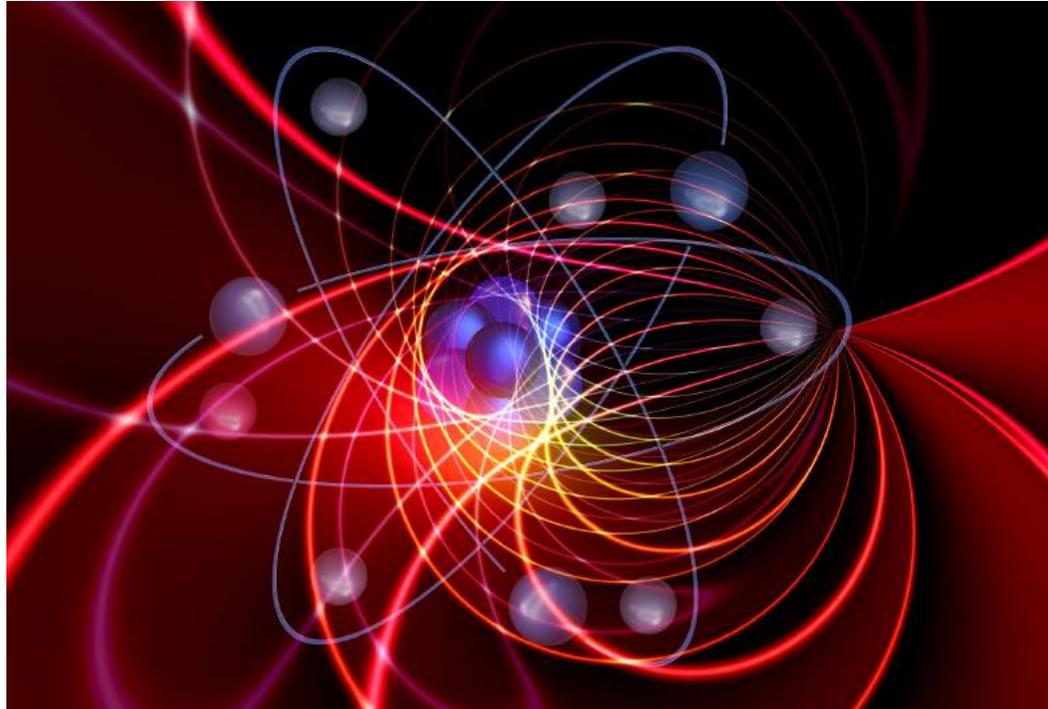


PHYSIQUE QUANTIQUE

NOTES DE COURS. MU4PY102



JÉRÔME BEUGNON

22 janvier 2021

TABLE DES MATIÈRES

1 Outils de base de la physique quantique	4
1.1 Introduction	4
1.2 L'oscillateur harmonique 1D	4
1.2.1 Présentation	4
1.2.2 Hamiltonien	4
1.2.3 Spectre d'énergie	5
1.3 Les vecteurs d'états	5
1.3.1 Vecteurs d'état et ket	5
1.3.2 Produit scalaire et bra	6
1.3.3 Notion de vecteur d'état	6
1.4 Les opérateurs linéaires	6
1.4.1 Généralités	6
1.4.2 Opérateurs particuliers	7
1.5 Observables	8
1.5.1 Valeurs et vecteurs propres	8
1.5.2 Observables	8
1.6 Exercices d'entraînement	8
2 Illustration des postulats	9
2.1 Un spin 1/2 dans un champ magnétique	9
2.1.1 Le spin 1/2	9
2.1.2 Spin 1/2 dans un champ magnétique	9
2.2 Postulats sur la mesure	9
2.3 Postulat sur l'évolution temporelle	10
2.4 Applications	10
2.4.1 Valeur moyenne	10
2.4.2 L'effet Zenon quantique	11
2.5 Exercices d'entraînement	11
3 Représentations \mathbf{R} et \mathbf{P}	13
3.1 Vecteurs $ \mathbf{r}\rangle$ et $ \mathbf{p}\rangle$	13
3.1.1 Fonction d'onde en \mathbf{r}	13
3.1.2 Fonction d'onde en \mathbf{p}	13
3.1.3 Produit scalaire	13
3.2 Opérateurs $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$	14
3.2.1 Définition	14
3.2.2 Commutateurs	14
3.2.3 Éléments de matrices	14
3.2.4 Inégalités de Heisenberg	14

3.3 Équation de Schrödinger	14
3.3.1 Fonction d'opérateur	14
3.3.2 Équation de Schrödinger en représentation \mathbf{R}	15
3.3.3 Équation de Schrödinger en représentation \mathbf{P}	15
3.4 Fonctions d'onde d'une particule libre	15
3.5 Courant de probabilité	15
3.5.1 Définition	15
3.5.2 Équation de conservation	15
3.5.3 Exemple de l'onde plane	16
3.6 Exercices d'entraînement	16
4 Produit tensoriel	17
4.1 Préambule	17
4.2 Définitions	17
4.2.1 Produit tensoriel	17
4.2.2 Notations	17
4.2.3 Séparabilité	17
4.2.4 Produit scalaire	17
4.2.5 Opérateurs	18
4.3 Exemples	18
4.3.1 Représentation \mathbf{R}	18
4.3.2 Oscillateur harmonique 2D	18
4.3.3 Représentation matricielle	18
4.4 Ensemble complets d'observables qui commutent	19
4.4.1 Observables qui commutent	19
4.4.2 Ensemble complet d'observables qui commutent	19
4.4.3 Exemples	19
4.5 Exercices d'entraînement	19
5 Symétries en physique quantique	21
5.1 Préambule	21
5.1.1 Physique classique	21
5.1.2 Physique quantique	21
5.2 Opérateurs de translation et rotation	21
5.2.1 Opérateur translation	22
5.2.2 Opérateur rotation	22
5.3 Opérateur parité	22
5.3.1 Définition et propriétés	22
5.3.2 États pairs ou impairs	22
5.3.3 Opérateurs pairs ou impairs	22

5.4	Lois de conservation	23
5.4.1	Théorème d'Ehrenfest	23
5.4.2	Invariance par symétrie centrale	23
5.4.3	Invariance par translation continue	23
5.4.4	Invariance par rotation	23
5.4.5	Invariance par translation dans le temps	24
5.4.6	Invariance par translation discrète	24
5.5	Symétrie d'échange	24
5.5.1	Opérateur permutation	24
5.5.2	États symétriques ou antisymétriques	24
5.5.3	Symétriseur et antisymétriseur	25
5.6	Exercices d'entraînement	25
6	Particules identiques	26
6.1	Particules identiques et symétrie d'échange	26
6.1.1	Préambule	26
6.1.2	Particules identiques	26
6.1.3	Symétrie d'échange	26
6.2	Postulat de symétrisation	27
6.2.1	Postulat	27
6.2.2	Lien spin-statistique	27
6.3	Exemples de deux particules	27
6.4	Généralisation à N particules	28
6.4.1	Opérateur permutation	28
6.4.2	Opérateurs de symétrisation	28
6.4.3	Propriétés du symétriseur et de l'antisymétriseur	28
6.4.4	États nombres	28
6.5	Conséquences du postulat de symétrisation	29
6.5.1	Particules composites	29
6.5.2	Déterminant de Slater	29
6.5.3	Évolution temporelle	29
6.5.4	État fondamental	30
6.5.5	Symétrisation d'un état "spin/orbite"	30
6.6	Applications	30
6.6.1	Probabilité jointe	30
6.6.2	Amplification bosonique	30
6.6.3	Émission inhibée	31
6.7	Exercices d'entraînement	31
6.8	Bibliographie	31

