de convergence). On obtient alors

$$\vec{V}(\vec{k}) = i\vec{k} \times \vec{A}(\vec{k}) - i\vec{k} U(\vec{k}). \quad (\text{B.123})$$

Cette expression nous permet d'associer $U(\vec{k})$ à la composante longitudinale (*i.e.* parallèle à $\vec{k}$) tandis que $\vec{A}(\vec{k})$ produira la composante transverse (*i.e.* perpendiculaire à $\vec{k}$) du champ de vecteurs $\vec{V}(\vec{k})$. En calculant le rotationnel de $\vec{V}(\vec{r})$, ce qui revient à un simple produit vectoriel dans l'espace de Fourier, on obtient

$$i\vec{k} \times \vec{V}(\vec{k}) = i\vec{k} \times (i\vec{k} \times \vec{A}(\vec{k})) = -(\vec{k} \cdot \vec{A}(\vec{k}))\vec{k} + k^2 \vec{A}(\vec{k}). \quad (\text{B.124})$$

Cette expression sera effectivement vérifiée à condition de choisir

$$\vec{A}(\vec{k}) = i \frac{\vec{k} \times \vec{V}(\vec{k})}{k^2} + i\xi(\vec{k})\vec{k} \quad (\text{B.125})$$

où $\xi(\vec{k})$ est une grandeur arbitraire. Posons

$$\vec{A}_0(\vec{k}) = \frac{i\vec{k} \times \vec{V}(\vec{k})}{k^2}. \quad (\text{B.126})$$

On peut alors écrire

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}_0(\vec{r}) + \vec{\nabla} \xi(\vec{r}). \quad (\text{B.127})$$

On peut de même projeter l'éq. B.123 sur le vecteur $\vec{k}$. On obtient alors

$$i\vec{k} \cdot \vec{V}(\vec{k}) = k^2 U(\vec{k}) \quad (\text{B.128})$$

On en déduit donc, pour $k \neq 0$, la relation

$$U(\vec{k}) = \frac{i\vec{k} \cdot \vec{V}(\vec{k})}{k^2}. \quad (\text{B.129})$$

Appelons $U_0(\vec{k})$ la fonction prenant la valeur ci-dessus pour $k \neq 0$ et s'annulant en $k = 0$. On peut alors écrire $U(\vec{k}) = U_0(\vec{k}) + a\delta(\vec{k})$ où a est un nombre arbitraire. On en déduit

$$U(\vec{r}) = U_0(\vec{r}) + \text{Cste.} \quad (\text{B.130})$$

Ces résultats confirment donc la validité de l'éq. B.116 et permettent de calculer explicitement les grandeurs $\vec{A}(\vec{r})$ et $U(\vec{r})$ en passant dans l'espace de Fourier. Ces grandeurs ne sont toutefois pas définies de manière unique. D'après l'éq. B.127, le gradient de n'importe quelle quantité $\xi(\vec{r})$ peut être ajouté à $\vec{A}(\vec{r})$, ce qui n'est pas surprenant puisque le rotationnel d'un gradient est nul. De même, la quantité $U(\vec{r})$ est définie à une constante additive près.

Dans le cas particulier d'un champ de rotationnel nul (comme le champ électrique en électrostatique), on sait que $\vec{V}(\vec{k})$ sera purement longitudinal, ce qui nous permet d'écrire simplement $\vec{V}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$. De même, pour un champ de divergence nulle, comme le champ magnétique, $V(\vec{k})$ sera purement transverse. On pourra alors écrire $\vec{V}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$.

B.12 Calcul de l'hamiltonien de structure hyperfine

Compte tenu de la démarche exposée en 7.4, nous pouvons calculer la structure hyperfine du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène à l'aide de la méthode des perturbations dans le cas dégénéré. En remplaçant le vecteur unitaire $\vec{u}$ par $\vec{r}/r$ dans l'éq. 7.42, nous pouvons écrire l'opérateur associé au couplage dipôle-dipôle entre le proton et l'électron à l'aide de l'expression

$$\hat{W} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p}{\hat{r}^3} - 3 \frac{(\hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{r}})(\hat{\vec{\mu}}_p \cdot \hat{\vec{r}})}{\hat{r}^5} \right) - \frac{2\mu_0}{3} \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p \delta(\hat{r}). \quad (\text{B.131})$$

Il nous suffit maintenant de calculer la restriction de cet opérateur dans l'espace de dimension 4 engendré par les états $|1, 0, 0\rangle \otimes |\sigma_e, \sigma_p\rangle$, où $\sigma_e = \pm$ et $\sigma_p = \pm$. Les 16 éléments de matrice ainsi obtenus peuvent s'écrire

$$\langle 1, 0, 0 | \otimes \langle \sigma_e, \sigma_p | \hat{W} | 1, 0, 0 \rangle \otimes | \sigma'_e, \sigma'_p \rangle = \langle \sigma_e, \sigma_p | \hat{H}_1 | \sigma'_e, \sigma'_p \rangle, \quad (\text{B.132})$$

où $\hat{H}_1$ est un opérateur agissant dans notre espace de dimension 4, correspondant au niveau fondamental de $\hat{H}_0$. D'après l'expression ci-dessus, l'opérateur $\hat{H}_1$ peut s'écrire comme la moyenne de $\hat{W}$ sur $\vec{r}$, pondérée par la densité de probabilité $|\psi_{1s}(\vec{r})|^2$ associée à l'état orbital $|1, 0, 0\rangle$. On peut donc écrire

$$\hat{H}_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p - 3 \left\langle \frac{(\hat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{r})(\hat{\vec{\mu}}_p \cdot \vec{r})}{r^5} \right\rangle \right) - \frac{2\mu_0}{3} \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p \langle \delta(\vec{r}) \rangle \quad (\text{B.133})$$

où les moyennes s'entendent uniquement sur la variable $\vec{r}$ et non sur les degrés de liberté de spin. Commençons par calculer la moyenne intervenant dans le second des trois termes de l'équation

ci-dessus. On obtient

$$\left\langle \frac{(\hat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{r})(\hat{\vec{\mu}}_p \cdot \vec{r})}{r^5} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{r^5} (\hat{\mu}_{ex}x + \hat{\mu}_{ey}y + \hat{\mu}_{ez}z)(\hat{\mu}_{px}x + \hat{\mu}_{py}y + \hat{\mu}_{pz}z) \right\rangle \quad (\text{B.134})$$

$$= \hat{\mu}_{ex}\hat{\mu}_{px} \left\langle \frac{x^2}{r^5} \right\rangle + \hat{\mu}_{ey}\hat{\mu}_{py} \left\langle \frac{y^2}{r^5} \right\rangle + \hat{\mu}_{ez}\hat{\mu}_{pz} \left\langle \frac{z^2}{r^5} \right\rangle \quad (\text{B.135})$$

où nous n'avons pas conservé les produits associés à deux composantes cartésiennes différentes, comme $\langle xy/r^5 \rangle$, qui sont évidemment nuls compte tenu de la symétrie de l'état $1s$. Par ailleurs, toujours par symétrie, on peut écrire

$$\left\langle \frac{x^2}{r^5} \right\rangle = \left\langle \frac{y^2}{r^5} \right\rangle = \left\langle \frac{z^2}{r^5} \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^5} \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (\text{B.136})$$

d'où l'on déduit

$$\left\langle \frac{1}{r^5} (\hat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{r})(\hat{\vec{\mu}}_p \cdot \vec{r}) \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (\hat{\mu}_{ex}\hat{\mu}_{px} + \hat{\mu}_{ey}\hat{\mu}_{py} + \hat{\mu}_{ez}\hat{\mu}_{pz}) = \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p. \quad (\text{B.137})$$

Les deux premiers termes de l'éq. B.133 sont donc exactement opposés. Ainsi, seul le terme de contact subsiste, faisant intervenir la moyenne de la fonction de Dirac, soit

$$\langle \delta(\vec{r}) \rangle = \iiint |\psi_{1s}(\vec{r})|^2 \delta(\vec{r}) d^3r = |\psi_{1s}(0)|^2. \quad (\text{B.138})$$

Sachant que l'expression correctement normalisée de la fonction d'onde du fondamental s'écrit $\psi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{1/(\pi a_1^3)} \exp(-r/a_1)$ (voir par exemple l'exercice C.11), on en déduit que $\langle \delta(\vec{r}) \rangle = 1/(\pi a_1^3)$, soit

$$\hat{H}_1 = -\frac{2\mu_0}{3} \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p \langle \delta(\vec{r}) \rangle = -\frac{2\mu_0}{3\pi a_1^3} \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_p. \quad (\text{B.139})$$

Exprimons enfin les moments magnétiques en fonction des observables de spin à l'aide des relations $\hat{\vec{\mu}}_e = \gamma_e \hat{\vec{S}}_e$ et $\hat{\vec{\mu}}_p = \gamma_p \hat{\vec{S}}_p$, où γ_e et γ_p sont respectivement les rapports gyromagnétiques de l'électron et du proton. On peut donc écrire

$$\hat{H}_1 = \frac{A}{\hbar^2} \hat{\vec{S}}_e \cdot \hat{\vec{S}}_p \quad (\text{B.140})$$

où

$$A = -\frac{2\mu_0\gamma_e\gamma_p\hbar^2}{3\pi a_1^3} \approx 5.87 \mu\text{eV}. \quad (\text{B.141})$$

Il ne reste plus qu'à diagonaliser l'opérateur $\hat{H}_1$, comme effectué en 7.4.

B.13 Construction de la base couplée dans le cas général

Dans cette annexe, nous allons mettre en œuvre la démarche évoquée en 7.2, qui permet de construire les états propres de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, où $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$ est le moment cinétique total d'un système composite constitué de deux sous-systèmes (1) et (2). Cette démarche généralise l'addition de deux spins 1/2 effectuée en 7.1. Comme indiqué en 7.2, une première base de l'espace produit tensoriel est la *base tensorielle* $\{|n_1, j_1, m_1\rangle \otimes |n_2, j_2, m_2\rangle\}$. Dans toute la suite, nous allons nous placer dans un espace propre commun donné de $\hat{J}_1^2$ et $\hat{J}_2^2$, associé aux deux valeurs propres $j_1(j_1 + 1)\hbar^2$ et

$j_2(j_2 + 1)\hbar^2$ et donc à deux valeurs données des nombres j_1 et j_2 . Nous supposons de plus que les nombres n_1 et n_2 sont fixés, et nous les omettrons dans toute la suite de la discussion. La base tensorielle sera donc simplement notée $\{|m_1\rangle \otimes |m_2\rangle\}$, ou encore $\{|m_1; m_2\rangle\}$. Les nombres m_1 et m_2 pouvant prendre respectivement $(2j_1 + 1)$ et $(2j_2 + 1)$ valeurs différentes, le sous-espace considéré est donc de dimension $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Comme $\hat{J}_1^2$ et $\hat{J}_2^2$ commutent avec $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, il est possible de diagonaliser ces deux derniers opérateurs à l'intérieur du sous-espace considéré, ce qui revient à construire ce que l'on a coutume d'appeler la *base couplée*, notée $\{|j, m\rangle\}$ [1, 2].

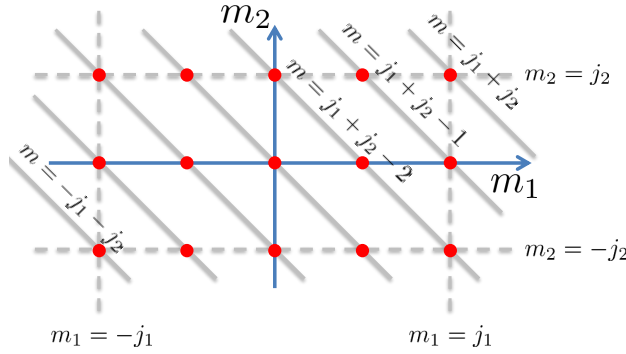


FIGURE B.2 – Valeurs possibles de m_1 et m_2 (cas $j_1 = 2$ et $j_2 = 1$).

Remarquons tout d'abord que les éléments de la base tensorielle sont déjà vecteurs propres de l'observable $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$, avec

$$\hat{J}_z |m_1; m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |m_1; m_2\rangle. \quad (\text{B.142})$$

Les valeurs propres de $\hat{J}_z$ sont donc de la forme $m\hbar$, avec $m = m_1 + m_2$. Compte tenu des valeurs prises par m_1 et m_2 , on a donc $m \in \{-j_1 - j_2, -j_1 - j_2 + 1, \dots, j_1 + j_2\}$. Comme l'illustre la Fig. B.2, la dégénérescence de l'espace propre $\mathcal{E}_m$ associé à la valeur propre $m\hbar$ dépend de la valeur de m considérée. Pour la plus grande valeur de m , soit $m = j_1 + j_2$, il n'y a qu'un seul couple (m_1, m_2) qui convienne, à savoir $m_1 = j_1$ et $m_2 = j_2$. L'espace $\mathcal{E}_{j_1+j_2}$ est donc de dimension 1. Mais pour $m = j_1 + j_2 - 1$ il y a deux couples possibles, à savoir $(m_1 = j_1, m_2 = j_1 - 1)$ et $(m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2)$. L'espace $\mathcal{E}_{j_1+j_2-1}$ est donc de dimension 2. De manière plus générale, on montre facilement que $\dim \mathcal{E}_m = j_1 + j_2 - |m| + 1$, relation qui n'est valide que pour $|m| \geq |j_1 - j_2|$. À l'inverse, pour $|m| \leq |j_1 - j_2|$, la dimension de l'espace $\mathcal{E}_m$ est indépendante de m et est simplement égale à $2 \min(j_1, j_2) + 1$, ce qui correspond à la situation où la ligne $m = \text{Cste}$ croise les deux grands côtés du rectangle de la Fig. B.2.