7	Le moment cinétique	32
7.1	Présentation	32
7.1.1	Le moment cinétique en physique quantique	32
7.1.2	Exemples	32
7.1.3	Résultats principaux de ce cours	32
7.2	Propriétés générales des moments cinétiques	32
7.2.1	Commutateurs	32
7.2.2	Opérateur $\hat{\mathbf{J}}^2$	32
7.2.3	Opérateurs \hat{J}_+ et \hat{J}_-	33
7.2.4	Équations aux valeurs propres	33
7.2.5	Exemples	33
7.2.6	Mesure de \hat{J}_x et \hat{J}_y	33
7.3	Le moment cinétique orbital	34
7.3.1	Opérateurs moments cinétiques en coordonnées sphériques	34
7.3.2	Harmoniques sphériques	34
7.3.3	Propriétés des harmoniques sphériques	35
7.3.4	Retour sur l'oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions	35
7.4	Moment cinétique et rotations	35
7.5	Le moment cinétique de spin	36
7.5.1	Rotation d'un spin	36
7.5.2	Quelques propriétés du spin 1/2	36
7.5.3	Autres degrés de liberté internes	36
7.6	Exercices d'entraînement	37
8	Composition de moments cinétiques	38
8.1	Moment cinétique total	38
8.2	Bases découplée et base couplée	38
8.2.1	Base découplée	38
8.2.2	Base couplée	38
8.2.3	Passage de la base couplée à la base découplée	38
8.3	Construction de la base couplée	39
8.3.1	Valeurs possibles de J et M	39
8.3.2	Nature bosonique ou fermionique d'un ensemble de particules	39
8.3.3	Construction de la base propre	40
8.4	Exemple	40

1 OUTILS DE BASE DE LA PHYSIQUE QUANTIQUE

1.1 INTRODUCTION

La physique quantique a été introduite dans la première partie du vingtième siècle notamment pour expliquer la structure des atomes. Depuis, cette approche s'est étendue à la physique de la matière condensée, la physique subatomique mais aussi à certains objets astrophysiques et à la cosmologie. Elle a fourni jusqu'ici des prédictions robustes et qui ont été testées avec une extrême précision dans plusieurs domaines. La description de la physique quantique est basée sur un formalisme spécifique, qui diffère notablement de celui de la mécanique classique et un ensemble de postulats permettant d'établir des prédictions physiques. Nous considérons dans ce cours que ce formalisme a déjà été étudié en licence et nous effectuons donc ici uniquement un bref rappel des outils de base pour décrire l'état d'un système et les actions sur ces états. Nous reviendrons sur les postulats de base de la physique quantique au chapitre suivant.

1.2 L'OSCILLATEUR HARMONIQUE 1D

1.2.1 PRÉSENTATION

Nous illustrons ce cours avec l'exemple l'oscillateur harmonique à une dimension d'espace. Une réalisation expérimentale de cette situation est par exemple obtenue en confinant un ion unique dans un piège créé par une combinaison de champs électriques et magnétiques¹. Pour un confinement suffisamment fort, il est possible de piéger un ion unique au centre de ce piège et son mouvement autour de ce minimum est décrit par un potentiel harmonique à 3D dimension. On peut ensuite se restreindre à la dynamique suivant une dimension de ce système. On choisit l'axe x dans la suite et on a donc une situation où une particule de masse M est décrite par un oscillateur harmonique 1D. L'étude plus générale de ce système à trois dimensions se fait à l'aide de la notion de produit tensoriel que l'on introduira au chapitre 4. Pour donner des ordres de grandeurs, la masse d'une particule unique est de l'ordre de 10^{-26} kg et les fréquences de piégeage sont de l'ordre du MHz. L'observation d'un tel ion est reportée sur la Fig. 1.1.

Lorsque l'on étudie la dynamique d'un ion piégé comme dans le cas de la Fig. 1.1, et si l'on se place à suffisamment basse température, on peut observer des transitions équidistantes en énergie et dont la séparation est donnée par la fréquence du piège

1. On peut citer par exemple les pièges de Paul et les pièges de Penning, configurations qui permettent de confiner des particules chargées via les forces de Coulomb et Lorentz.

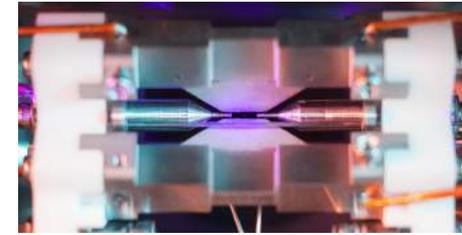


FIGURE 1.1 – Image d'un ion unique de strontium confiné dans un piège électromagnétique et détecté en observant la fluorescence de cet atome avec une lumière violette. L'ion unique est piégé au centre de l'image. N'hésitez pas à zoomer pour bien le voir. La taille visible est de l'ordre du micromètre ce qui correspond à la résolution du système d'imagerie utilisé. Image obtenue à l' Université d'Oxford.

harmonique (voir Fig. 1.2). En effet, en physique quantique, une particule confinée présente généralement des niveaux d'énergie discrétisés, d'où le terme de quantification de l'énergie. C'est, par exemple, ce qui explique le spectre d'émission d'un atome où la particule confinée est un électron subissant la force d'attraction coulombienne vers le noyau de l'atome. Une propriété spécifique du confinement harmonique est le fait que les niveaux d'énergie sont équidistants.

Il existe de nombreux autres exemples où l'on retrouve le spectre d'un oscillateur harmonique. Par exemple, les excitations vibrationnelles d'une molécule diatomique présente un spectre de niveaux du même type.

1.2.2 HAMILTONIEN

On considère une particule évoluant à une dimension d'espace x et soumise à une force de rappel vers l'origine $x = 0$. À cette force on associe un potentiel $M\omega^2 x^2/2$. Du point de vue quantique ce système va donc être décrit par un opérateur hamiltonien \hat{H} qui va déterminer la physique de ce système,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2 \hat{x}^2 \quad (1.1)$$

où l'on a aussi introduit les opérateurs position \hat{x} et impulsion \hat{p} . Nous reviendrons dans la suite sur cette notion d'opérateur.

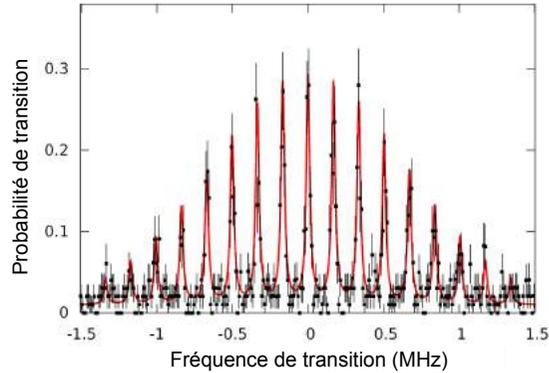


FIGURE 1.2 – Spectre vibrationnel d'un ion unique de Calcium confiné dans un piège de Penning. Les différents pics sont associés à des fréquences de résonance d'une excitation laser. Lorsque la fréquence du laser correspond à une de ces résonances, l'ion subit un changement d'état interne (excitation d'un électron externe vers un niveau excité) et un changement d'état motionnel (transition d'un niveau de l'oscillateur harmonique vers un autre niveau). Le pic central (à 0 MHz) correspond à une excitation sans changement d'état motionnel. Le pic centré autour de 0.2 MHz correspond à une transition d'un état motionnel vers son voisin d'énergie juste supérieure dans le spectre. Imperial College Londres.

1.2.3 SPECTRE D'ÉNERGIE

L'étude de cet hamiltonien est supposée connue, et on peut montrer que l'hamiltonien peut se réécrire sous la forme suivante en faisant intervenir l'opérateur \hat{N} :

$$\hat{H} = (\hat{N} + 1/2)\hbar\omega. \quad (1.2)$$

On montre ainsi en utilisant l'équation de Schrödinger que les énergies possibles pour ce système sont données par

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (1.3)$$

où $n \in \mathbb{N}$. On a donc un spectre discret et infini de niveaux équidistants en énergie, compatible avec les observations de la Fig. 1.2. Ces différents niveaux d'énergie sont schématisés sur la Fig. 1.3.

Dans tout ce chapitre, nous allons illustrer le formalisme de la physique quantique sur l'exemple de ce spectre d'énergie discret et non-dégénéré.

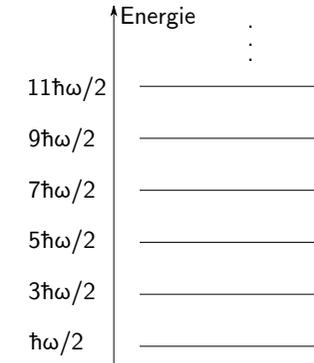


FIGURE 1.3 – Schéma représentant les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique.

1.3 LES VECTEURS D'ÉTATS

1.3.1 VECTEURS D'ÉTAT ET KET

Dans le formalisme de Dirac, l'état du système est décrit par un vecteur d'état ou ket $|\psi\rangle$. Un état possible du système est un vecteur de l'espace de Hilbert du système. Cet espace décrit l'ensemble des états possibles d'un système donné. À cet espace de Hilbert, on peut associer une base des états constituée d'un ensemble de vecteurs d'états orthonormés.

Pour l'exemple de l'oscillateur harmonique, on introduit la base des états $|n\rangle$, telle que si le système est dans l'état $|n\rangle$ alors son énergie associée est E_n .

Tout état $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert peut alors s'écrire comme une combinaison linéaire des états de base :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (1.4)$$

On suppose dans la suite que les états $|n\rangle$ sont normés.

Un ket $|\psi\rangle$ peut être représenté par un vecteur colonne (dans une base donnée) qui contient les coefficients des projections de $|\psi\rangle$ sur les vecteurs de base. Par exemple, l'état $|\psi_0\rangle = (|0\rangle + 2i|1\rangle + 3|3\rangle) / \sqrt{14}$ sera représenté par le vecteur colonne

$$\frac{1}{\sqrt{14}} \begin{pmatrix} 1 \\ 2i \\ 0 \\ 3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

On notera que la base des états est discrète mais que l'espace des états est ici de dimension infinie. Tout vecteur de l'espace a une décomposition unique dans une base donnée.

1.3.2 PRODUIT SCALAIRE ET BRA

L'espace de Hilbert étudié est doté d'un produit scalaire hermitien. Cette notion de produit scalaire est notamment utile pour définir une norme au vecteur d'état, ce qui est important pour assurer la normalisation des distributions de probabilité associées à une mesure. Le produit scalaire de deux états $|\phi\rangle$ et $|\chi\rangle$ est noté

$$\langle\phi|\chi\rangle. \quad (1.6)$$

On a introduit la notation $\langle\phi|$ qu'on appelle bra associé au ket $|\phi\rangle$. Le bra est un élément de l'espace dual de l'espace de Hilbert qui contient l'ensemble des formes linéaires définies de cet espace. On dit aussi que le bra est le conjugué hermitique du ket auquel il est associé. Le bra est représenté par un vecteur ligne qui contient les complexes conjugués des éléments du vecteur colonne associé au ket. Pour reprendre l'exemple précédent, le bra $\langle\psi_0|$ correspondant au ket $|\psi_0\rangle$ s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{14}}(1 \quad -2i \quad 0 \quad 3 \quad \dots) \quad (1.7)$$

Le produit scalaire de deux états $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ et $|\chi\rangle = \sum_n d_n |n\rangle$ s'écrit

$$\langle\psi|\chi\rangle = \sum_n c_n^* d_n \quad (1.8)$$

Le produit scalaire est linéaire à droite ($\langle\chi|(\lambda|\phi\rangle + \mu|\psi\rangle) = \lambda\langle\chi|\phi\rangle + \mu\langle\chi|\psi\rangle$) et antilinéaire à gauche ($(\lambda\langle\chi| + \mu\langle\psi|)|\phi\rangle = \lambda^*\langle\chi|\phi\rangle + \mu^*\langle\psi|\phi\rangle$).

On a aussi

$$\langle\phi|\chi\rangle = \langle\chi|\phi\rangle^* \quad (1.9)$$

Deux vecteurs dont le produit scalaire est nul sont dits orthogonaux.

On en déduit aussi $\| |\psi\rangle \|$ la norme du vecteur $|\psi\rangle$:

$$\| |\psi\rangle \|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 \quad (1.10)$$

Pour notre exemple, on vérifie que $\| |\psi_0\rangle \| = 1$.

1.3.3 NOTION DE VECTEUR D'ÉTAT

La notion de vecteur d'état est plutôt abstraite. C'est essentiellement un objet mathématique qui décrit de façon complète l'état du système. On peut notamment se poser la question de l'existence pratique d'un système défini par un vecteur d'état donné. D'un point de vue expérimental, il faut en effet avoir un système dans un état quantique bien défini, ce qui n'est généralement pas le cas spontanément. Par exemple, l'agitation thermique crée usuellement des "mélanges" d'états quantiques qui ne peuvent pas être décrits par des vecteurs d'états². La physique quantique que nous étudions dans ce cours est en fait essentiellement applicable à des systèmes d'entropie nulle, donc dont l'état est parfaitement connu. Nous sommes dans une situation analogue à celle de la mécanique qui correspond à la limite à entropie nulle de la thermodynamique.

Pour préparer un système dans un vecteur d'état bien défini, il faut donc un système bien isolé de l'environnement et duquel on peut contrôler tous les degrés de liberté. À partir de son état initial *a priori* quelconque, on peut préparer un vecteur d'état donné en appliquant un ensemble de mesures qui vont déterminer l'état du système³.

1.4 LES OPÉRATEURS LINÉAIRES

1.4.1 GÉNÉRALITÉS

Un opérateur est un objet qui fait correspondre à un ket donné un ket du même espace de Hilbert. L'opérateur \hat{A} est dit linéaire s'il vérifie

$$\hat{A}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle. \quad (1.11)$$

En physique quantique cette année nous ne rencontrerons que des opérateurs linéaires.

Par exemple, considérons l'opérateur \hat{N} pour le cas de l'oscillateur harmonique. Sachant que l'on a $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$, on obtient donc

$$\hat{N}|\psi_0\rangle = (2|1\rangle + 9|3\rangle) / \sqrt{14} \quad (1.12)$$

Du point de vue de la notation matricielle, un opérateur est décrit par une matrice et l'action de l'opérateur sur un ket est décrit comme le produit matriciel entre la matrice et le vecteur colonne correspondant au ket. Les éléments de matrice d'un opérateur

2. La définition précise de cette notion de mélange statistique dépasse le cadre de ce cours.

3. Nous anticipons ici sur le chapitre suivant qui rappelle le postulat de projection.

donné \hat{A} dans une base sont définis par $a_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle$. Ainsi l'opérateur \hat{N} s'écrit

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

L'opérateur adjoint A^\dagger , ou conjugué hermitique d'un opérateur \hat{A} est tel que

$$|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \Leftrightarrow \langle\psi'| = \langle\psi|A^\dagger \quad (1.14)$$

On en déduit donc que

$$\langle\chi|A^\dagger|\phi\rangle^* = \langle\phi|\hat{A}|\chi\rangle \quad (1.15)$$

Du point de vue de la notation matricielle, la matrice représentant l'adjoint de \hat{A} est obtenue à partir de celle représentant \hat{A} en prenant la transposée de la matrice complexe conjuguée. L'opérateur \hat{N} étant diagonal avec des éléments réels sur la diagonale, il est donc égal à son adjoint.

Quelques propriétés de l'opérateur adjoint :

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A} \quad (\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \quad (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger \quad (\lambda\hat{A})^\dagger = \lambda^*\hat{A}^\dagger \quad (1.16)$$

Le produit d'opérateurs est défini comme l'application successive des deux opérateurs. On appelle commutateur entre deux opérateurs la quantité

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (1.17)$$

Si \hat{A} et \hat{B} ne commutent pas, alors il est important de retenir que l'ordre d'application des opérateurs sur un ket est important ($\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$)

Dans l'exemple de l'oscillateur harmonique, on utilise souvent l'opérateur annihilation définit comme

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (1.18)$$

Qualitativement, cet opérateur "ôte" un quantum d'énergie à l'état du système. On peut vérifier quelques propriétés souvent utilisées lorsque l'on utilise l'oscillateur harmonique quantique :

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1} \quad \hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (1.19)$$

Le calcul de commutateur intervient souvent en physique quantique et il est utile de connaître les relations suivantes

- $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$
- $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$
- $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$

1.4.2 OPÉRATEURS PARTICULIERS

On appelle opérateur hermitique un opérateur qui est son propre adjoint

$$\text{Opérateur hermitique : } \hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (1.20)$$

Les opérateurs \hat{N} et \hat{H} sont donc hermitiques. L'opérateur identité $\hat{1}$ est l'opérateur qui fait correspondre un état à lui même

$$\text{Opérateur identité : } \hat{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (1.21)$$

On appelle opérateur unitaire un opérateur tel que

$$\text{Opérateur unitaire : } \hat{A}^\dagger\hat{A} = \hat{1} \quad (1.22)$$

On appelle opérateur inverse \hat{A}^{-1} de \hat{A} l'opérateur tel que $\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{1}$. Une notion importante est que lorsque l'on transforme les vecteurs d'états via une transformation unitaire, alors le produit scalaire (et *a fortiori* la norme) est conservé. Par exemple, l'opérateur \hat{N} n'est pas unitaire.