Considérons l'espace $\mathcal{E}_{j_1+j_2}$ correspondant à $m = j_1 + j_2$, c'est à dire à la plus grande valeur possible de J_z . Cet espace, de dimension 1, est engendré par l'état $|m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle$. Comme $\hat{J}_z$ commute avec $\hat{J}^2$, on peut diagonaliser cette dernière observable à l'intérieur de l'espace $\mathcal{E}_{j_1+j_2}$. Mais comme l'espace est de dimension 1, on peut en conclure que $\hat{J}^2$ est déjà diagonal, et donc que $|m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle$ est vecteur propre de $\hat{J}^2$. On sait que la valeur correspondante de j est nécessairement supérieure ou égale à $m = j_1 + j_2$, en raison de la relation générale $-j \leq m \leq j$. Par ailleurs, si j était strictement supérieur à $j_1 + j_2$, cela impliquerait qu'il existe des états propres

de $\hat{J}_z$ associés à $m = j > j_1 + j_2$, ce qui est exclu puisque nous avons vu plus haut que $j_1 + j_2$ était la valeur maximale de m . On peut donc en déduire que l'état $|m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle$ est associé à $j = j_1 + j_2$. Ce résultat peut être vérifié directement à l'aide de l'éq. 4.16, qui nous permet d'écrire

$$\hat{J}^2 |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle = \left(\hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z + \hat{J}_- \hat{J}_+ \right) |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle. \quad (\text{B.143})$$

Or $\hat{J}_+ |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle = (\hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}) |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle = 0$ car les valeurs de J_{1z} et J_{2z} sont déjà maximales dans cet état. On en déduit $\hat{J}_- \hat{J}_+ |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle = 0$ et donc

$$\hat{J}^2 |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle = ((j_1 + j_2)^2 + (j_1 + j_2)) \hbar^2 |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle \quad (\text{B.144})$$

$$= j(j+1) \hbar^2 |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle \quad (\text{B.145})$$

avec $j = j_1 + j_2$, ce qui nous permet de vérifier que l'état $|m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle$ est un vecteur propre commun de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ associé à $j = m = j_1 + j_2$. On peut de plus affirmer que ce vecteur est unique (à une phase près) puisque $\dim \mathcal{E}_{j_1+j_2} = 1$. Il est donc légitime d'identifier ce vecteur à un premier élément de la base couplée, que l'on note

$$|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle. \quad (\text{B.146})$$

Ce premier état étant connu, on peut en déduire par application répétée de l'opérateur $\hat{J}_-$ (eq. 4.21) toute la série des états $|j = j_1 + j_2, m\rangle$ pour $-j_1 - j_2 \leq m \leq j_1 + j_2$. Ces $2(j_1 + j_2) + 1$ états de la base couplée correspondent à la colonne la plus à droite de la Fig. B.3. A titre d'exemple, on a

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - j(j-1)}\hbar} \left(\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-} \right) |m_1 = j_1; m_2 = j_2\rangle \quad (\text{B.147})$$

$$= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |m_1 = j_1 - 1; m_2 = j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |m_1 = j_1; m_2 = j_2 - 1\rangle \quad (\text{B.148})$$

Plaçons nous maintenant dans l'espace $\mathcal{E}_{j_1+j_2-1}$, espace de dimension 2 engendré par les états $|m_1 = j_1 - 1; m_2 = j_2\rangle$ et $|m_1 = j_1; m_2 = j_2 - 1\rangle$. Nous connaissons déjà un élément de la base couplée appartenant à cet espace, à savoir l'état $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ donné par l'éq. B.148. Comme $\hat{J}^2$ peut être diagonalisé à l'intérieur de cet espace, nous savons que l'unique vecteur orthogonal à l'état $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ est nécessairement un vecteur propre de $\hat{J}^2$. Ce vecteur étant par ailleurs vecteur propre de $\hat{J}_z$ pour $m = j_1 + j_2 - 1$, un raisonnement similaire à celui déjà effectué plus haut nous permet d'affirmer qu'il correspond à $j = j_1 + j_2 - 1$ (ce que l'on pourrait vérifier en faisant agir explicitement $\hat{J}^2$ sur cet état). On peut donc poser

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |m_1 = j_1 - 1; m_2 = j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1; j_2, j_2 - 1\rangle. \quad (\text{B.149})$$

Une application répétée de l'opérateur $\hat{J}_-$ nous permet alors de construire l'ensemble des états $|j_1 + j_2 - 1, m\rangle$, ce qui correspond à la deuxième colonne en partant de la droite de la Fig. B.3. Cette approche itérative peut ensuite être étendue par récurrence. Soit un nombre j donné et supposons

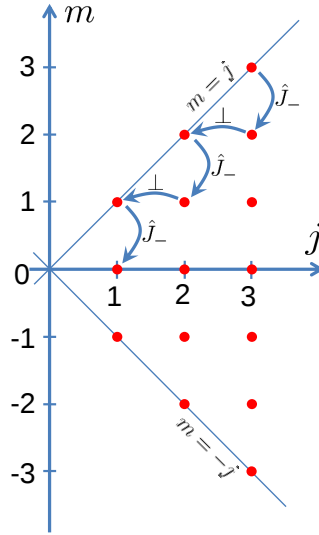


FIGURE B.3 – Valeurs possibles de j et m , dans le cas $j_1 = 2$ et $j_2 = 1$.

que l'ensemble des états $|j', m'\rangle$ a déjà été construit pour $j+1 \leq j' \leq j_1 + j_2$ (avec $-j' \leq m' \leq j'$). Considérons alors l'espace $\mathcal{E}_j$, dont la dimension est égale à $j_1 + j_2 - j + 1$ (si $j \geq |j_1 - j_2|$). Nous connaissons déjà $j_1 + j_2 - j$ vecteurs orthogonaux de la base couplée appartenant à cet espace : les états $|j', m = j\rangle$ pour $j+1 \leq j' \leq j_1 + j_2$. On peut donc construire un unique vecteur de l'espace $\mathcal{E}_j$ orthogonal à l'espace engendré par ces $j_1 + j_2 - j$ vecteurs. Un raisonnement similaire à celui déjà effectué plus haut permet alors d'affirmer que ce vecteur est vecteur propre de $\hat{J}^2$ pour la valeur propre $j(j+1)\hbar^2$. Nous pouvons ainsi reconnaître l'état $|j, m = j\rangle$, puis en déduire les $2j+1$ états $|j, m\rangle$ de la base couplée. De cette manière, nous pourrions construire l'ensemble des états $|j, m\rangle$ pour $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$. Il sera impossible de continuer pour $j < |j_1 - j_2|$ car la dimension de l'espace propre de $\hat{J}_z$ sera alors insuffisante pour construire de nouveaux états. Cherchons maintenant à dénombrer le nombre d'états de la base couplée ainsi construits. Sachant que chaque colonne de la Fig. B.3 contient $2j+1$ états, on obtient au total

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = \sum_{k=0}^{2j_2} (2(j_1 - j_2 + k) + 1) \quad (\text{B.150})$$

$$= (2j_2 + 1)(2j_1 - 2j_2 + 1) + 2 \frac{2j_2(2j_2 + 1)}{2} = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \quad (\text{B.151})$$

où nous avons supposé que j_1 était supérieur à j_2 pour alléger les notations, mais le résultat obtenu étant symétrique en j_1 et j_2 , il aurait bien entendu été identique dans le cas $j_2 \geq j_1$. Le nombre d'états ainsi construit est donc exactement égal à la dimension de l'espace dans lequel nous nous sommes placés. Nous pouvons donc en conclure que nous avons achevé la construction de la base couplée $\{|j, m\rangle\}$.

En résumé, nous avons établi le résultat annoncé en 7.2, à savoir que le nombre j prenait toutes les valeurs de l'ensemble $\{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2\}$. La démarche évoquée dans cette annexe nous donne en outre une méthode générale permettant de construire explicitement la base couplée.

Annexe C

Exercices

C.1 Base continue

On considère un opérateur auto-adjoint $\hat{A}$ dont le spectre de valeurs propres (supposées non dégénérées) est l'ensemble des nombres réels, $\mathbb{R}$. L'ensemble des vecteurs propres $\{|a\rangle\}$ constitue une base de l'espace de Hilbert, ce qui permet d'écrire pour tout $|\psi\rangle$ la relation

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle a|\psi\rangle |a\rangle da \quad (\text{C.1})$$

Montrer que les vecteurs $|a\rangle$ obéissent nécessairement à la relation $\langle a|a'\rangle = \delta(a - a')$, et donc qu'ils n'appartiennent pas à l'espace de Hilbert.

C.2 Calcul de quelques commutateurs

L'objet de cet exercice est de calculer quelques commutateurs utiles dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$.

1. Calculer le commutateur $[\hat{x}, \hat{p}_x]$
2. En déduire l'expression de $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$.
3. Calculer le commutateur $[\hat{p}_x, f(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})]$.
4. Calculer le commutateur $[\hat{p}_x, g(\hat{r})]$, où $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

C.3 Théorème du Viriel

On considère une particule placée dans un potentiel $V(r) = ar^k$, où k est un nombre entier. On cherche à établir une relation entre la valeur moyenne de l'énergie cinétique $\hat{T} = \hat{p}^2/(2m)$ et celle de l'énergie potentielle $\hat{V} = V(\hat{r})$ lorsque le système est placé dans un état propre $|\psi\rangle$ de l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$.

1. Montrer que pour tout opérateur $\hat{A}$, on a la relation $\langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle = 0$.
2. On considère l'opérateur $\hat{A} = \hat{x}\hat{p}_x + \hat{y}\hat{p}_y + \hat{z}\hat{p}_z$. Exprimer $[\hat{A}, \hat{H}]$ en fonction de $\hat{T}$ et $\hat{V}$.

3. En déduire une relation entre $\langle T \rangle$ et $\langle V \rangle$ puis appliquer le résultat obtenu aux cas de l'oscillateur harmonique et de l'atome d'hydrogène. Dans ce dernier cas, on en déduira la valeur de $\langle 1/r \rangle$ lorsque le système est dans l'état d'énergie $E_n = -e^2/(2n^2 a_1)$.

C.4 Théorème d'Ehrenfest

L'objet de cet exercice est d'appliquer l'éq. 1.69 au cas de la position et de l'impulsion d'une particule dont le mouvement à une dimension est gouverné par l'hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x}). \quad (\text{C.2})$$

1. Exprimer $d\langle x \rangle/dt$ à l'aide de $\langle p_x \rangle$.
2. Exprimer de même $d\langle p_x \rangle/dt$.
3. Commenter les résultats obtenus.

C.5 Propagation d'un paquet d'ondes libre

On s'intéresse dans cet exercice à l'étalement d'un paquet d'ondes libre pour une particule se propageant dans un espace à une dimension.

1. En vous aidant du théorème d'Ehrenfest généralisé, donner l'expression de $d\langle x^2 \rangle/dt$.
2. Montrer que $d^2\langle x^2 \rangle/dt^2$ ne dépend pas du temps.
3. En déduire que la variance $\Delta x(t)^2$ peut s'écrire comme une fonction quadratique du temps, puis exprimer en fonction de Δp_x le coefficient figurant devant le terme en t^2 .
4. On appelle Δx_0 la valeur minimale atteinte par la fonction $\Delta x(t)$, et on suppose que l'origine des temps est choisie de sorte que cette valeur soit atteinte à l'instant $t = 0$. En déduire l'expression de $\Delta x(t)$ en fonction de Δx_0 et Δp_x .
5. Interpréter le résultat obtenu, notamment dans le cas où $t \rightarrow +\infty$.

C.6 Inégalité de Heisenberg généralisée

On cherche à établir une relation d'incertitude pour deux grandeurs physiques associées à des observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ ne commutant pas. On appelle Δa et Δb les écarts quadratiques moyens associés à A et B , le système étant préparé dans un état $|\psi\rangle$ donné. On introduit les observables $\hat{A}' = \hat{A} - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \hat{I}$ et $\hat{B}' = \hat{B} - \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle \hat{I}$.

1. Montrer que $\Delta a^2 = \langle \psi | \hat{A}'^2 | \psi \rangle$ et $\Delta b^2 = \langle \psi | \hat{B}'^2 | \psi \rangle$.
2. Que dire de $[\hat{A}', \hat{B}']$?

3. On considère la grandeur $P(\lambda) = \|(\hat{A}' + i\lambda\hat{B}')|\psi\rangle\|^2$, où λ est un nombre réel. En étudiant le signe de $P(\lambda)$, montrer que le produit $\Delta a \Delta b$ admet une borne inférieure que l'on déterminera.
4. Appliquer l'inégalité obtenue au cas des observables $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$.
5. En appliquant l'inégalité au cas d'une particule de spin $1/2$ placée dans l'état $|+\rangle_z$, montrer que ΔS_x et ΔS_y atteignent leur valeur maximale et que $\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0$.

C.7 Théorème de non clonage

On considère un système constitué de deux sous-systèmes identiques (a) et (b). On suppose qu'à l'instant initial le système est dans l'état $|\Psi(t_0)\rangle = |a : \varphi_0\rangle \otimes |b : \varphi\rangle$, où $|\varphi_0\rangle$ est un état donné tandis que $|\varphi\rangle$ est un état arbitraire inconnu.

1. Montrer que, sans connaître l'état $|\varphi\rangle$, il est impossible de faire évoluer le système pour qu'à l'instant t_1 il soit dans l'état $|\Psi(t_1)\rangle = |a : \varphi\rangle \otimes |b : \varphi\rangle$. Ce résultat, appelé théorème de non clonage, démontre l'impossibilité de cloner l'état d'un premier atome sur un second atome sans détruire l'état du premier atome. Pour l'établir, on pourra considérer deux états $|b : \varphi\rangle$ et $|b : \varphi'\rangle$ bien choisis.
2. Est-il possible de faire évoluer le système vers l'état $|\Psi(t_1)\rangle = |a : \varphi\rangle \otimes |b : \varphi_0\rangle$?