On appelle projecteur un opérateur hermitique \hat{P} tel que

$$\text{Opérateur projecteur : } \hat{P}^2 = \hat{P} \quad (1.23)$$

On peut construire un opérateur à partir d'un ket et d'un bra en calculant le produit dyadique. Du point de vue de la notation matricielle, si $|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$ et $\langle\chi| = \sum_n d_n\langle n|$ alors l'opérateur $\hat{A} = |\psi\rangle\langle\chi|$ aura pour éléments de matrice $\langle m|\hat{A}|n\rangle = c_m^*d_n$.

Une illustration d'opérateur s'écrivant sous cette forme est le projecteur sur un état $|\psi\rangle$ qui s'écrit $|\psi\rangle\langle\psi|$. Ainsi, la projection de l'état $|\chi\rangle$ sur l'état $|\psi\rangle$ donne $\hat{P}_\psi|\chi\rangle = \langle\psi|\chi\rangle|\psi\rangle$, qui correspond au vecteur $|\psi\rangle$ (d'où le nom de projecteur) avec une amplitude donné par le produit scalaire entre $|\phi\rangle$ et $|\chi\rangle$. On retrouve donc une situation similaire à la projection orthogonale en géométrie.

Un résultat important que l'on peut obtenir à partir des projecteurs est que si l'on se donne une base $\{|n\rangle\}$ d'états orthonormés de l'espace des états, alors la somme des projecteurs sur tous les états vaut nécessairement l'identité

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{1}. \quad (1.24)$$

On appelle cette égalité, relation de fermeture et on insiste sur le fait qu'elle particulièrement utile en pratique.

1.5 OBSERVABLES

1.5.1 VALEURS ET VECTEURS PROPRES.

On appelle valeurs propres a_n et vecteurs propres $|\phi_n\rangle$ d'un opérateur \hat{A} les quantités qui vérifient l'équation aux valeurs propres

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle. \quad (1.25)$$

Pour notre exemple, les valeurs propres de \hat{H} sont les énergies E_n et les vecteurs propres associés sont les états $|n\rangle$. Pour le cas particulier du hamiltonien on appelle ces états stationnaires.

Les états propres et valeurs propres d'un opérateur se déterminent à partir de leur écriture matricielle dans une base donnée et utilisant les méthodes de diagonalisation de matrices.

1.5.2 OBSERVABLES

On associe aux grandeurs physiques des opérateurs hermitiques qu'on appelle observables. Plus généralement, un opérateur hermitique peut être une observable si le système orthonormé composé de ces états propres forme une base de l'espace de Hilbert. Les opérateurs \hat{H} et \hat{N} sont des observables.

Si deux observables commutent alors il existe une base orthonormée de vecteurs propres communs aux deux observables. Pour notre exemple, $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$ et la base des états $\{|n\rangle\}$ est commune aux deux observables.

1.6 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

Nous proposons ci-dessous quelques calculs très élémentaires d'entraînement basés sur les notions abordées dans ce chapitre.

1. Calculer $\hat{a}|\psi_0\rangle$
2. Calculer $\hat{a}^\dagger|\psi_0\rangle$
3. Montrer que $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}$
4. Montrer que $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$
5. Montrer que $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$
6. Déterminer les valeurs propres et vecteurs propres des matrices suivantes :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$

7. Les opérateurs suivants sont-ils hermitiques : $\hat{A} + \hat{A}^\dagger$, $\hat{A} - \hat{A}^\dagger$, $(\hat{A} - \hat{A}^\dagger)/i$?
8. On considère un système physique décrit par un système à deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ (ces états sont normés) d'énergie E_a et E_b . On considère l'opérateur $\hat{A} = i(|b\rangle\langle a| - |a\rangle\langle b|)$.
 - \hat{A} est-il hermitique ?
 - Écrire la matrice de \hat{A} dans la base $\{|a\rangle, |b\rangle\}$.
 - $|\psi\rangle = (|a\rangle + i|b\rangle)/\sqrt{2}$ est-il normé ?
 - Calculer $\langle a|\hat{A}|a\rangle$, $\langle b|\hat{A}|b\rangle$ et $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$.
 - Calculer $\hat{A}|\psi\rangle$. Ce vecteur est-il normé ?
9. Soit un système physique à trois dimensions. L'espace de Hilbert est sous-tendu par la base orthonormée $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$. Soit le vecteur $|\psi\rangle = |a\rangle/\sqrt{2} + i|b\rangle/2 + |c\rangle/2$.
 - Déterminer la matrice représentant le projecteur sur $|\psi\rangle$ dans cette base.
 - Écrire une relation de fermeture de cet espace.
10. Soit les matrices $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}$ et $\frac{i\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$. Ces matrices sont-elles hermitiques et/ou unitaires ? Calculer le carré de ces matrices.

2 ILLUSTRATION DES POSTULATS

L'objectif de ce chapitre est de faire un rappel sur les postulats associés à la mesure et à l'évolution temporelle en physique quantique. Nous utiliserons l'exemple d'un spin 1/2 soumis à un champ magnétique pour illustrer sur un cas simple l'application de ces postulats.

2.1 UN SPIN 1/2 DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

2.1.1 LE SPIN 1/2

On considère une particule, par exemple un électron, qui possède un moment cinétique intrinsèque, dit spin \hat{S} de norme 1/2. La projection du spin suivant z s'écrit $\hat{S}_z = \hbar\hat{\sigma}_z/2$ où $\hat{\sigma}_z$ est une observable qui possède deux valeurs propres +1 et -1 :

$$\hat{\sigma}_z|\pm\rangle = \pm|\pm\rangle \quad (2.1)$$

où $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont les vecteurs propres respectivement associés aux valeurs propres $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$ de \hat{S}_z .

L'opérateur $\hat{\sigma}_x$ est représenté par la matrice $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$. C'est une observable qui décrit la mesure de la projection de l'opérateur spin suivant la direction x .

2.1.2 SPIN 1/2 DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

L'Hamiltonien d'un spin 1/2 soumis à un champ magnétique statique suivant z s'écrit

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z, \quad (2.2)$$

où ω_0 est proportionnel à B_z , la composante du champ magnétique appliqué suivant z . On explicitera la valeur de ω_0 dans un cours ultérieur.

Considérons aussi le cas où le spin 1/2 est soumis à un champ B_z statique ainsi qu'à un champ d'amplitude B_1 tournant à la fréquence ω dans le plan xy (c'est la configuration typique rencontrée en RMN – résonance magnétique nucléaire – ou en IRM dans le domaine médical). On montre alors que le hamiltonien effectif du système peut s'écrire sous la forme suivante

$$\hat{H}_1 = \frac{\hbar\delta}{2}\hat{\sigma}_z + \frac{\hbar\omega_1}{2}\hat{\sigma}_x, \quad (2.3)$$

où ω_1 est une quantité réelle et proportionnelle au champ B_1 et $\delta = \omega - \omega_0$. Nous allons dans la suite utiliser ces deux hamiltoniens \hat{H}_0 et \hat{H}_1 pour illustrer l'utilisation des postulats de la physique quantique.

2.2 POSTULATS SUR LA MESURE

Énoncé du postulat : Pour tout état du système décrit par le ket $|\psi\rangle$, une mesure d'une observable \hat{A} donne comme résultat une des valeurs propres a_n de \hat{A} . La probabilité d'obtenir la valeur a_n est donnée par la norme au carré de la projection de l'état $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n . Immédiatement après la mesure, le nouvel état du système est obtenu en projetant l'état $|\psi\rangle$ juste avant la mesure, sur le sous-espace propre associé à a_n .

Application 1 : Considérons que le spin est dans l'état $|+\rangle$. Une mesure de $\hat{\sigma}_z$ fournira, une des valeurs propres de $\hat{\sigma}_z$, c'est-à-dire soit le résultat +1 soit le -1. La probabilité d'obtenir +1 est donnée par

$$\mathcal{P}(+) = |\hat{P}_+|+\rangle|^2 = | |+\rangle\langle +|+ \rangle|^2 = | |+\rangle|^2 = 1, \quad (2.4)$$

où $\hat{P}_+ = |+\rangle\langle +|$ est le projecteur sur $|+\rangle$. De même la probabilité d'obtenir -1 est donnée par

$$\mathcal{P}(-) = |\hat{P}_-|+\rangle|^2 = | |-\rangle\langle -|+ \rangle|^2 = 0, \quad (2.5)$$

puisque les vecteurs propres d'une observable sont orthogonaux. On vérifie aussi que $\mathcal{P}(+) + \mathcal{P}(-) = 1$, comme il se doit pour des probabilités. L'état du système après la mesure de $\hat{\sigma}_z$ sur l'état $|+\rangle$ est nécessairement $|+\rangle$.

Application 2 : Considérons que le spin est dans l'état $|+\rangle$. Une mesure de $\hat{\sigma}_x$ fournira une des valeurs propres de $\hat{\sigma}_x$. Il faut donc déterminer les valeurs propres de $\hat{\sigma}_x$. On trouve que ces valeurs propres sont +1 et -1 et que les vecteurs propres associés sont $|+\rangle_x = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$ et $|-\rangle_x = (|+\rangle - |-\rangle)/\sqrt{2}$. La probabilité d'obtenir +1 est donnée par

$$\mathcal{P}(+) = |\hat{P}_{+x}|+\rangle|^2 = | |+\rangle_x\langle +|_x+ \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} |+\rangle_x \right|^2 = 1/2 \quad (2.6)$$

où $\hat{P}_{+x} = |+\rangle_x\langle +|_x$ est le projecteur sur $|+\rangle_x$. La probabilité d'obtenir -1 est donnée par

$$\mathcal{P}(-) = |\hat{P}_{-x}|+\rangle|^2 = | |-\rangle_x\langle -|_x+ \rangle|^2 = 1/2. \quad (2.7)$$

L'état du système après la mesure de $\hat{\sigma}_x$ sur l'état $|+\rangle$ est $|+\rangle$ si on a mesuré +1 ou $|-\rangle$ si on a mesuré -1.

2.3 POSTULAT SUR L'ÉVOLUTION TEMPORELLE

Énoncé du postulat : L'évolution temporelle d'un état $|\psi(t)\rangle$ qui n'est soumis à aucune mesure est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (2.8)$$

Il est important de constater que l'évolution du système est déterministe. Si on connaît le système à un instant donné, on connaît exactement l'état qu'aura le système à un instant ultérieur (ou antérieur !). C'est le processus de mesure qui induit possiblement un aspect aléatoire. On montre aussi que l'équation de Schrödinger conserve la norme : si un état à un instant donné est normé alors il le restera au cours de son évolution. L'évolution temporelle d'un état propre de \hat{H} , ou état stationnaire $|\phi\rangle$ d'énergie E_ϕ , est simple. On a

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi(t)\rangle = \hat{H} |\phi(t)\rangle = E_\phi |\phi(t)\rangle, \quad (2.9)$$

dont on déduit que

$$|\phi(t)\rangle = e^{-iE_\phi t/\hbar} |\phi(t=0)\rangle, \quad (2.10)$$

où $|\phi(t=0)\rangle$ est l'état du système à $t=0$. On constate donc qu'un état stationnaire évolue en accumulant un facteur de phase mais que la probabilité de se trouver dans cet état ne varie pas, en accord avec le sens du terme *stationnaire*.

Application 3 : Soit un spin initialement dans l'état $|+\rangle$ et évoluant sous l'action du hamiltonien \hat{H}_1 donné en (2.3). Déterminons la probabilité $\mathcal{P}_-(t)$ de mesurer le spin dans l'état $|-\rangle$ à un instant t . Tout d'abord, justifions que cette probabilité n'est pas nécessairement nulle. L'état $|+\rangle$ est un état propre de \hat{H}_0 mais ce n'est pas un état propre de \hat{H}_1 . Donc ce n'est pas un état stationnaire et un système préparé dans $|+\rangle$ et soumis à \hat{H}_1 va évoluer pour acquérir un composante non nulle sur l'état $|-\rangle$. Pour déterminer $\mathcal{P}_-(t)$, il est commode de décomposer l'état initial dans la base des états stationnaires. Pour ce faire on cherche les vecteurs propres et états propres de \hat{H}_1 , ou autrement dit de la matrice $\begin{pmatrix} \delta & \omega_1 \\ \omega_1^* & -\delta \end{pmatrix}$. On trouve que les énergies propres sont $E_\pm = \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{\delta^2 + |\omega_1|^2}$. Les états propres sont

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle &= \cos(\theta/2) e^{-i\phi/2} |+\rangle + \sin(\theta/2) e^{i\phi/2} |-\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \cos(\theta/2) e^{i\phi/2} |-\rangle - \sin(\theta/2) e^{-i\phi/2} |+\rangle \end{cases} \quad (2.11)$$

où $\omega_1 = \delta \tan(\theta) e^{-i\phi}$. Comme ω_1 est supposé réel, on a $\phi = 0$ dans la suite. Ensuite, on en déduit que

$$|+\rangle = \cos(\theta/2) |\psi_+\rangle - \sin(\theta/2) |\psi_-\rangle. \quad (2.12)$$

L'état du système à un instant quelconque est donc donné par

$$|\psi(t)\rangle = \cos(\theta/2) e^{-iE_+ t/\hbar} |\psi_+\rangle - \sin(\theta/2) e^{-iE_- t/\hbar} |\psi_-\rangle. \quad (2.13)$$

et donc que la probabilité de mesurer le résultat -1 est donnée par

$$\mathcal{P}_-(t) = |\langle - | \psi(t) \rangle|^2 = \sin^2 \theta \sin^2 [(E_+ - E_-) t / 2\hbar]. \quad (2.14)$$

Ce qui, en revenant aux paramètres du hamiltonien, s'écrit

$$\mathcal{P}_-(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta^2} \sin^2 \left[\sqrt{\omega_1^2 + \delta^2} \frac{t}{2} \right]. \quad (2.15)$$

On observe donc que la probabilité de mesurer le système dans l'état $|-\rangle$ est une fonction oscillante du temps de période $T = 2\pi / \sqrt{\omega_1^2 + \delta^2}$. L'amplitude de cette oscillation est donnée par le pré-facteur $\frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta^2}$ qui vaut 1 dans la limite $\delta = 0$. Si l'on se place à ω_1 et t fixes on obtient une courbe de résonance qui nous montre que la probabilité de transfert atteint 1 dans le cas $\delta = 0$ et $t = \pi / \omega_1$. Des exemples de courbes sont reportées sur la figure 2.1.

Nous insistons que ce comportement oscillant et résonant de la probabilité de transition dans un système à deux niveaux couplés (ici par l'opérateur $\hat{\sigma}_x$) est un exemple central de la physique quantique. Il présente un comportement très différent du cas classique et est à la base de la compréhension d'une multitude de phénomènes.

2.4 APPLICATIONS

2.4.1 VALEUR MOYENNE

Les résultats de la mesure d'une observable \hat{A} d'un système dans un état bien défini $|\psi\rangle$ sont aléatoires et suivent une distribution de probabilité bien déterminée. Cette distribution de probabilité des mesures peut être caractérisée par exemple par la valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle$ des résultats obtenus. On montre que

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (2.16)$$

Il est important de comprendre que c'est une moyenne sur les résultats des mesures à un instant donné et en aucun cas une moyenne temporelle. Ceci justifie l'explicitation de la dépendance temporelle dans (2.16). On peut généraliser cette discussion à l'écart quadratique moyen $\Delta \hat{A}$ d'une observable défini comme

$$\Delta \hat{A}^2 = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \quad (2.17)$$