C.8 Méthode numérique de calcul des bandes d'énergie

L'objet de cet exercice est d'étudier le principe de base de la méthode numérique utilisée pour effectuer le calcul dont le résultat est représenté Fig. 2.7. Cette méthode s'appuie sur le théorème de Bloch pour calculer les bandes d'énergie associées à un potentiel périodique à une dimension $V(x)$. On cherche donc une fonction propre d'énergie E que l'on écrit selon le théorème de Bloch

$$\psi(x) = u(x)e^{ikx} \quad (\text{C.3})$$

où $u(x)$ est une fonction périodique et $k \in [-\pi/a, \pi/a[$. On rappelle que toute fonction périodique comme $u(x)$ peut être décomposée selon une série de Fourier

$$u(x) = \sum_{K=-\infty}^{+\infty} u_K \exp(i2\pi Kx/a) \quad (\text{C.4})$$

où K est un nombre entier et où les coefficients u_K sont définis par

$$u_K = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} u(x) \exp(-i2\pi Kx/a) dx. \quad (\text{C.5})$$

On définit de même les coefficients de Fourier V_K associés au potentiel périodique $V(x)$.

1. Retrouver l'équation à laquelle obéit la fonction périodique $u(x)$.

2. Montrer que les coefficients de Fourier u_K obéissent à l'équation

$$\frac{(2\pi\hbar K/a + \hbar k)^2}{2m} u_K + \sum_{K'} V_{K-K'} u_{K'} = E u_K. \quad (\text{C.6})$$

3. Pour un potentiel $V(x)$ suffisamment régulier, que peut-on dire du coefficient de Fourier V_K lorsque $|K|$ tend vers l'infini ?

4. En déduire que le problème peut alors se ramener de manière approximative à la diagonalisation d'une matrice carrée de taille finie.

5. Décrire un algorithme permettant de calculer la structure de bande représentée Fig. 2.7.

C.9 Déplacement du niveau fondamental

On considère un système gouverné par l'hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, où l'effet de $\hat{W}$ peut être traité dans le cadre de la méthode des perturbations. On suppose que l'état fondamental de $\hat{H}_0$ est non dégénéré et que la valeur moyenne de $\hat{W}$ dans l'état fondamental est égale à zéro : $\langle 0 | \hat{W} | 0 \rangle = 0$. Que peut-on dire du déplacement du niveau fondamental au plus bas ordre pertinent de la méthode des perturbations ?

C.10 Méthode variationnelle appliquée à l'oscillateur harmonique

On applique dans cet exercice la méthode variationnelle à la recherche du niveau fondamental d'un oscillateur harmonique à une dimension, associé à l'hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2. \quad (\text{C.7})$$

1. On utilise dans un premier temps des fonctions d'essai de forme lorentzienne, données par l'expression

$$\varphi_a(x) = \frac{1}{x^2 + a^2}. \quad (\text{C.8})$$

On définit les intégrales

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(x^2 + a^2)^n} dx \quad (\text{C.9})$$

dont on donne les premiers éléments (voir éq. A.41) :

$$I_1 = \frac{\pi}{a} \quad I_2 = \frac{\pi}{2a^3} \quad I_3 = \frac{3\pi}{8a^5} \quad I_4 = \frac{5\pi}{16a^7}. \quad (\text{C.10})$$

Déterminer $E(a) = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle / \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle$ puis en déduire une approximation de l'énergie du niveau fondamental.

2. Procéder de même avec des fonctions d'essai gaussiennes, définies par

$$\chi_a(x) = \frac{1}{(2\pi a^2)^{1/4}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2}\right). \quad (\text{C.11})$$

On pourra s'aider des intégrales

$$J_n = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} dx \quad (\text{C.12})$$

dont on donne les premiers éléments (voir éq. A.38)

$$J_0 = 1 \quad J_1 = a^2 \quad J_2 = 3a^4. \quad (\text{C.13})$$

3. Laquelle des deux familles de fonctions d'essai donne-t-elle le meilleur résultat ? Commenter.

C.11 Méthode variationnelle appliquée à l'atome d'hydrogène

On applique dans cet exercice la méthode variationnelle à la recherche du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène. L'hamiltonien s'écrit ici

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{\hat{r}}, \quad (\text{C.14})$$

où $e^2 = q^2/(4\pi\epsilon_0)$. On utilisera des fonctions d'essai exponentiellement décroissantes, définies par

$$\varphi_a(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right). \quad (\text{C.15})$$

On pourra s'aider des intégrales (voir éq. A.19)

$$I_n(a) = \int_0^{+\infty} x^n e^{-x/a} dx = n! a^{n+1}. \quad (\text{C.16})$$

1. Vérifier que les fonctions d'essai $\varphi_a(\vec{r})$ sont normées.
2. Calculer $\langle \varphi_a | 1/\hat{r} | \varphi_a \rangle$.
3. Pour une fonction d'onde $\psi(\vec{r}) = f(r)$ ne dépendant que de $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, évaluer $\|\hat{p}_x |\psi\rangle\|^2$ puis en déduire que

$$\langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle = 4\pi\hbar^2 \int_0^{+\infty} |f'(r)|^2 r^2 dr, \quad (\text{C.17})$$

où $f'(r) = df/dr$.

4. Calculer $E(a) = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle$.
5. En déduire une approximation de l'énergie du niveau fondamental. Commenter le résultat

obtenu.

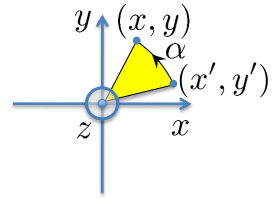
6. Décrire qualitativement ce que l'on aurait obtenu dans le cas d'une fonction d'essai gaussienne de largeur a variable.

C.12 Moment cinétique orbital

L'objet de cet exercice est de vérifier explicitement que le moment cinétique orbital, $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$, obéit bien aux propriétés générales attendues pour un moment cinétique. On considère pour cela une rotation d'angle α autour de l'axe z transformant le repère $\{x', y', z'\}$ en $\{x, y, z\}$, selon la relation

$$\begin{cases} x = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha \\ y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha \\ z = z' \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha \\ y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z' = z \end{cases} \quad (\text{C.18})$$

où l'on a exprimé les coordonnées $\{x', y', z'\}$ à partir des coordonnées $\{x, y, z\}$ à l'aide d'une rotation d'angle $-\alpha$. La rotation considérée est schématisé par la figure ci-contre. Par définition, l'action de l'opérateur rotation $\hat{R}_{z,\alpha}$ sur une fonction d'onde $\psi(x, y, z)$ s'écrira alors selon la relation ci-dessous.



$$\left(\hat{R}_{z,\alpha} \psi \right) (x, y, z) = \psi(x', y', z') \quad (\text{C.19})$$

1. En supposant que l'angle α est petit, développer l'expression ci-dessus au premier ordre en α . En déduire que $\hat{L}_z$ est bien le générateur infinitésimal des rotations autour de l'axe z .

2. On rappelle que

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \quad (\text{C.20})$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad (\text{C.21})$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (\text{C.22})$$

Calculer explicitement le commutateur $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$.

C.13 Construction des premières harmoniques sphériques

L'objet de cet exercice est de construire les premières harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$, notamment pour $\ell = 0$ et $\ell = 1$. On rappelle les relations vues en cours

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = F_{\ell,m}(\theta) \exp(im\varphi) \quad (\text{C.23})$$

et

$$\hat{L}_{\pm} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} \hbar Y_{\ell,m \pm 1}(\theta, \varphi) \quad (\text{C.24})$$

où

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (\text{C.25})$$

On rappelle que les fonctions $Y(\theta, \varphi)$ sont normalisées selon la relation

$$\langle Y | Y \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1. \quad (\text{C.26})$$

1. Rappeler l'équation différentielle du premier ordre dont $Y_{\ell, -\ell}(\theta, \varphi)$ est solution. En déduire une équation portant sur $F_{\ell, -\ell}(\theta)$ et montrer que $F_{\ell, -\ell}(\theta) = c_\ell \sin^\ell \theta$, où c_ℓ est une constante de normalisation.

2. Déterminer la constante de normalisation c_ℓ , en vous aidant de l'expression ci-dessous que l'on admettra (et qui pourrait aisément être démontrée par intégration par parties).

$$I_\ell = \int_0^\pi \sin^{2\ell+1} \theta d\theta = 2 \frac{(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell+1)!} \quad (\text{C.27})$$

3. Déterminer les fonctions $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ pour $\ell = 0$ puis pour $\ell = 1$.

C.14 Parité des harmoniques sphériques

On considère l'opérateur parité $\hat{\Pi}$ défini par $\hat{\Pi} |\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle$. On rappelle l'action de cet opérateur sur une fonction d'onde exprimée en coordonnées cartésiennes, $\hat{\Pi} \psi(\vec{r}) = \psi(-x, -y, -z)$, ou en coordonnées sphériques, $\hat{\Pi} \psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$. L'objet de cet exercice est de démontrer l'éq. 4.62 annoncée en 4.4.4, à savoir

$$\hat{\Pi} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = Y_{\ell, m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell, m}(\theta, \varphi). \quad (\text{C.28})$$

1. Exprimer $\hat{\Pi} \hat{x}$ en fonction de $\hat{x} \hat{\Pi}$.
2. Exprimer de même $\hat{\Pi} \hat{p}_y$ en fonction de $\hat{p}_y \hat{\Pi}$.
3. En déduire l'expression des commutateurs $[\hat{\Pi}, \hat{x} \hat{p}_y]$ et $[\hat{\Pi}, \hat{L}_z]$.
4. Que peut-on dire du commutateur $[\hat{\Pi}, \hat{L}_+]$?
5. Montrer que les harmoniques sphériques ont une parité bien définie (ce qui signifie que les fonctions $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ sont des fonctions propres de l'opérateur parité).
6. Montrer que $\hat{\Pi} Y_{\ell, -\ell}(\theta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell, -\ell}(\theta, \varphi)$.
7. En déduire que $\hat{\Pi} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$.

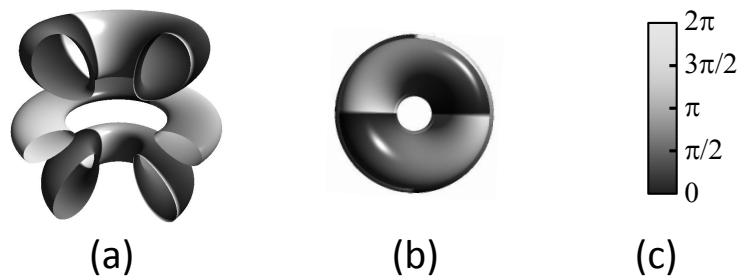
C.15 Atomes hydrogéoïdes

On appelle atome hydrogéoïde un ion positif constitué d'un atome de rang Z ionisé $Z - 1$ fois, comme He^+ ou Li^{++} . On fera l'hypothèse que la masse réduite μ peut être prise égale à celle de l'électron m_e .

1. Ecrire l'hamiltonien
2. Ecrire les valeurs des niveaux d'énergie
3. Que peut-on dire du rayon de Bohr d'un ion hydrogéoïde ?

C.16 Reconnaître une orbitale atomique

La Figure ci-dessous représente une orbitale atomique $\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)$ de l'atome d'hydrogène, tracée selon les conventions utilisées en cours. On a représenté une vue écorchée (a), de haut (b), ainsi que l'échelle de niveaux de gris permettant de coder la phase (c). Donner les valeurs de n , ℓ et m , en justifiant votre réponse.



C.17 Invariance de jauge

En procédant comme en 6.3, on considère un changement de jauge

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t) \quad (\text{C.29})$$

$$\Phi'(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial\chi}{\partial t} \quad (\text{C.30})$$

associé à la fonction $\chi(\vec{r}, t)$, qui est maintenant fonction du temps. On introduit la transformation unitaire $\hat{T}$ permettant de passer de $|\psi(t)\rangle$ à $|\psi'(t)\rangle$ selon l'expression

$$\psi'(\vec{r}, t) = \hat{T}\psi(\vec{r}, t) = \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right)\psi(\vec{r}, t). \quad (\text{C.31})$$

Vérifier que, si $|\psi(t)\rangle$ est solution de l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien $\hat{H}$, alors $|\psi'(t)\rangle$ est solution de l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien $\hat{H}'$ dans la nouvelle jauge.

C.18 Niveaux de Landau

On considère une particule chargée placée dans un champ magnétique uniforme orienté selon

l'axe z . On utilisera la jauge de Landau.

1. Ecrire l'hamiltonien $\hat{H}$ du système.
2. Vérifier que l'hamiltonien commute avec $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$ et en déduire sous quelle forme peuvent être recherchées les fonctions propres de l'hamiltonien.
3. A l'aide d'un changement de variable approprié, déterminer les valeurs propres et les fonctions propres de $\hat{H}$ en vous ramenant au problème de l'oscillateur harmonique à une dimension.
4. On s'intéresse maintenant au cas d'une structure semiconductrice à puits quantiques où le mouvement de la particule selon z est confiné dans le plan $z = 0$. Que dire des niveaux d'énergie ?

C.19 Evolution d'un système à deux niveaux

L'objet de cet exercice est de résoudre de manière exacte le problème d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation constante, puis de comparer avec le résultat obtenu à l'aide de la méthode des perturbations dépendant du temps.