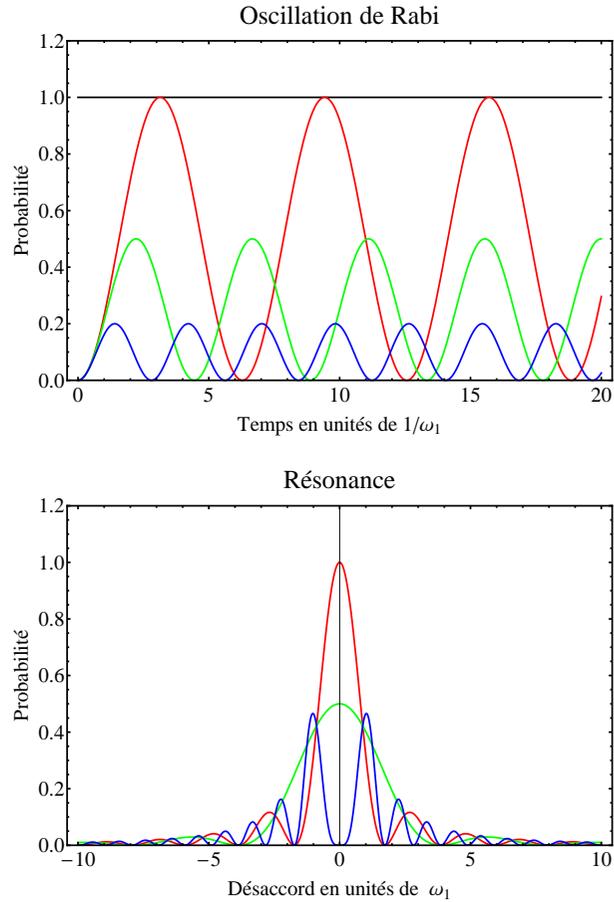


FIGURE 2.1 – En haut, évolution temporelle de la probabilité de transition pour différents désaccords δ . A résonance ($\delta = 0$) le contraste des oscillations est maximal ; il décroît lorsque l'on augmente le désaccord (les cas $\delta = 0$, $\delta = \omega_1$ et $\delta = 2\omega_1$ sont représentés sur la courbe). En bas, évolution de la probabilité de transition en fonction du désaccord pour $\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$, π et 2π .

Application 4 : On reprend les applications 1 et 2 et on se pose la question de la valeur moyenne et l'écart quadratique moyen de \hat{S}_z (cas 1) et \hat{S}_x (cas 2). On trouve directement que

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \hbar/2, \Delta S_z = 0 \quad \text{et} \quad \langle \hat{S}_x \rangle = 0, \Delta S_x = \hbar/2. \quad (2.18)$$

2.4.2 L'EFFET ZENON QUANTIQUE

Les postulats de la mesure amènent parfois à des prédictions particulièrement surprenantes. Nous envisageons ici le situation de l'effet Zenon¹ quantique sur l'exemple du spin 1/2 dans un champ magnétique statique suivant z .

Considérons un spin préparé à $t = 0$ dans l'état $|+\rangle_x = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$. À un instant ultérieur T son état sera donné par

$$|\psi(T)\rangle = (e^{-i\omega_0 T}|+\rangle + e^{+i\omega_0 T}|-\rangle)/\sqrt{2}, \quad (2.19)$$

et la probabilité d'obtenir $+\hbar/2$ lors d'une mesure de \hat{S}_x à cet instant sera donné par $\cos^2(\omega_0 T/2)$. On peut en déduire la probabilité de mesurer à chaque fois $+\hbar/2$ lors de N mesures de \hat{S}_x aux instants nT/N du même système :

$$\mathcal{P}_N = \cos^{2N}(\omega_0 T/2N). \quad (2.20)$$

Or, dans la limite $N \gg 1$, on a

$$\mathcal{P}_N \approx e^{-\omega_0^2 T^2/(4N)} \rightarrow 1. \quad (2.21)$$

Autrement formulé, la mesure répétée de l'état du système l'empêche d'évoluer !

2.5 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

- On considère un oscillateur harmonique à une dimension et de pulsation ω . À l'instant $t = 0$, le système est dans l'état $|\psi_0\rangle = |0\rangle/2 + |1\rangle/\sqrt{2} + |2\rangle/2$.
 - Quels sont les résultats possibles d'une mesure de \hat{N} à l'instant $t = 0$ et quelles sont les probabilités associées ?
 - En partant de l'état $|\psi_0\rangle = |0\rangle/2 + |1\rangle/\sqrt{2} + |2\rangle/2$ on laisse évoluer le système pendant un temps T . Déterminer l'état $|\psi(T)\rangle$ du système à cet instant.
 - Quels sont les résultats possibles d'une mesure de \hat{N} à l'instant T et quelles sont les probabilités associées ?
 - Calculer la valeur moyenne de \hat{N} dans l'état $|\psi(T)\rangle$.
 - Supposons que l'on dispose d'un appareil permettant de détecter l'état $|\chi\rangle = (|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$. Déterminer la probabilité en fonction de temps de détecter cet état. À quels instants est-elle maximale ?

1. D'après Zénon d'Élée, philosophe grec présocratique, connu pour ses paradoxes, comme celui d'Achille et la tortue, qui questionnent sur la nature du mouvement.

2. (D'après Basdevant-Dalibard). On considère une molécule triatomique linéaire formée d'atomes G , C et D . On étudie les états d'un électron dans cette molécule. On se donne une base des états $\{|G\rangle, |C\rangle, |D\rangle\}$ telle que chaque état correspond à l'électron localisé autour d'un des atomes de la molécule. L'hamiltonien

du système est donné dans cette base par : $\begin{pmatrix} E_0 & -a & 0 \\ -a & E_0 & -a \\ 0 & -a & E_0 \end{pmatrix}$ où a est un nombre

réel positif.

- Déterminer les énergies et états stationnaires du système. Quel est l'état de plus basse énergie ?
- Dans cet état fondamental, donner les probabilités de trouver l'électron autour de chacun des trois atomes.
- Pour un électron dans $|G\rangle$, donner les résultats possibles d'une mesure de l'énergie avec les probabilités associées.
- Calculer la valeur moyenne et l'écart-type des résultats d'une mesure de l'énergie.
- Écrire l'état du système initialement dans $|G\rangle$ à un instant quelconque.

3 REPRÉSENTATIONS **R** ET **P**

Ce cours est consacré à l'étude des représentations **R** et **P**. Choisir une représentation c'est faire le choix d'une base particulière pour rapporter l'espace vectoriel des états. La représentation d'un état (ou vecteur de l'espace) devient alors un ensemble de nombres qui sont les composantes de ce vecteur dans la base choisie. Les représentations **R** et **P** se rapportent à l'espace des positions et des impulsions d'une particule et sont donc un élément central de la physique quantique, par exemple pour obtenir, à partir du vecteur d'état, les fonctions d'onde du système. Plusieurs difficultés mathématiques apparaissent lorsque l'on manipule des variables continues comme la position et l'impulsion. Nous prenons ici aussi, comme dans les chapitres précédents, un point de vue pratique pour l'utilisation de ces représentations sans fouiller les difficultés mathématiques.

3.1 VECTEURS $|\mathbf{r}\rangle$ ET $|\mathbf{p}\rangle$

3.1.1 FONCTION D'ONDE EN **r**

Soit un état décrit par le ket $|\psi\rangle$. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ en **r** est la composante du ket $|\psi\rangle$ sur le vecteur de base $|\mathbf{r}\rangle$.

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (3.1)$$

En toute rigueur, l'ensemble des $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ ne forme pas une base orthonormée de l'espace de Hilbert, mais nous considérerons que c'est le cas "au sens large" dans la suite du cours. Les états $|\mathbf{r}\rangle$ ne sont pas physiques. C'est une base commode à partir de laquelle on peut construire des superpositions d'états qui auront un sens physique. On notera aussi que la fonction d'onde s'écrit comme une fonction de **r** mais que le ket n'est pas une fonction de **r**. L'expression " $|\psi(\mathbf{r})\rangle$ " est donc dépourvue de sens. La fonction d'onde donne l'amplitude de probabilité de présence de la particule à la position **r**. La densité de probabilité de présence à la position **r** est donnée par la norme au carré de la fonction d'onde $|\psi(\mathbf{r})|^2$. La condition de normalisation de la fonction d'onde (et de la probabilité) est

$$\int d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1, \quad (3.2)$$

1. La notation vectorielle, en gras dans ces notes, représente les trois dimensions d'espace : *x*, *y* et *z* en coordonnées cartésiennes. Nous verrons au chapitre 4 consacré au produit tensoriel comme traiter ce "triplet" d'opérateurs correctement. On admettra juste ici que toute relation vectorielle s'entend comme décrivant l'ensemble des trois relations scalaires cartésiennes associées et que toute relation scalaire, qui fait généralement intervenir une intégrale à trois dimensions, peut s'écrire aussi dans un cas de plus basse dimension en adaptant les expressions à des intégrales de dimension plus basse.

ce qui permet d'en déduire directement la dimension de la fonction d'onde : à 3D la dimension de la fonction d'onde est homogène à une distance^{-3/2}. On rappelle aussi que la quantité $|\psi(\mathbf{r})|^2$ s'interprète comme la densité de probabilité de présence de la particule autour de la position **r**. Plus en précision on retiendra que la probabilité de trouver la particule à la position **r** à d^3r près est donnée par

$$d\mathcal{P} = |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r \quad (3.3)$$

En admettant que l'ensemble des états $|\mathbf{r}\rangle$ a les propriétés d'une base orthonormée, on peut donc utiliser la relation de fermeture

$$\hat{\mathbb{1}} = \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|, \quad (3.4)$$

ainsi que la condition d'orthonormalisation

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.5)$$

Ainsi on peut décomposer le ket $|\psi\rangle$ sous la forme

$$|\psi\rangle = \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int d^3r \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle, \quad (3.6)$$

ou aussi

$$\langle \mathbf{r}' | \psi \rangle = \int d^3r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

3.1.2 FONCTION D'ONDE EN **p**

On a des expressions analogues pour la fonction d'onde en **p**, que l'on note $\bar{\psi}(\mathbf{p})$. Les fonctions d'ondes en **r** et **p** sont reliées par une relation de transformée de Fourier.

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

et réciproquement

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \bar{\psi}(\mathbf{p}) \quad (3.9)$$

3.1.3 PRODUIT SCALAIRE

Le produit scalaire entre deux états peut être calculé en représentation **R** ou **P** à l'aide d'une intégrale :

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3r \langle \phi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int d^3r \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

ou de façon équivalente

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3 p \bar{\phi}^*(\mathbf{p}) \bar{\psi}(\mathbf{p}). \quad (3.11)$$

À partir de (3.9) appliquée à l'état $|\mathbf{p}_0\rangle$ dont la fonction d'onde associée est $\bar{\psi}(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ on obtient

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p}_0 \rangle = \langle \mathbf{p}_0 | \mathbf{r} \rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r} / \hbar}. \quad (3.12)$$

3.2 OPÉRATEURS $\hat{\mathbf{R}}$ ET $\hat{\mathbf{P}}$

3.2.1 DÉFINITION

L'opérateur $\hat{\mathbf{R}}$ est une observable dont les vecteurs propres sont les états $|\mathbf{r}\rangle$ associés aux valeurs propres \mathbf{r} :

$$\hat{\mathbf{R}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle. \quad (3.13)$$

De même,

$$\hat{\mathbf{P}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle. \quad (3.14)$$

Les opérateurs $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$ sont hermitiques et sont des observables. Ce résultat peut être démontré simplement en calculant les éléments de matrice de $\hat{\mathbf{R}}$ grâce à une intégrale sur les positions.

3.2.2 COMMUTATEURS

Les différentes composantes de chacun des opérateurs $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$ commutent entre elles, mais les mêmes composantes de $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$ ne commutent pas entre elles :

$$\begin{aligned} [\hat{R}_i, \hat{R}_j] &= 0, \\ [\hat{P}_i, \hat{P}_j] &= 0, \\ [\hat{R}_i, \hat{P}_j] &= i\hbar \delta_{ij} \hat{1}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

où i et j prennent les valeurs x , y et z .

Il est utile de connaître les relations suivantes

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{P}_X^n] &= i\hbar n \hat{P}_X^{n-1} \\ [\hat{X}, F(\hat{P}_X)] &= i\hbar F'(\hat{P}_X), \end{aligned} \quad (3.16)$$

la première ligne étant un cas particulier de la deuxième.

3.2.3 ÉLÉMENTS DE MATRICES

Pour déterminer l'expression de l'opérateur $\hat{\mathbf{P}}$ en représentation \mathbf{R} , calculons l'élément de matrice

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar} \mathbf{p} \bar{\psi}(\mathbf{p}) \\ &= \text{TF}[\mathbf{p} \bar{\psi}(\mathbf{p})] \\ &= -i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

On en déduit l'expression de l'opérateur $\hat{\mathbf{P}}$ en représentation \mathbf{R} ainsi que le calcul d'éléments de matrice de l'opérateur $\hat{\mathbf{P}}$:

$$\langle \phi | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \int d^3 r \phi^*(\mathbf{r}) [-i\hbar \nabla] \psi(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

3.2.4 INÉGALITÉS DE HEISENBERG

On peut montrer de façon générale que deux observables \hat{A} et \hat{B} dites conjuguées, c'est-à-dire telle $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar$, vérifient l'inégalité suivante :

$$\text{Observables conjuguées : } \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.19)$$

En appliquant ce résultat aux observables \mathbf{R} et \mathbf{P} on obtient directement les inégalités de Heisenberg

$$\Delta \hat{X} \Delta \hat{P}_X \geq \hbar/2, \quad (3.20)$$

et des relations identiques pour les coordonnées Y et Z .

3.3 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

3.3.1 FONCTION D'OPÉRATEUR

Soit la quantité $A(\hat{\mathbf{R}})$. C'est une fonction de l'opérateur² $\hat{\mathbf{R}}$ définie par exemple via la décomposition de A en série entière. En utilisant ce développement et les propriétés de linéarité on montre directement que :

$$A(\hat{\mathbf{R}})|\mathbf{r}\rangle = A(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle. \quad (3.21)$$

2. Noter qu'il n'y a pas de chapeau sur le A !

3.3.2 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER EN REPRÉSENTATION **R**

On projette l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (3.22)$$

sur la base des $|\mathbf{r}\rangle$, avec pour une particule de masse M soumise à un potentiel extérieur $V(\hat{\mathbf{r}})$,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M} + V(\hat{\mathbf{r}}). \quad (3.23)$$

On obtient l'équation de Schrödinger en représentation **R**.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.24)$$

3.3.3 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER EN REPRÉSENTATION **P**

Pour une particule libre, c'est-à-dire pour $V(\hat{\mathbf{r}}) = 0$, on montre que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\mathbf{p}, t) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M} \bar{\psi}(\mathbf{p}, t). \quad (3.25)$$

Dont les solutions sont $\bar{\psi}(\mathbf{p}, t) = \bar{\psi}(\mathbf{p}, t = 0) e^{-ip^2 t / (2M\hbar)}$. S'il y a un potentiel extérieur, alors le terme potentiel s'écrit $\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p' \bar{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \mathbf{p} \bar{\psi}(\mathbf{p})$ où $\bar{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = (2\pi\hbar)^{3/2} \langle \mathbf{p} | V(\hat{\mathbf{R}}) | \mathbf{p}' \rangle$.

3.4 FONCTIONS D'ONDE D'UNE PARTICULE LIBRE

On étudie les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas simple d'une particule libre de masse M , exemple qui reviendra souvent en physique de la matière condensée. Les solutions de cette équation sont des ondes planes mais comme ces fonctions ne sont pas de carré sommable il convient de prendre quelques précautions.

En représentation **R** nous avons introduit les fonctions $\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$ et en représentation **P** les fonctions $\bar{\psi}(\mathbf{p}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$ où $\mathbf{p}_0 = \hbar \mathbf{k}_0$. Ces fonctions sont solutions de l'équation de Schrödinger pour une particule libre avec la relation de dispersion $E = p_0^2 / 2M = \hbar^2 k_0^2 / 2M$.

Il est commode, pour décrire le problème d'une particule libre, de considérer le cas d'une particule piégée dans une boîte de volume V mais, afin de retrouver l'invariance par translation d'une particule libre, on applique des conditions limites dites

périodiques sur cette boîte qui imposent que la fonction d'onde et sa dérivée première sur un bord de la boîte soient les mêmes que sur le bord opposé. Ce faisant on trouve que les fonctions propres normalisées de ce problème sont

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x}, \quad (3.26)$$

où l'on s'est restreint par simplicité au cas à une dimension d'espace avec une boîte de taille L . Les conditions aux limites imposent une quantification des énergies propres $E_n = \hbar^2 k^2 / 2M$ avec $k_n = 2\pi n / L$ où n est un entier quelconque.

Cette méthode sera très largement utilisée en physique de la matière condensée. On note que l'introduction de la boîte conduit à la discrétisation des énergies propres du système ce qui peut sembler incorrect pour une particule libre. En fait, il suffit de prendre la limite $L \rightarrow \infty$ pour retrouver un spectre d'énergie continu. Cette approche sera utilisée extensivement dans la partie électrons dans les solides de ce cours ainsi qu'en physique statistique.