On écrit l'hamiltonien du système sous la forme $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, avec $\hat{H}_0 = \hbar\omega_i |i\rangle\langle i| + \hbar\omega_f |f\rangle\langle f|$ et $\hat{W} = (\hbar\Omega_0/2)(|f\rangle\langle i| + |i\rangle\langle f|)$, où Ω_0 est une quantité réelle. On introduit la grandeur

$$\Omega = \sqrt{\omega_{fi}^2 + \Omega_0^2} \quad (\text{C.32})$$

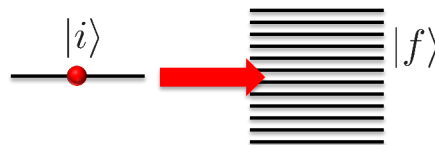
et l'angle θ défini par

$$\omega_{fi} = \Omega \cos \theta \quad \text{et} \quad \Omega_0 = \Omega \sin \theta. \quad (\text{C.33})$$

1. Diagonaliser l'hamiltonien de manière exacte et exprimer le résultat à l'aide de ω_{fi} , Ω et θ .
2. Sachant que le système est placé dans l'état $|i\rangle$ l'instant $t = 0$, calculer de manière exacte l'état $|\psi(t)\rangle$ pour $t \geq 0$ puis en déduire la probabilité de transition $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t)$.
3. Commenter le résultat obtenu.
4. Traiter le même problème à l'aide de la méthode des perturbations dépendant du temps. Discuter le domaine de validité selon les valeurs des paramètres.

C.20 Désexcitation d'un état couplé à un continuum

On considère un système placé dans un état initial $|i\rangle$ couplé à un continuum d'états finals $|f\rangle$, comme représenté ci-dessous.



On fait l'hypothèse que l'hamiltonien s'écrit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$, les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ étant des états propres de $\hat{H}_0$ (avec $\hat{H}_0|i\rangle = \hbar\omega_i|i\rangle$ et $\hat{H}_0|f\rangle = \hbar\omega_f|f\rangle$). On suppose en outre que les seuls éléments

de matrice non nuls du terme de couplage $\hat{W}$ sont ceux faisant intervenir à la fois l'état initial et l'un des états finals. Comme dans le cours, ces éléments de matrice $\langle f|\hat{W}|i\rangle = W_{fi}(E_f)$ seront supposés ne dépendre que de l'énergie E_f de l'état final impliqué. Enfin, pour simplifier les calculs, on supposera que la fonction $g(\omega) = |W_{fi}(E_i + \hbar\omega)|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)$ est paire et varie lentement avec ω ($\rho(E_f)$ étant la densité d'états finals). On posera

$$|\psi(t)\rangle = \gamma_i(t) \exp(-i\omega_i t)|i\rangle + \sum_f \gamma_f(t) \exp(-i\omega_f t)|f\rangle. \quad (\text{C.34})$$

1. A l'aide des résultats établis en cours, rappeler les expressions de $\dot{\gamma}_i(t)$ et $\dot{\gamma}_f(t)$.
2. Etablir une équation intégral-différentielle portant sur $\gamma_i(t)$, que l'on exprimera à l'aide de la fonction

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (\text{C.35})$$

3. Compte tenu des hypothèses effectuées sur la fonction $g(\omega)$, que peut-on en conclure sur sa transformée de Fourier $g(t)$?

4. On suppose que le terme de couplage est suffisamment faible pour que l'échelle de variation de $\gamma_i(t)$ soit beaucoup plus lente que l'inverse de la largeur $\Delta\omega$ de la fonction $g(\omega)$. En déduire une équation d'évolution simplifiée de $\gamma_i(t)$ faisant intervenir le taux de transition calculé en cours

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}(E_f = E_i)|^2 \rho(E_f = E_i). \quad (\text{C.36})$$

5. En déduire l'évolution temporelle de la population subsistant dans l'état initial. Retrouve-t-on le résultat du cours aux temps courts?

Annexe D

Correction des exercices

D.1 Base continue

Projetons l'éq. C.1 sur le bra $\langle a|$. On obtient alors

$$\langle a|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle a'|\psi\rangle \langle a|a'\rangle da'$$

Si on note $f(a) = \langle a|\psi\rangle$, on obtient donc $f(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(a') \langle a|a'\rangle da'$. Cette dernière relation, valable pour toute fonction $f(a)$, est la définition même de la distribution de Dirac. On peut donc en déduire $\langle a|a'\rangle = \delta(a - a') = \delta(a' - a)$. Cette relation vient remplacer la relation d'orthonormalité rencontrée pour une base hilbertienne. On en déduit en particulier $\langle a|a\rangle = \delta(0) = +\infty$. Les vecteurs propres d'un opérateur dont le spectre est continu ne peuvent donc pas appartenir à l'espace de Hilbert, ce que nous avons déjà rencontré pour les vecteurs propres des opérateurs position et impulsion.

D.2 Calcul de quelques commutateurs

1. On a

$$\langle x|[\hat{x}, \hat{p}_x]|\psi\rangle = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \psi(x) = i\hbar \psi(x) = i\hbar \langle x|\psi\rangle$$

d'où $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{I}$.

2. On peut écrire $[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x + \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] = 2i\hbar \hat{p}_x$.

3. Regardons l'action de l'opérateur $\hat{p}_x$ sur le produit $f(x, y, z)\psi(x, y, z)$, où $\psi(\vec{r})$ est une fonction d'onde quelconque.

$$\begin{aligned} \hat{p}_x f(x, y, z) \psi(x, y, z) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} f(x, y, z) \psi(x, y, z) \\ &= -i\hbar \left(\frac{\partial f}{\partial x} \psi(x, y, z) + f(x, y, z) \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\ &= -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} \psi(x, y, z) + f(x, y, z) \hat{p}_x \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

On en déduit

$$(\hat{p}_x f(x, y, z) - f(x, y, z) \hat{p}_x) \psi(x, y, z) = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x} \psi(x, y, z)$$

Ceci étant vrai pour toute fonction ψ , on en déduit que

$$[\hat{p}_x, f(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})] = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}).$$

En posant $f(x, y, z) = x$, on retrouve bien le résultat $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{I}$ établi plus haut.

4. Il suffit de calculer $\partial g / \partial x$. On a

$$\frac{\partial g(r(x))}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x}$$

et

$$\frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{\partial x} = \frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r}$$

d'où la relation

$$[\hat{p}_x, g(\hat{r})] = -i\hbar \frac{\hat{x}}{\hat{r}} g'(\hat{r})$$

où $g'(r) = dg/dr$.

D.3 Théorème du Viriel

1. On a $\langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} E | \psi \rangle - \langle \psi | E \hat{A} | \psi \rangle = 0$.

2. On a

$$[\hat{x} \hat{p}_x, \hat{T}] = \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{p}_x^2] \hat{p}_x = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x^2,$$

où l'on a utilisé la valeur de $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$ obtenue à l'exercice précédent. D'où $[\hat{A}, \hat{T}] = i\hbar \hat{p}^2/m = 2i\hbar \hat{T}$. Par ailleurs,

$$[\hat{x} \hat{p}_x, V(\hat{r})] = \hat{x} [\hat{p}_x, V(\hat{r})] = -i\hbar \frac{\hat{x}^2}{\hat{r}} V'(\hat{r}),$$

où l'on a utilisée la valeur de $[\hat{p}_x, V(\hat{r})]$ obtenue à l'exercice précédent. On en déduit

$$[\hat{A}, V(\hat{r})] = -i\hbar \frac{\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2}{\hat{r}} V'(\hat{r}) = -i\hbar \hat{r} V'(\hat{r}) = -i\hbar k V(\hat{r}),$$

car compte tenu de la forme de $V(r)$, on a $rV'(r) = kV(r)$. On en déduit $[\hat{A}, \hat{H}] = i\hbar(2\hat{T} - k\hat{V})$.

3. On en déduit que si le système est dans un état propre de l'hamiltonien, alors

$$2\langle T \rangle = k\langle V \rangle.$$

Pour l'oscillateur harmonique ($k = 2$), on trouve $\langle T \rangle = \langle V \rangle$, tandis que pour un potentiel Coulom-

bien ($k = -1$), on obtient $\langle T \rangle = -\langle V \rangle / 2$. Dans le cas de l'hydrogène, on en déduit

$$E_n = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -\frac{\langle V \rangle}{2} + \langle V \rangle = \frac{\langle V \rangle}{2} = \frac{e^2}{2} \left\langle \frac{-1}{r} \right\rangle.$$

On obtient donc $\langle 1/r \rangle = 1/(n^2 a_1)$.

D.4 Théorème d'Ehrenfest

1. D'après le théorème d'Ehrenfest généralisé, on a

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{x}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle$$

or

$$[\hat{x}, \hat{H}] = [\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}] = \frac{1}{2m} 2i\hbar p_x = i\hbar \frac{\hat{p}_x}{m}$$

où l'on a utilisé la relation $[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2i\hbar \hat{p}_x$ établie en C.2. On en déduit la relation

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p_x \rangle}{m}.$$

2. On a de même

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{p}_x, \hat{H}] | \psi(t) \rangle$$

or

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = [\hat{p}_x, V(\hat{x})] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}(\hat{x})$$

où l'on a utilisé l'un des résultats de l'exercice C.2. On en déduit la relation

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

3. La première relation obtenue reproduit, pour les valeurs moyennes, la relation classique

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m}$$

entre vitesse et impulsion. La seconde relation ressemble beaucoup à la relation classique

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{dV}{dx}$$

reliant la dérivée de l'impulsion à la force, elle-même égale à l'opposé du gradient du potentiel. Mais on ne peut pas pour autant dire que la position moyenne d'un paquet d'ondes obéit aux mêmes lois qu'un objet classique. En témoigne par exemple l'effet tunnel. Ce n'est que lorsque le potentiel

varie lentement devant la taille du paquet d'ondes que l'on pourra faire l'approximation

$$\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \approx \frac{\partial V}{\partial x}(\langle x \rangle)$$

ce qui nous permettra de retrouver la relation classique entre accélération et force. On peut également citer le cas particulier de l'oscillateur harmonique, pour lequel la moyenne de la force (proportionnelle à x) est égale à la force au point moyen, ce qui donne une évolution sinusoïdale en mécanique quantique comme en mécanique classique.

D.5 Propagation d'un paquet d'ondes libre

1. D'après le théorème d'Ehrenfest généralisé, on peut écrire

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{x}^2, \hat{H}] | \psi(t) \rangle$$

Calculons le commutateur

$$[\hat{x}^2, \hat{H}] = \hat{x}[\hat{x}, \hat{H}] + [\hat{x}, \hat{H}]\hat{x} = \frac{i\hbar}{m} (\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}),$$

où nous avons utilisé le résultat $[\hat{x}, \hat{H}] = i\hbar\hat{p}_x/m$ établi à l'exercice C.4. On en déduit

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{\langle \psi(t) | (\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}) | \psi(t) \rangle}{m}.$$

2. D'après le théorème d'Ehrenfest, on peut écrire

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | (\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}) | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}), \hat{H}] | \psi(t) \rangle$$

Or, pour une particule libre, l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m},$$

ce qui nous permet d'écrire $[\hat{p}_x, \hat{H}] = 0$. On en déduit

$$[\hat{x}\hat{p}_x, \hat{H}] = [\hat{x}, \hat{H}]\hat{p}_x = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x^2.$$

On peut écrire de même

$$[\hat{p}_x\hat{x}, \hat{H}] = \hat{p}_x[\hat{x}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x^2.$$

On en déduit

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | (\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}) | \psi(t) \rangle = \frac{2\langle p_x^2 \rangle}{m}.$$

et donc

$$\frac{d^2\langle x^2 \rangle}{dt^2} = \frac{2\langle p_x^2 \rangle}{m^2}.$$

Cette grandeur est indépendante du temps car pour une particule libre toute fonction de l'impulsion se conserve (ce dont on peut se convaincre immédiatement à l'aide du théorème d'Ehrenfest puisque $[f(\hat{p}_x), \hat{H}] = 0$).

3. En intégrant deux fois le résultat obtenu à la question précédente, on peut écrire

$$\langle x^2 \rangle(t) = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{m^2} t^2 + Bt + C.$$

Par ailleurs, on sait d'après l'exercice C.4 que

$$\langle x \rangle(t) = \frac{\langle p_x \rangle}{m} t + \langle x \rangle(t=0).$$

En élevant au carré, on obtient

$$\langle x \rangle^2(t) = \frac{\langle p_x \rangle^2}{m^2} t^2 + B't + C'.$$

Sachant que $\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, on en déduit

$$\Delta x(t)^2 = \frac{\Delta p_x^2}{m^2} t^2 + B''t + C'',$$

où l'on a utilisé $\Delta p_x^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2$.

4. D'après la question précédente, la fonction $\Delta x(t)^2$ est une parabole de courbure positive. Le choix proposé pour l'origine des temps nous permet d'affirmer que le sommet de cette parabole est atteint à l'instant $t = 0$, et donc que la constante d'intégration B'' est nulle. Par ailleurs, la constante d'intégration C'' est simplement égale à la valeur atteinte en $t = 0$, soit Δx_0^2 . On en déduit

$$\Delta x(t) = \sqrt{\frac{\Delta p_x^2}{m^2} t^2 + \Delta x_0^2},$$

ce qui correspond à une variation hyperbolique de la largeur $\Delta x(t)$ du paquet d'ondes.

5. On en déduit que le paquet d'ondes va s'étaler au cours du temps, ce qui est une conséquence directe de la relation d'incertitude de Heisenberg, puisque

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x_0}.$$

Lorsque t tend vers l'infini, on obtient la relation approchée

$$\Delta x(t) \underset{t \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{\Delta p_x}{m} t,$$

qui correspond à l'asymptote de l'hyperbole. On peut interpréter ce résultat en remarquant que la dispersion Δp_x des impulsions constituant notre paquet d'ondes a pour conséquence une dispersion $\Delta p_x/m$ des vitesses, ce qui conduit à un étalement $(\Delta p_x/m)t$ des positions atteintes à l'instant t . Cette approximation est valide pour un instant t tel que que l'étalement initial du paquet d'ondes, Δx_0 , soit négligeable devant l'étalement dû à la dispersion des vitesses.

D.6 Inégalité de Heisenberg généralisée

1. On a évidemment $\langle A' \rangle = \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0$, et de même $\langle B' \rangle = 0$. Par ailleurs,

$$\langle A'^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - 2\langle \langle A \rangle A \rangle + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \Delta a^2$$

On retrouve les deux définitions de la variance : soit la différence entre la moyenne du carré et le carré de la moyenne, soit la moyenne du carré de l'écart à la valeur moyenne. On a évidemment le même résultat avec B : $\Delta b^2 = \langle \psi | \hat{B}'^2 | \psi \rangle$.

2. Le changement d'origine ne change évidemment pas le commutateur, car l'identité commute avec tout autre opérateur :

$$[\hat{A}', \hat{B}'] = [\hat{A} - \langle A \rangle \hat{I}, \hat{B} - \langle B \rangle \hat{I}] = [\hat{A}, \hat{B}] - [\langle A \rangle \hat{I}, \hat{B}] - [\hat{A}, \langle B \rangle \hat{I}] + [\langle A \rangle \hat{I}, \langle B \rangle \hat{I}] = [\hat{A}, \hat{B}]$$

3. On a

$$\begin{aligned} P(\lambda) &= \langle \psi | (\hat{A}' - i\lambda \hat{B}')(\hat{A}' + i\lambda \hat{B}') | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \left(\hat{A}'^2 + i\lambda(\hat{A}'\hat{B}' - \hat{B}'\hat{A}') + \lambda^2 \hat{B}'^2 \right) | \psi \rangle \\ &= \langle B'^2 \rangle \lambda^2 + i\lambda \langle \psi | [\hat{A}', \hat{B}'] | \psi \rangle + \langle A'^2 \rangle \\ &= \Delta b^2 \lambda^2 + i\lambda \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \Delta a^2 \end{aligned}$$

On peut tout d'abord s'assurer que c'est un polynôme du second degré à coefficient réels, car $i[\hat{A}, \hat{B}]$ est hermitien et sa valeur moyenne est donc réelle. Ce polynôme du second degré doit être positif pour tout λ , et ne peut donc admettre de racines distinctes. Son discriminant est donc négatif ou nul, ce qui nous donne l'inégalité

$$|\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle|^2 - 4\Delta a^2 \Delta b^2 \leq 0$$

soit

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle|$$

qui nous donne la relation d'incertitude généralisée (éq. 1.66).

4. On sait que $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{I}$. Notre inégalité nous permet donc de retrouver l'inégalité de Heisenberg $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$.

5. Remarquons que

$$\Delta S_x^2 = \langle S_x^2 \rangle - \langle S_x \rangle^2 \leq \langle S_x^2 \rangle = \hbar^2/4.$$

ΔS_x atteint donc sa valeur maximale, $\hbar/2$, ssi $\langle S_x \rangle = 0$. Sachant que $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$, l'inégalité de Heisenberg généralisée nous donne

$$\Delta S_x \Delta S_y \geq \frac{1}{2} |{}_z \langle + | [\hat{S}_x, \hat{S}_y] | + \rangle_z| = \frac{\hbar}{2} |{}_z \langle + | \hat{S}_z | + \rangle_z| = \frac{\hbar^2}{4}.$$

Par ailleurs,

$$\Delta S_x \Delta S_y \leq \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{4}.$$

On en déduit que $\Delta S_x \Delta S_y = \hbar^2/4$ et donc que $\Delta S_x = \Delta S_y = \hbar/2$, ce qui implique $\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0$. Les grandeurs physiques S_x , S_y et S_z , associées à des observables qui ne commutent pas, sont ainsi incompatibles. Une connaissance parfaite de S_z a pour conséquence une incertitude maximale sur S_x et S_y . On aurait bien entendu pu retrouver directement ce résultat à l'aide d'un calcul direct des valeurs moyennes de $\hat{S}_x$ et $\hat{S}_y$ lorsque le système est placé dans l'état $|+\rangle_z$.

D.7 Théorème de non clonage

1. Comme établi en cours, le produit scalaire est une grandeur conservée :

$$\langle \Psi(t_1) | \Psi'(t_1) \rangle = \langle \Psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t_1, t_0) \hat{U}(t_1, t_0) | \Psi'(t_0) \rangle = \langle \Psi(t_0) | \Psi'(t_0) \rangle$$

car $\hat{U}(t_1, t_0)$ est un opérateur unitaire. A l'instant t_0 , ce produit scalaire s'écrit

$$\langle \Psi(t_0) | \Psi'(t_0) \rangle = \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle \langle \varphi | \varphi' \rangle = \langle \varphi | \varphi' \rangle.$$

Si l'on pouvait avoir $|\Psi(t_1)\rangle = |a : \varphi\rangle \otimes |b : \varphi\rangle$, le produit scalaire à l'instant t_1 s'écrirait

$$\langle \Psi(t_1) | \Psi'(t_1) \rangle = \langle \varphi | \varphi' \rangle \langle \varphi | \varphi' \rangle = \langle \varphi | \varphi' \rangle^2.$$

Il suffit de choisir $\langle \varphi | \varphi' \rangle \in]0, 1[$ pour en conclure qu'il est impossible de réaliser un tel clonage, sauf si l'on sait que les états $|\varphi\rangle$ possibles appartiennent à une base orthonormée. Il est donc impossible de cloner un état quantique arbitraire.

2. Dans ce cas, le produit scalaire s'écrit

$$\langle \Psi(t_1) | \Psi'(t_1) \rangle = \langle \varphi | \varphi' \rangle \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi | \varphi' \rangle$$

ce qui conserve bien le produit scalaire. Une telle évolution est donc possible. Ce processus où l'état quantique est transféré de (b) vers (a) est appelé la *téléportation quantique*.

D.8 Méthode numérique de calcul des bandes d'énergie

1. En remplaçant $\psi(x)$ par son expression dans l'équation $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$, on obtient

$$\frac{1}{2m}(\hat{p}_x + \hbar k)^2 u(x) + V(x)u(x) = Eu(x),$$

où l'on a utilisé l'identité $\hat{p}_x e^{ikx} u(x) = e^{ikx} (\hat{p}_x + \hbar k) u(x)$ (éq. 2.95).

2. On a $\hat{p}_x \exp(i2\pi Kx/a) = (2\pi\hbar K/a) \exp(i2\pi Kx/a)$. Par ailleurs,

$$V(x)u(x) = \sum_{K, K'} V_K u_K \exp(i2\pi(K + K')x/a) = \sum_{K, K'} V_{K-K'} u_{K'} \exp(i2\pi Kx/a)$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit donc

$$\sum_K \left(\frac{(2\pi\hbar K/a + \hbar k)^2}{2m} u_K + \sum_{K'} V_{K-K'} u_{K'} \right) \exp(i2\pi Kx/a) = \sum_K E u_K \exp(i2\pi Kx/a)$$

La décomposition de Fourier étant unique, on en déduit l'équation demandée.

3. On s'attend à ce que V_K tende vers zéro lorsque $|K|$ tend vers l'infini. En pratique, la distribution des coefficient V_K est d'autant plus large que $V(x)$ varie rapidement, ce qui est l'équivalent de la relation d'incertitude de Heisenberg pour les séries de Fourier. Plus précisément, si on appelle δx l'échelle caractéristique la plus rapide de variation de la fonction $V(x)$, on sait que V_K sera négligeable pour $K\delta x \gg a$. En d'autres termes, des sinusoïdes de période beaucoup plus petite que δx ne contribueront pas de manière significative à la série de Fourier représentant $V(x)$.

4. L'éq. C.6 correspond à la recherche des vecteurs propres (dont les composantes sont les coefficients u_K) d'une matrice de dimension infinie, pour les valeurs propres E . Dans la base choisie, le terme d'énergie cinétique est diagonal tandis que le terme d'énergie potentielle correspond à une matrice non diagonale dont les éléments de matrice s'écrivent $\langle K | \hat{V} | K' \rangle = V_{K-K'}$. D'après la question précédente, les éléments non négligeables de cette matrice sont proche de la diagonale. Par ailleurs, si on cherche les niveaux de plus basse énergie, on pourra donc tronquer la matrice en ne conservant que les valeurs de K pour lesquelles $|K| \leq N$, ou N est un nombre entier qu'il faudra choisir selon la forme du potentiel (par exemple $N \sim 10a/\delta x$).

5. On obtient finalement l'algorithme suivant :

- Calculer les $2N + 1$ coefficients de Fourier V_K et la matrice $\langle K | \hat{V} | K' \rangle = V_{K-K'}$
- Effectuer une boucle sur k variant continûment de $-\pi/a$ à π/a
- Pour chaque valeur de k , calculer la matrice de $\hat{H}_k$ comme la somme d'une matrice diagonale correspondant au terme d'énergie cinétique et de la matrice de $\hat{V}$ tabulée ci-dessus.
- Diagonaliser $\hat{H}_k$ et conserver les premières valeurs propres $E_{n,k}$ (ne pas utiliser les plus grandes valeurs propres qui ne sont pas exactes en raison de la troncation de la matrice).
- Représenter $E_{n,k}$ en fonction de k .

D.9 Déplacement du niveau fondamental

Le niveau fondamental sera toujours décalé vers le bas. En effet, le déplacement au premier ordre $\delta E^{(1)} = \langle 0 | \hat{W} | 0 \rangle$ est nul. Il faut donc aller au second ordre de la méthode des perturbations. On obtient dans ce cas

$$\delta E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle m | \hat{W} | 0 \rangle|^2}{E_0 - E_m} < 0$$

car $E_0 < E_m$ pour $m \neq 0$. Le niveau fondamental est donc décalé vers le bas.

D.10 Méthode variationnelle appliquée à l'oscillateur harmonique

1. Le carré de la norme de la fonction d'essai s'écrit

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(x^2 + a^2)^2} dx = I_2 = \frac{\pi}{2a^3}.$$

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a | \hat{x}^2 | \varphi_a \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{(x^2 + a^2)^2} dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 + a^2}{(x^2 + a^2)^2} dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a^2}{(x^2 + a^2)^2} dx \\ &= I_1 - a^2 I_2 = \frac{\pi}{a} - \frac{\pi}{2a} = \frac{\pi}{2a} \end{aligned}$$

Remarquons au passage que $\langle x^2 \rangle = (\pi/(2a))/(\pi/(2a^3)) = a^2$, soit $\Delta x = a$. Enfin, $\langle \varphi_a | \hat{p}_x^2 | \varphi_a \rangle = \|\hat{p}_x \varphi_a\|^2$, or

$$\hat{p}_x \varphi_a(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \frac{1}{x^2 + a^2} = \frac{\hbar}{i} \frac{-2x}{(x^2 + a^2)^2}$$

et

$$\begin{aligned} \|\hat{p}_x \varphi_a\|^2 &= \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{4x^2}{(x^2 + a^2)^4} dx \\ &= 4\hbar^2 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 + a^2}{(x^2 + a^2)^4} dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a^2}{(x^2 + a^2)^4} dx \right) \\ &= 4\hbar^2 (I_3 - a^2 I_4) = \frac{\pi \hbar^2}{4a^5} \end{aligned}$$

On peut finalement en déduire

$$\langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle = \frac{\langle \varphi_a | \hat{p}_x^2 | \varphi_a \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \varphi_a | \hat{x}^2 | \varphi_a \rangle = \frac{\pi \hbar^2}{8ma^5} + \frac{\pi m \omega^2}{4a}$$

ou encore, après division par $\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle$,

$$E_\ell(a) = \frac{\hbar^2}{4ma^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} + m \omega^2 a^2 \right) \quad (\text{D.1})$$

On pourrait déterminer le minimum en dérivant par rapport à a^2 , mais il est plus rapide de remarquer que la moyenne arithmétique $(\lambda + \mu)/2$ de deux nombres λ et μ est minorée par la moyenne géométrique $\sqrt{\lambda\mu}$ (car $(\sqrt{\lambda} - \sqrt{\mu})^2$ est positif ou nul). On peut remarquer en outre que ce minimum est atteint lorsque $\lambda = \mu$. En appliquant cette méthode à la moyenne arithmétique apparaissant dans l'éq. D.1, on obtient

$$E_\ell(a) \geq \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2} m \omega^2 a^2} = \frac{\hbar \omega}{\sqrt{2}}$$

valeur qui sera atteinte pour $a_{\min}$ tel que les deux termes de la moyenne soient identiques, soit

$$\frac{\hbar^2}{2ma_{\min}^2} = m \omega^2 a_{\min}^2$$

ou encore

$$a_{\min} = \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega}}$$

2. Sachant que $J_0 = 1$, on peut affirmer que la fonction d'essai $\chi_a(x)$ est normée. Par ailleurs, la relation $J_1 = a^2$ nous permet d'écrire $\langle x^2 \rangle = a^2$ (soit ici encore $\Delta x = a$). Enfin

$$\hat{p}_x \varphi_a(x) = \frac{\hbar - 2x}{i} \frac{1}{4a^2} \varphi_a(x) = -\frac{\hbar x}{2ia^2} \varphi_a(x)$$

et

$$\langle p_x^2 \rangle = \|\hat{p}_x |\varphi_a\rangle\|^2 = \frac{\hbar^2}{4a^4} \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4a^2}$$

On en déduit

$$E_g(a) = \frac{\hbar^2}{8ma^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 a^2$$

Comme plus haut, cette grandeur est minimisée par la moyenne géométrique, soit

$$E_g(a) \geq \sqrt{\frac{\hbar^2}{4ma^2} m\omega^2 a^2} = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

A nouveau, le minimum sera atteint lorsque les deux termes contribuant à la moyenne seront identiques, soit $\hbar^2/(4ma^2) = m\omega^2 a^2$, c'est à dire

$$a_{\min} = \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

3. Même sans avoir connaissance du résultat exact, on peut affirmer que les fonctions gaussiennes donnent un meilleur résultat car le minimum obtenu est plus petit que celui obtenu avec des lorentziennes. En effet, la méthode variationnelle donnant une borne supérieure de la valeur exacte, plus le résultat obtenu est petit et plus il sera proche du résultat exact. De plus, sachant que la fonction d'onde associée à l'état fondamental de l'oscillateur est une gaussienne, le second ensemble de fonctions d'essai contient la fonction exacte, de sorte que le minimum obtenu est égal à la valeur exacte de l'énergie du niveau fondamental, soit $\hbar\omega/2$.

D.11 Méthode variationnelle appliquée à l'atome d'hydrogène

1. Le carré de la norme de la fonction d'essai s'écrit

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = \iiint |\varphi_a(\vec{r})|^2 d^3r = \frac{1}{\pi a^3} \int_0^{+\infty} \exp\left(-2\frac{r}{a}\right) 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3} I_2\left(\frac{a}{2}\right) = 1.$$

2. On obtient

$$\langle \varphi_a | \frac{1}{\hat{r}} | \varphi_a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} |\varphi_a(\vec{r})|^2 d^3r = \frac{1}{\pi a^3} \int_0^{+\infty} \exp\left(-2\frac{r}{a}\right) 4\pi r dr = \frac{4}{a^3} I_1\left(\frac{a}{2}\right) = \frac{1}{a}.$$

3. On a

$$\hat{p}_x \psi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} f(r) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial r}{\partial x} \frac{df}{dr} = \frac{\hbar}{i} \frac{x}{r} f'(r).$$

On en déduit

$$\langle p_x^2 \rangle = \langle \hat{p}_x | \psi \rangle \langle \psi | \hat{p}_x \rangle = \hbar^2 \iiint \frac{x^2}{r^2} |f'(r)|^2 d^3r$$

et

$$\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle = \hbar^2 \iiint \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^2} |f'(r)|^2 d^3r = 4\pi\hbar^2 \int_0^{+\infty} |f'(r)|^2 r^2 dr$$

4. Compte tenu du choix de la fonction d'essai, on a $f'(r) = -f(r)/a$, soit

$$\langle \varphi_a | \hat{p}^2 | \varphi_a \rangle = \frac{\hbar^2}{a^2} \int_0^{+\infty} |f(r)|^2 4\pi r^2 dr = \frac{\hbar^2}{a^2}.$$

On en déduit

$$E(a) = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} - \left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{a}.$$

5. La fonction $E(a)$ tend vers l'infini lorsque a tend vers zéro (l'énergie cinétique étant alors le terme dominant) et tend vers 0 par valeurs inférieures lorsque a tend vers l'infini (l'énergie potentielle étant alors le terme dominant). Entre ces deux limites, la fonction admet un minimum que l'on peut déterminer en calculant la dérivée

$$\frac{dE}{da} = -\frac{\hbar^2}{ma^3} + \frac{e^2}{a^2}.$$

Cette dérivée s'annule pour $a = a_1 = \hbar^2/(me^2)$, ce qui nous donne l'énergie variationnelle

$$E(a_1) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} - e^2 \frac{me^2}{\hbar^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Cette valeur est l'énergie exacte du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène car il se trouve que la fonction d'onde du niveau fondamental – qui est bien une exponentielle décroissante – appartient à notre espace des fonctions d'essai.

6. On aurait obtenu un comportement qualitativement similaire, avec une fonction $E(a)$ tendant vers l'infini pour $a \rightarrow 0$ et équivalente à $-e^2/a$ pour $a \rightarrow +\infty$. Mais cette fois, le minimum obtenu aurait été strictement supérieur à la valeur exacte car l'état fondamental de l'atome d'hydrogène n'est pas une gaussienne mais l'exponentielle trouvée plus haut.

D.12 Moment cinétique orbital

1. Dans le cas d'un angle α petit, on a au premier ordre

$$\begin{cases} x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha \approx x + \alpha y \\ y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha \approx -\alpha x + y \\ z' = z \end{cases}$$

On en déduit

$$\begin{aligned}
 \left[\hat{R}_{z,\alpha} \right] (x, y, z) &= \psi(x', y', z') \approx \psi(x + \alpha y, -\alpha x + y, z) \\
 &= \psi(x, y, z) + \alpha y \frac{\partial \psi}{\partial x} - \alpha x \frac{\partial \psi}{\partial y} \\
 &= \psi + \frac{i\alpha}{\hbar} y \hat{p}_x \psi - \frac{i\alpha}{\hbar} x \hat{p}_y \psi \\
 &= \left(\hat{I} - \frac{i\alpha}{\hbar} \hat{L}_z \right) \psi(x, y, z)
 \end{aligned}$$

Comme la relation est vérifiée pour tout état ψ , on en déduit

$$\hat{R}_{z,\alpha} = \hat{I} - \frac{i\alpha}{\hbar} \hat{L}_z$$

2. On remarque que $\hat{y}$ et $\hat{p}_y$ commutent avec $\hat{L}_y$. Donc

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{L}_y] = \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{L}_y] - [\hat{z}, \hat{L}_y]\hat{p}_y \\
 [\hat{p}_z, \hat{L}_y] &= [\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] = [\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x = -i\hbar\hat{p}_x \\
 [\hat{z}, \hat{L}_y] &= [\hat{z}, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] = -\hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z] = -i\hbar\hat{x}
 \end{aligned}$$

d'où

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -i\hbar\hat{y}\hat{p}_x + i\hbar\hat{x}\hat{p}_y = i\hbar\hat{L}_z$$

Les deux autres relations de commutation se déduisent par permutation circulaire. On obtient bien les relations attendues pour un moment cinétique.

D.13 Construction des premières harmoniques sphériques

1. On sait d'après le cours que $Y_{\ell,-\ell}(\theta, \varphi)$ est solution de l'équation $\hat{L}_- Y_{\ell,-\ell} = 0$, soit

$$\hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) F_{\ell,-\ell}(\theta) e^{-i\ell\varphi} = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i(-i\ell) \cot \theta \right) F_{\ell,-\ell}(\theta) e^{-i\ell\varphi} = 0$$

On a donc

$$\frac{dF_{\ell,-\ell}}{d\theta} = \ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} F_{\ell,-\ell}(\theta)$$

soit

$$\frac{dF_{\ell,-\ell}}{F_{\ell,-\ell}} = \ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} d\theta$$

qui s'intègre selon

$$\ln F_{\ell,-\ell}(\theta) = \ell \ln \sin \theta + \text{Cste} = \ln \sin^\ell \theta + \text{Cste}$$

ou encore

$$F_{\ell,-\ell}(\theta) = c_\ell \sin^\ell \theta.$$

2.

$$\langle Y_{\ell,-\ell} | Y_{\ell,-\ell} \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |c_\ell|^2 \sin^{2\ell+1} \theta d\theta d\varphi = 2\pi |c_\ell|^2 \int_0^\pi \sin^{2\ell+1} \theta d\theta = 2\pi |c_\ell|^2 I_\ell = 4\pi \frac{(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell+1)!} |c_\ell|^2$$

d'où par exemple

$$c_\ell = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}$$

Remarquons que ce coefficient de normalisation est défini à un facteur de phase près. Si ce nombre est toujours choisi réel, on rencontre parfois un préfacteur $(-1)^\ell$ qui n'a pas d'importance tant que les conventions choisies sont cohérentes.

On donne ici pour mémoire le calcul de l'intégrale I_ℓ .

$$I_\ell = \int_0^\pi \sin^{2\ell+1} \theta d\theta = \int_0^\pi \sin^{2\ell} \theta \sin \theta d\theta = [-\sin^{2\ell} \theta \cos \theta]_0^\pi + 2\ell \int_0^\pi \sin^{2\ell-1} \theta \cos \theta \cos \theta d\theta$$

Soit, en remplaçant $\cos^2 \theta$ par $1 - \sin^2 \theta$,

$$I_\ell = 2\ell \int_0^\pi \sin^{2\ell-1} \theta d\theta - 2\ell \int_0^\pi \sin^{2\ell+1} \theta d\theta = 2\ell I_{\ell-1} - 2\ell I_\ell$$

D'où la relation de récurrence

$$I_\ell = \frac{2\ell}{2\ell+1} I_{\ell-1} = \frac{(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell+1)(2\ell)} I_{\ell-1}$$

On en déduit

$$I_\ell = \frac{(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell+1)!} I_0 = 2 \frac{(2^\ell \ell!)^2}{(2\ell+1)!}.$$

3. On a $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = F_{0,0}(\theta)$, avec $F_{0,0}(\theta) = c_0 \sin^0 \theta = c_0$. D'après le calcul vu plus haut, on a $c_0 = 1/\sqrt{4\pi}$, ce que l'on peut redémontrer directement

$$\langle Y_{0,0} | Y_{0,0} \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |c_0|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi |c_0|^2.$$

On a donc

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Par ailleurs, On sait que $F_{1,-1} = c_1 \sin \theta$ avec

$$c_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3!}{4\pi}} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

On en déduit

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta$$

Il suffit ensuite d'appliquer l'opérateur $\hat{L}_+$ à $Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$:

$$\hat{L}_+ Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \hbar e^{i\varphi} (\cos \theta + i \cot \theta (-i) \sin \theta) e^{-i\varphi}$$

soit $\hat{L}_+ Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \hbar \cos \theta$. Or $\hat{L}_+ Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{1(1+1) - (-1)(-1+1)} \hbar Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{2} \hbar Y_{1,0}(\theta, \varphi)$. On en déduit

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Appliquons une dernière fois l'opérateur $\hat{L}_+$:

$$\hat{L}_+ Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hbar e^{i\varphi} (-\sin \theta) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hbar e^{i\varphi} \sin \theta$$

Or $\hat{L}_+ Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{1(1+1) - 0(0+1)} \hbar Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{2} \hbar Y_{1,1}(\theta, \varphi)$. On en déduit

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta$$

D.14 Parité des harmoniques sphériques

1. Il suffit d'appliquer le produit d'opérateurs sur une fonction d'onde,

$$\hat{\Pi} \hat{x} \psi(\vec{r}) = \hat{\Pi} x \psi(\vec{r}) = -x \psi(-\vec{r}) = -\hat{x} \hat{\Pi} \psi(\vec{r})$$

d'où l'on déduit $\hat{\Pi} \hat{x} = -\hat{x} \hat{\Pi}$. Ces deux opérateurs *anticommutent*.

2. On a

$$\hat{\Pi} \hat{p}_y \psi(\vec{r}) = \hat{\Pi} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y}(-\vec{r}).$$

Par ailleurs,

$$\hat{p}_y \hat{\Pi} \psi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi(-\vec{r}) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y}(-\vec{r}).$$

d'où l'on déduit $\hat{\Pi} \hat{p}_y = -\hat{p}_y \hat{\Pi}$. Ces deux opérateurs anticommutent également.

3. On en déduit

$$\hat{\Pi} \hat{x} \hat{p}_y = -\hat{x} \hat{\Pi} \hat{p}_y = \hat{x} \hat{p}_y \hat{\Pi}.$$

Donc $[\hat{\Pi}, \hat{x} \hat{p}_y] = 0$. On aurait de même $[\hat{\Pi}, \hat{y} \hat{p}_x] = 0$. Sachant que $\hat{L}_z = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x$, on en déduit que $[\hat{\Pi}, \hat{L}_z] = 0$.

4. Les axes jouant des rôles similaires, on aurait aussi $[\hat{\Pi}, \hat{L}_x] = [\hat{\Pi}, \hat{L}_y] = 0$. On en déduit $[\hat{\Pi}, \hat{L}_+] = [\hat{\Pi}, \hat{L}_x + i \hat{L}_y] = 0$.

5. L'opérateur $\hat{\Pi}$ commute avec $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, et $\hat{L}_z$, et donc avec $\hat{L}^2$. Les trois observables $\hat{\Pi}$, $\hat{L}^2$, et $\hat{L}_z$ commutent, donc on sait qu'il est possible de construire une base propre commune à ces trois observables. Comme $\hat{\Pi}$ n'a pas d'effet sur la coordonnée radiale r , on peut se placer dans l'espace des fonctions $Y(\theta, \varphi)$. Or dans cet espace, la base propre commune de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ est unique, ce qui implique que cette base propre est constituée de vecteurs propres de $\hat{\Pi}$. La parité des harmoniques sphériques est donc bien définie.

6. On sait que $Y_{\ell,-\ell}(\theta, \varphi) \propto e^{-i\ell\varphi} \sin^\ell \theta$. Or $\sin(\pi - \theta) = \sin \theta$ et $e^{-i\ell(\varphi+\pi)} = (-1)^\ell e^{-i\ell\varphi}$. Donc

$Y_{\ell,-\ell}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell,-\ell}(\theta, \varphi)$. On en déduit la relation demandée.

7. Les opérateurs Π et $\hat{L}_+$ commutent, donc les espaces propres de Π sont stables sous l'action de $\hat{L}_+$. L'application répétée de l'opérateur $\hat{L}_+$ sur la fonction $Y_{\ell,-\ell}(\theta, \varphi)$ nous donne donc un vecteur propre de $\hat{\Pi}$ pour la valeur propre $(-1)^\ell$, ce qui correspond à la relation demandée.

D.15 Atomes hydrogéoïdes

1. Par rapport à l'hydrogène, la charge de l'électron $-q$ est inchangée tandis que celle du noyau devient $+Zq$. L'énergie potentielle s'écrit donc

$$V(r) = -\frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{r}.$$

L'hamiltonien s'écrit alors

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}$$

2. Les niveaux d'énergie de l'hydrogène sont donnés par la relation

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}$$

avec

$$E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_1^2} = \frac{e^2}{2a_1} \approx 13,6 \text{ eV}.$$

Pour un système hydrogéoïde, il suffit de remplacer e^2 par Ze^2 . L'énergie d'ionisation devient alors

$$E_I(Z) = Z^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}.$$

Elle est donc multipliée par 4 dans le cas de l'ion He^+ .

3. Le rayon de Bohr de l'hydrogène s'écrit

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,053 \text{ nm}$$

Si l'on remplace e^2 par Ze^2 , on voit que le rayon de Bohr est divisé par Z : $a_1(Z) = a_1/Z$.

D.16 Reconnaître une orbitale atomique

On observe que la phase de la fonction d'onde varie de 0 à 4π lorsque la coordonnée azimutale φ varie de 0 à 2π . Comme un état propre de $\hat{L}_z$ varie en $\exp(im\varphi)$, cela signifie que $m = 2$. Par ailleurs, la fonction d'onde s'annule deux fois quand θ varie de 0 à π (ces deux valeurs étant exclues). Cela signifie que $\ell - |m| = 2$, et donc que $\ell = 4$. Enfin, la fonction d'onde radiale ne s'annule pas. On en déduit que le nombre quantique radial $n' = 0$ et donc que $n = n' + \ell + 1 = 5$. Il s'agit donc d'une représentation de l'état $|5, 4, 2\rangle$.

D.17 Invariance de jauge

Le fait que $\chi(\vec{r}, t)$ dépende du temps ne change pas le raisonnement concernant le terme associé à l'énergie cinétique dans l'hamiltonien, de sorte que l'on a toujours

$$\frac{(\hat{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2}{2m} \psi'(\vec{r}, t) = \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right) \frac{(\hat{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2}{2m} \psi(\vec{r}, t).$$

Par contre, la dépendance en temps de la fonction $\chi(\vec{r}, t)$ affecte l'énergie potentielle selon l'expression

$$V'(\vec{r}, t) = q\phi'(\vec{r}, t) = q\phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial\chi}{\partial t} = V(\vec{r}, t) - q\frac{\partial\chi}{\partial t}.$$

On peut donc en déduire

$$\hat{H}'\psi'(\vec{r}, t) = \hat{H}' \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right) \psi(\vec{r}, t) = \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right) \left(\hat{H} - q\frac{\partial\chi}{\partial t}\right) \psi(\vec{r}, t)$$

D'autre part, le calcul de la dérivée de $\psi'(\vec{r}, t)$ par rapport au temps fait intervenir la dérivée de la fonction $\chi(\vec{r}, t)$ par rapport au temps. On obtient ainsi

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial\psi'}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right) \psi(\vec{r}, t) \\ &= i\hbar \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right) \left(\frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{iq}{\hbar} \frac{\partial\chi}{\partial t} \psi(\vec{r}, t)\right) \\ &= \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right) \left(i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} - q\frac{\partial\chi}{\partial t} \psi(\vec{r}, t)\right) \\ &= \exp\left(i\frac{q\chi(\vec{r}, t)}{\hbar}\right) \left(\hat{H}\psi(\vec{r}, t) - q\frac{\partial\chi}{\partial t} \psi(\vec{r}, t)\right) \\ &= \hat{H}'\psi'(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

On trouve à nouveau que $\psi'(\vec{r}, t)$ obéit à l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien $\hat{H}'$ dans la nouvelle jauge.

D.18 Niveaux de Landau

1. L'hamiltonien s'écrit ici

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} - q\vec{A})^2}{2m} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - qB\hat{x})^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m}.$$

où l'on a utilisé l'expression du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$ en jauge de Landau (éq. 6.21).

2. Parmi les composantes cartésiennes de l'impulsion, seule $\hat{p}_x$ ne commute pas avec l'hamiltonien en raison de la présence du terme en $\hat{x}$. On peut donc chercher les fonctions propres sous la forme de fonctions propres communes de $\hat{H}$, $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$, soit

$$\psi(x, y, z) = \varphi(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z}$$

où k_y et k_z sont des nombres réels quelconques.

3. L'hamiltonien s'écrit alors

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} - q\vec{A})^2}{2m} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - qB\hat{x})^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} = \hat{H}_{xy} + \hat{H}_z$$

où

$$\hat{H}_{xy} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - qB\hat{x})^2}{2m}$$

gouverne le mouvement dans le plan xy tandis que $\hat{H}_z = \hat{p}_z^2/(2m)$ correspond à un mouvement libre selon l'axe z . On remarque que $\hat{p}_y$ commute avec $\hat{H}_{xy}$ (contrairement à $\hat{p}_x$). On peut donc chercher une base propre commune à $\hat{p}_y$ et $\hat{H}_{xy}$. La forme générale d'une fonction propre commune est $\psi(x, y) = \varphi(x) \exp(ik_y y)$. L'action de $\hat{H}_{xy}$ sur cette fonction nous donne

$$\hat{H}_{xy}\psi(x, y) = \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - qB\hat{x})^2}{2m} \right) \varphi(x) \exp(ik_y y) = \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hbar k_y - qB\hat{x})^2}{2m} \right) \varphi(x) \exp(ik_y y)$$

L'équation $\hat{H}_{xy}|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$ se ramène donc à

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m \left(\frac{qB}{m} \right)^2 \left(\hat{x} - \frac{\hbar k_y}{qB} \right)^2 \right) |\varphi\rangle = \epsilon|\varphi\rangle.$$

On reconnaît ici l'action de l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension de fréquence $\omega_c = qB/m$, centré non pas sur l'origine mais en $x = \hbar k_y/(qB)$. Les valeurs propres sont discrètes et s'écrivent $\epsilon_n = (n + 1/2)\hbar\omega_c$. En résumé, les valeurs propres de l'hamiltonien $\hat{H}$ peuvent s'écrire

$$E_{n,k_z} = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = (n + 1/2)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}.$$

Ces niveaux d'énergie s'appellent les niveaux de Landau. Les fonctions propres associées s'écrivent

$$\Psi_{n,k_y,k_z}(x, y, z) = \varphi_n \left(x - \frac{\hbar k_y}{qB} \right) \exp(i(k_y y + k_z z))$$

où les fonctions $\varphi_n(x)$ sont les fonctions propres de l'oscillateur harmonique.

4. Dans ce cas, le degré de liberté en z est gelé et les niveaux d'énergie sont quantifiés : $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_c$. Ces niveaux d'énergie sont dégénérés compte tenu de la valeur arbitraire du vecteur d'onde k_y . Les fonctions d'onde associées aux niveaux de Landau à 2D s'écrivent

$$\psi_{n,k_y}(x, y) = \varphi_n \left(x - \frac{\hbar k_y}{qB} \right) e^{ik_y y}.$$

D.19 Evolution d'un système à deux niveaux

1. Dans la base $\{|f\rangle, |i\rangle\}$, on peut écrire l'hamiltonien sous la forme

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2}(\omega_f + \omega_i)\hat{I} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_{fi} & \Omega_0 \\ \Omega_0 & -\omega_{fi} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}(\omega_f + \omega_i)\hat{I} + \frac{\hbar\Omega}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}.$$

Intéressons nous à la matrice orthogonale apparaissant dans l'expression ci-dessus,

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}.$$

La trace de cette matrice est nulle tandis que son déterminant est égal à -1 . Ses valeurs propres sont donc ± 1 , ce qui nous permet d'en déduire les valeurs propres de $\hat{H}$,

$$E_{\pm} = \frac{\hbar}{2}(\omega_f + \omega_i) \pm \frac{\hbar\Omega}{2}.$$

L'écart entre les deux niveaux est donc $E_+ - E_- = \hbar\Omega$. Comme cette quantité est supérieure ou égale à $\hbar|\omega_{fi}|$, on retrouve la répulsion habituelle entre les deux niveaux sous l'action du couplage $\hat{W}$. On peut remarquer que $\hat{M}$ représente la matrice d'une symétrie par rapport à une droite. Comme elle transforme le vecteur $|f\rangle$ en $\cos \theta |f\rangle + \sin \theta |i\rangle$, on peut remarquer que l'axe de symétrie, selon la bissectrice, fait un angle $\theta/2$ par rapport à $|f\rangle$. On peut alors en déduire les vecteurs propres $|\pm\rangle$ associés aux valeurs propres ± 1 :

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |f\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |i\rangle \\ |-\rangle &= -\sin \frac{\theta}{2} |f\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |i\rangle \end{aligned}$$

2. Exprimons tout d'abord les états $|f\rangle$ et $|i\rangle$ dans la base propre

$$\begin{aligned} |f\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \\ |i\rangle &= \sin \frac{\theta}{2} |+\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |-\rangle \end{aligned}$$

Sachant que $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$, on peut en déduire

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\omega_0 t} \left(e^{-i\Omega t/2} \sin \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\Omega t/2} \cos \frac{\theta}{2} |-\rangle \right)$$

où l'on a posé $\omega_0 = (\omega_f + \omega_i)/2$. On en déduit

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= |\langle f | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= \left| e^{-i\Omega t/2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} - e^{i\Omega t/2} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \right|^2 \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) &= \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\Omega t}{2} \\ &= \frac{\Omega_0^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2}.\end{aligned}$$

3. En linéarisant l'expression obtenue plus haut, on obtient

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{\Omega_0^2}{2\Omega^2} (1 - \cos \Omega t).$$

La probabilité de transition oscille donc au cours du temps entre les deux valeurs extrêmes 0 et Ω_0^2/Ω^2 . La fréquence angulaire (ou pulsation) de cette oscillation est la quantité Ω (la fréquence étant en fait $\Omega/(2\pi)$). L'amplitude de l'oscillation est égale à

$$\frac{\Omega_0^2}{\Omega^2} = \frac{\Omega_0^2}{\omega_{fi}^2 + \Omega_0^2}.$$

Sa valeur maximale, égale à 1, est atteinte lorsque $\omega_{fi} = 0$, c'est à dire lorsque l'état final a la même énergie que l'état initial. Dans ce cas, la fréquence angulaire de l'oscillation a pour valeur $\Omega = \Omega_0$.

4. La résolution du problème est beaucoup plus rapide si on applique la méthode des perturbations dépendant du temps. En appliquant directement l'éq. 9.23, on obtient

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{\Omega_0^2}{\omega_{fi}^2} \sin^2 \frac{\omega_{fi} t}{2}.$$

Ce résultat est très similaire au résultat exact, la grandeur Ω étant simplement remplacée par ω_{fi} dans l'expression de la probabilité de transition. Cette approximation est bien justifiée dans la limite où $\Omega_0 \ll \omega_{fi}$, auquel cas $\Omega = \sqrt{\omega_{fi}^2 + \Omega_0^2} \approx \omega_{fi}$. Quand Ω_0 commence à prendre des valeurs non négligeables devant ω_{fi} , la méthode des perturbations sous-estime la fréquence d'oscillation (ω_{fi} au lieu de $\Omega = \sqrt{\omega_{fi}^2 + \Omega_0^2}$) et sur-estime l'amplitude de l'oscillation. A l'extrême, la méthode des perturbations donne le résultat absurde d'une probabilité supérieure à 1 lorsque $\Omega_0 \geq \omega_{fi}$ alors que le calcul exact donne toujours une probabilité maximale inférieure ou égale à 1.

D.20 Désexcitation d'un état couplé à un continuum

1. Compte tenu de l'expression générale établie en cours

$$\dot{\gamma}_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \gamma_n(t) e^{i\omega_{kn}t} \langle k | \hat{W} | n \rangle$$

on obtient immédiatement

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_f \gamma_f(t) e^{-i\omega_{fi}t} \langle i | \hat{W} | f \rangle$$

Par ailleurs, on sait qu'un état $|f\rangle$ donné n'est couplé qu'au seul état $|i\rangle$, donc

$$\dot{\gamma}_f(t) = -\frac{i}{\hbar}\gamma_i(t)e^{i\omega_{fi}t}\langle f|\hat{W}|i\rangle$$

2. En intégrant l'équation exprimant $\dot{\gamma}_f(t)$, on obtient

$$\gamma_f(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \gamma_i(t')e^{i\omega_{fi}t'}\langle f|\hat{W}|i\rangle dt'$$

d'où l'on déduit

$$\begin{aligned}\dot{\gamma}_i(t) &= -\frac{i}{\hbar}\sum_f \frac{-i}{\hbar}\int_0^t \gamma_i(t')e^{i\omega_{fi}t'} dt' \langle f|\hat{W}|i\rangle e^{-i\omega_{fi}t}\langle i|\hat{W}|f\rangle \\ &= -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \gamma_i(t') \sum_f \left|\langle f|\hat{W}|i\rangle\right|^2 e^{i\omega_{fi}(t'-t)} dt' \\ &= -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \gamma_i(t') \int |W_{fi}(E_f)|^2 \rho(E_f) e^{i\omega_{fi}(t'-t)} dE_f dt' \\ &= -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \gamma_i(t') \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) e^{i\omega(t'-t)} \hbar d\omega dt'\end{aligned}$$

soit

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar}\int_0^t \gamma_i(t')g(t-t')dt'$$

3. Comme $g(\omega)$ est réelle et paire, on peut en conclure que $g(t)$ est également réelle et paire. Par ailleurs, le fait que la fonction $g(\omega)$ soit supposée large suggère que la fonction $g(t)$ sera très étroite. En principe, on peut simplement affirmer que les produits $\Delta\omega$ et Δt sont reliés par la relation $\Delta\omega\Delta t \geq 1/2$, mais comme les fonctions $g(\omega)$ et $g(t)$ sont réelles, et à condition qu'elles soient suffisamment proches d'une gaussienne, on pourra supposer $\Delta\omega\Delta t \sim 1$.

4. D'après les hypothèses, la fonction $g(t')$ est beaucoup plus étroite que l'échelle caractéristique de variation de $\gamma_i(t')$. On peut donc négliger la variation de $\gamma_i(t')$ pour les valeurs de t' pour lesquelles $g(t-t')$ prend des valeurs non négligeables et remplacer dans l'intégrale le produit $\gamma_i(t')g(t-t')$ par $\gamma_i(t)g(t-t')$. On obtient alors

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar}\gamma_i(t)\int_0^t g(t-t')dt' = -\frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar}\gamma_i(t)\int_0^t g(t')dt' = -\frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar}\gamma_i(t)\int_0^{+\infty} g(t')dt'$$

où l'on a effectué un changement de variable dans l'intégrale puis utilisé le fait que pour des valeurs suffisamment grande de t l'intégrale pouvait être prolongée jusqu'à l'infini car l'intégrale de $g(t')$ pour $t' > t$ est négligeable. Par ailleurs

$$\int_0^{+\infty} g(t)dt = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} g(t)dt = \frac{1}{2}\sqrt{2\pi}g(\omega=0)$$

où l'on a utilisé la parité de $g(t)$ puis l'expression de la transformée de Fourier inverse

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) \exp(i\omega t) dt$$

pour $\omega = 0$. Enfin, sachant que $g(\omega = 0) = |W_{fi}|^2 \rho(E_f = E_i)$, on obtient

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{2} |W_{fi}|^2 \rho(E_f = E_i) \gamma_i(t) = -\frac{\Gamma}{2} \gamma_i(t)$$

5. On en déduit donc $\gamma_i(t) = \gamma_i(0) \exp(-\Gamma t/2)$ et

$$\mathcal{P}_i(t) = |\gamma_i(t)|^2 = \exp(-\Gamma t).$$

On obtient donc un déclin exponentiel, qui redonne bien $1 - \Gamma t$ en régime perturbatif (i.e. aux temps courts).

Bibliographie

- [1] J.-L. BASDEVANT et J. DALIBARD, *Mécanique Quantique*, Editions de l'Ecole Polytechnique, 2001.
- [2] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Hermann, Paris, 1973.
- [3] M. LE BELLAC, *Physique quantique*, EDP Sciences, CNRS Éditions, 2013.
- [4] I. FERAIN, C. COLINGE, et J. COLINGE, Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, *Nature* **479**, 310 (2011).
- [5] J. FAIST, F. CAPASSO, D. SIVCO, C. SIRTORI, A. HUTCHINSON, et A. CHO, Quantum cascade laser, *Science* **264**, 553 (1994).
- [6] R. CURL, F. CAPASSO, C. GMACHL, A. KOSTEREV, B. MCMANUS, R. LEWICKI, M. PUSHARSKY, G. WYSOCKI, et F. TITTEL, Quantum cascade lasers in chemical physics, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 1 (2010).
- [7] A. FERT, Nobel Lecture : Origin, development, and future of spintronics, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1517 (2008).
- [8] J. CHELIKOWSKY et M. COHEN, Electronic-structure of silicon, *Phys. Rev. B* **10**, 5095 (1974).
- [9] J. FLEMING et J. CHAMBERLAIN, High resolution far infrared fourier transform spectrometry using Michelson interferometers with and without collimation, *Infrared Physics* **14**, 277 (1974).
- [10] W. EHRENBERG et R. SIDAY, The Refractive Index in Electron Optics and the Principles of Dynamics, *Proc. Phys. Soc. B* **62**, 8 (1949).
- [11] Y. AHARONOV et D. BOHM, Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).
- [12] R. CHAMBERS, Shift of an electron interference pattern by enclosed magnetic flux, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 3 (1960).
- [13] A. TONOMURA, N. OSAKABE, T. MATSUDA, T. KAWASAKI, J. ENDO, S. YANO, et H. YAMADA, Evidence for aharonov-bohm effect with magnetic-field completely shielded from electron wave, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 792 (1986).
- [14] J. DALIBARD, Le magnétisme d'une particule ponctuelle, *Cours au Collège de France* (2014), <https://www.college-de-france.fr/site/jean-dalibard/course-2014-05-14-09h30.htm>.
- [15] M. BERRY, Quantal phase-factors accompanying adiabatic changes, *Proc. R. Soc. Lond.* **392**, 45 (1984).
- [16] M. BERRY, The adiabatic phase and pancharatnam phase for polarized-light, *J. Mod. Opt.* **34**, 1401 (1987).

- [17] J. BROSSEL et A. KASTLER, La detection de la resonance magnetique des niveaux excites - l'effet de depolarisation des radiations de resonance optique et de fluorescence, *C. R. Acad. Sc.* **229**, 1213 (1949).
- [18] J. BROSSEL et F. BITTER, A new double resonance - method for investigating atomic energy levels - application to hg p-3(1), *Phys. Rev.* **86**, 308 (1952).
- [19] S. HAROCHE, Nobel Lecture : Controlling photons in a box and exploring the quantum to classical boundary, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1083 (2013).
- [20] D. WINELAND, Nobel Lecture : Superposition, entanglement, and raising Schrodinger's cat, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1103 (2013).
- [21] D. BARREDO, V. LIENHARD, S. D. LESELEUC, T. LAHAYE, et A. BROWAEYS, Synthetic three-dimensional atomic structures assembled atom by atom, *Nature* **561**, 79 (2018).
- [22] A. GRUBER, A. DRABENSTEDT, C. TIETZ, L. FLEURY, J. WRACHTRUP, et C. VONBORCZYSKOWSKI, Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers, *Science* **276**, 2012 (1997).
- [23] D. VION, A. AASSIME, A. COTTET, P. JOYEZ, H. POTHIER, C. URBINA, D. ESTEVE, et M. DEVORET, Manipulating the quantum state of an electrical circuit, *Science* **296**, 886 (2002).
- [24] J. DOWLING et G. MILBURN, Quantum technology : the second quantum revolution, *Phys. Trans. Roy. Soc. A* **361**, 1655 (2003).
- [25] Quantum Technology Flagship Final Report (2018), <https://ec.europa.eu/digital-single-market/en/news/quantum-flagship-high-level-expert-group-publishes-final-report>.
- [26] D. V. DELFT et P. KES, The discovery of superconductivity, *Physics Today* **63**, 38 (2010).
- [27] J. BARDEEN, L. COOPER, et J. SCHRIEFFER, Theory of superconductivity, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [28] L. BRETHERAU et J.-D. PILLET, Quantum Circuits and Matter (QCMX), <https://pmc.polytechnique.fr/spip.php?article1276>.
- [29] V. JACQUES, *Source de photons uniques et interférences à un seul photon. De l'expérience des fentes d'Young au choix retardé*, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00281163>.
- [30] A. ASPECT et P. GRANGIER, *Quantum Photonics : Pioneering Advances and Emerging Applications*, The first single photon sources and single photon interference experiments, pp. 3-23, Springer Series in Optical Sciences, 2019.
- [31] J. CLAUSER, Experimental distinction between quantum and classical field-theoretic predictions for photoelectric effect, *Phys. Rev. D* **9**, 853 (1974).
- [32] C. HONG et L. MANDEL, Experimental realization of a localized one-photon state, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 58 (1986).
- [33] A. ASPECT, P. GRANGIER, et G. ROGER, Experimental realization of einstein-podolsky-rosen-bohm gedankenexperiment - a new violation of bell inequalities, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 91 (1982).

- [34] P. GRANGIER, G. ROGER, et A. ASPECT, Experimental-evidence for a photon anticorrelation effect on a beam splitter - a new light on single-photon interferences, *EPL* **1**, 173 (1986).
- [35] N. SOMASCHI, V. GIESZ, L. D. SANTIS, J. LOREDO, M. ALMEIDA, G. HORNECKER, S. PORTALUPI, T. GRANGE, C. ANTON, J. DEMORY, C. GOMEZ, I. SAGNES, N. LANZILLOTTI-KIMURA, A. LEMAITRE, A. AUFFEVEES, A. WHITE, L. LANCO, et P. SENELLART, Near-optimal single-photon sources in the solid state, *Nat. Phot.* **10**, 340 (2016).
- [36] R. FEYNMAN, Simulating physics with computers, *Int. J. Th. Phys.* **21**, 467 (1982).

Index

- Absorption, 142
- Addition de deux spins $1/2$, 108
- Aharonov, 101
- Alcalins, 115
- Approximation
 - de l'onde tournante, 141
 - du champ central, 132
- Arséniure de gallium, 47
- Atome hydrogénoïde, 190
- Bande
 - d'énergie, 44
 - de conduction, 131
 - de valence, 131
- Barrière centrifuge, 85
- Benzène, 30
- Bohm, 101
- Bohr, 81
- Bosons, 121
- Bra, 12
- Brillouin, 46
- Brossel, 116
- Champ
 - irrotationnel, 92
 - magnétique, 91
 - électrique, 92
- Conditions aux limites périodiques, 130
- Conducteur, 131
- Constante de structure fine, 82
- Continuum, 143
- Cristal, 41
- Césium, 115
- Densité d'états, 143
- Dirac
 - distribution de, 13
 - notation de, 12
- Dégénérescence d'échange, 118
- Déterminant de Slater, 129
- ECOC, 22, 40
- Effet Aharonov-Bohm, 101
- Ehrenfest, 184
- Emission
 - spontanée, 146
 - stimulée, 142
- Equation
 - d'Hamilton-Jacobi, 24
 - de Maxwell, 92
- Etalon de fréquence, 115
- Etat
 - antisymétrique, 119
 - de Rydberg, 90, 153
 - symétrique, 119
- Exponentielle d'opérateur, 156
- Fermi, 144
- Fermions, 121
- Fluorescence, 147
- Fonction d'onde, 12
- Force
 - de Lorentz, 91, 97
- Fourier, 12
- Gap, 45
- Groupe de symétrie, 30
- Générateur infinitésimal, 33
- Harmoniques sphériques, 72, 188
- Heisenberg, 22
- Helmholtz, 176
- Hodge, 176
- Horloges atomiques, 115

- Hydrogène, 81, 112
- Hückel, 60
- Impulsion, 38
- Indiscernabilité, 117
- Interaction spin-orbite, 110
- Invariance, 27
- Invariance de jauge, 190
- Isolant, 131
- Jauge
 - Changement de, 93
 - Choix de, 93
 - de Landau, 94
 - Invariance de, 99, 190
 - symétrique, 94
- Kastler, 116
- Kepler, 27
- Ket, 11
- Lagrangien, 91
- Landau, 94
- Lie, 30, 33
- Linéarité, 27
- Lorentz, 91
- Maille élémentaire, 41
- Masers à hydrogène, 114
- Masse
 - effective, 46
 - réduite, 83, 171
- Mesure, 16
- Modèle
 - de Bohr, 81
- Molécule diatomique, 76
- Moment cinétique
 - Base standard, 66
 - Lien avec les rotations, 61
 - orbital, 68
 - Relations de commutation, 62, 167
- Moment magnétique
 - orbital, 98
- Monoxyde de carbone, 80
- Méthode
 - de double résonance, 116
- Méthode des perturbations
 - cas sinusoïdal, 141
 - Domaine de validité, 55
 - dépendant du temps, 136
 - indépendante du temps, 49
 - pour un niveau dégénéré, 54
 - pour un niveau non dégénéré, 52
- Méthode variationnelle
 - atome d'hydrogène, 187
 - linéaire, 59, 165
 - oscillateur harmonique, 186
 - principe, 57
- Métrologie, 115
- Navigation par satellite, 115
- Noether, 30
- Nombre quantique
 - principal, 86
 - radial, 86
- Observable, 17
- Onnes, 150
- Opérateur
 - $\hat{J}_{\pm}$, 64
 - d'antisymétrisation, 120, 129
 - d'échange, 118
 - d'évolution, 27
 - de symétrisation, 119, 127
 - parité, 34
 - translation, 36
 - unitaire, 29
 - vitesse, 96
- Orbitales atomiques, 88
- Parité, 34
- Particules composites, 121
- Particules indépendantes, 123
- Pauli, 117
- Postulat
 - de la mesure, 17
 - de symétrisation, 120

- Potentiel
 - central, 83
 - coulombien, 86
 - pair, 34
 - périodique, 42
 - vecteur, 92
 - électrique, 92
- Probabilité de transition, 140
- Problème à deux corps, 171
- Produit tensoriel, 16
- Projecteur, 17
- Quantité de mouvement, 95
- Rayon de Bohr, 82
- Rotateur rigide, 76
- Rotations, 30
- Rubidium, 115
- RWA (Rotating Wave Approximation), 141
- Rydberg
 - Constante de, 81
 - Etat de, 90, 153
- Règle
 - d'or de Fermi, 144
 - de Klechkowski, 133
- Seconde, 115
- Silicium, 47
- Simulateur quantique, 153
- Slater, 129
- Spectroscopie rotationnelle, 79
- Spin $1/2$, 66, 106
- Structure hyperfine, 112, 178
- Structure électronique
 - d'un atome, 132
 - d'un solide, 130
- Supraconductivité, 150, 154
- Symétrie, 27
- Système isolé, 29
- Terme de contact, 112
- Théorème
 - d'Ehrenfest, 23, 184
 - de Bloch, 41
 - de Helmholtz-Hodge, 176
 - de Noether, 30
 - de non clonage, 185
 - du Viriel, 183
 - spectral, 17
- Translations, 30, 36
- Vecteur d'onde, 42
- Viriel, 183
- Vitesse, 96
- Zone de Brillouin, 46