3.5 COURANT DE PROBABILITÉ

Dans cette section, nous introduisons la notion de courant de probabilité, très utile notamment en physique de la matière condensée.

3.5.1 DÉFINITION

Le courant de probabilité $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ associé à une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ est défini par

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{M} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi) \quad (3.27)$$

On ne s'étonnera pas de rencontrer des définitions équivalentes (mais moins compactes) de ce courant. Par exemple, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar}{2M} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$ ou encore $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\psi^* \hat{\mathbf{P}} \psi) / M$.

3.5.2 ÉQUATION DE CONSERVATION

Considérons un système décrit par un hamiltonien de type (3.23). On montre alors que l'équation de Schrödinger peut se récrire sous la forme d'une équation de conservation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (3.28)$$

où $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ est la densité de probabilité de présence de la particule décrite par la fonction d'onde ψ . Cette forme permet de donner une interprétation simple. La dynamique de la particule peut être décrite par analogie avec la dynamique d'un fluide. Le fluide est ici un fluide de probabilité et l'équation (3.28) décrit la conservation locale de la probabilité. La variation de la densité de probabilité de présence dans une certaine région de l'espace doit s'accompagner par un courant de probabilité à travers la surface de cette région. On comprend ainsi que l'utilisation du vecteur courant peut donner une vision intuitive de la dynamique d'une particule.

3.5.3 EXEMPLE DE L'ONDE PLANE

Soit un système décrit par une onde plane $\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Le vecteur courant associé s'écrit

$$\text{Onde plane : } \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar\mathbf{k}}{M}|A|^2 = \rho\mathbf{v} \quad (3.29)$$

où l'on a introduit la vitesse $\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{M}$.

3.6 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

1. Montrer que $[\hat{X}, \hat{P}_X^n] = i\hbar n\hat{P}_X^{n-1}$ et $[\hat{X}, F(\hat{P}_X)] = i\hbar F'(\hat{P}_X)$.
2. On considère une particule dans un potentiel $V(x)$.
 - Montrer que pour un opérateur \hat{A} quelconque, on $\langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle = 0$ où la valeur moyenne sera évaluée dans un état stationnaire du hamiltonien. En déduire que $\langle [\hat{H}, \hat{X}\hat{P}] \rangle = 0$.
 - Exprimer $[\hat{H}, \hat{X}]$ en fonction de \hat{P} et $[\hat{H}, \hat{P}]$ en fonction de $\frac{dV}{dx}$.
 - Déduire des deux questions précédentes que pour un potentiel de la forme $V(x) = \lambda x^n$, alors on a $\langle \frac{\hat{P}^2}{m} \rangle = n\langle \hat{V} \rangle$, résultat qui constitue le théorème du Viriel.
3. On rappelle la fonction d'onde de l'état fondamental d'un puits carré infini de taille a : $\psi(x) = \sqrt{2/a} \sin(\pi x/a)$. Calculer $|\psi(x)|^2$, $\langle x \rangle$, Δx , $\langle p \rangle$, Δp et le produit $\Delta x \Delta p$. Calculer le courant de probabilité associé à cette fonction d'onde.

4 PRODUIT TENSORIEL

4.1 PRÉAMBULE

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les vecteurs d'états position et impulsion qui correspondent à une situation possiblement à plusieurs dimensions d'espace. Nous allons introduire dans ce chapitre la notion de produit tensoriel afin de décrire convenablement ce type de vecteurs d'états et les opérateurs position et impulsion associés. Cette notion est aussi utile pour décrire des systèmes présentant plusieurs degrés de liberté de nature différente comme la position d'une particule et son état de spin (introduit dans le cours 2). Enfin, le produit tensoriel est aussi essentiel pour décrire l'interaction entre deux systèmes différents, par exemple la collision de deux particules.

4.2 DÉFINITIONS

On considère dans la suite un système faisant intervenir deux sous-espaces mais l'approche est généralisable sans difficulté à plus de deux sous-espaces.

4.2.1 PRODUIT TENSORIEL

Prenons deux espaces \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 de dimensions respectives N_1 et N_2 . On définit l'espace de Hilbert du système total par

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \quad (4.1)$$

et avec les propriétés suivantes. Soit $|\phi(1)\rangle$ un vecteur de \mathcal{E}_1 et $|\chi(2)\rangle$ un vecteur de \mathcal{E}_2 alors on définit le vecteur

$$|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \quad (4.2)$$

comme le produit tensoriel de ces deux vecteurs¹. C'est un vecteur de l'espace \mathcal{E} . Ainsi, si on se donne un ensemble de vecteurs $\{|u_n(1)\rangle\}_n$ de \mathcal{E}_1 qui forment une base orthonormée et un ensemble de vecteurs $\{|v_m(2)\rangle\}_m$ de \mathcal{E}_2 qui forment eux aussi une base orthonormée, alors l'ensemble des vecteurs produits tensoriels de la forme $\{|u_n(1)\rangle \otimes |v_m(2)\rangle\}_{nm}$ forment une base de l'espace \mathcal{E} . La dimension de l'espace \mathcal{E} est donc $N_1 N_2$.

Le produit tensoriel est une opération linéaire :

$$(\lambda|a\rangle + \mu|b\rangle) \otimes |c\rangle = \lambda|a\rangle \otimes |c\rangle + \mu|b\rangle \otimes |c\rangle \quad (4.3)$$

1. L'opération produit tensoriel est aussi linéaire.

4.2.2 NOTATIONS

Les notations du produit tensoriel sont souvent inutilement longues. Il est d'usage de simplifier les notations. Par exemple,

$$|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle \equiv |\phi(1), \chi(2)\rangle \equiv |\phi(1)\chi(2)\rangle \equiv |\phi\rangle|\chi\rangle \equiv |\phi\chi\rangle. \quad (4.4)$$

4.2.3 SÉPARABILITÉ

Tout état de l'espace \mathcal{E} peut être décomposé sur les états de base $\{|u_n(1)\rangle \otimes |v_m(2)\rangle\}_{nm}$. Par contre, tout état de l'espace de \mathcal{E} ne s'écrit pas nécessairement sous la forme $|\psi\rangle = |\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$. Si c'est le cas, on dit que l'état est séparable. Sinon, on dit que c'est un état intriqué. Les états intriqués associés à deux sous-systèmes séparables (par exemple spatialement) sont des états quantiques extrêmement curieux qui violent très fortement notre intuition physique et remettent en question par exemple le principe de causalité. Ceci avait conduit plusieurs pères fondateurs de la physique quantique à considérer la physique quantique comme non satisfaisante (voir le fameux paradoxe EPR). Néanmoins ces états sont aujourd'hui manipulés de façon routinière dans de nombreux laboratoires sans remettre en cause les fondements actuels de la physique quantique. Nous ne détaillerons pas plus cette notion d'intrication dans ce cours et nous contenterons de quelques exemples.

Soit $|\phi_1\rangle, |\chi_1\rangle$ d'une part et $|\phi_2\rangle, |\chi_2\rangle$ d'autre part, des états respectifs des sous-espaces \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 alors on a par exemple :

- $|\phi_1\phi_2\rangle$: séparable,
- $|\phi_1\phi_2\rangle + |\chi_1\chi_2\rangle$: intriqué,
- $(|\phi_1\rangle + |\chi_1\rangle) \otimes (|\phi_2\rangle + |\chi_2\rangle) = |\phi_1\phi_2\rangle + |\phi_1\chi_2\rangle + |\chi_1\phi_2\rangle + |\chi_1\chi_2\rangle$: séparable.

On voit sur le dernier exemple que la séparabilité est évidente sur la forme écrite à gauche mais qu'elle n'apparaît pas forcément à première vue sur la forme de droite. Il faut donc être vigilant avant d'assurer qu'un état est intriqué.

4.2.4 PRODUIT SCALAIRE

Le produit scalaire de deux vecteurs produits tensoriels $|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ et $|\phi'(1)\rangle \otimes |\chi'(2)\rangle$ s'écrit

$$\langle\langle\phi'(1)| \otimes \langle\chi'(2)|\rangle\rangle(|\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle) = \langle\phi'(1)|\phi(1)\rangle \times \langle\chi'(2)|\chi(2)\rangle \quad (4.5)$$

ou autrement dit comme le produit des produits scalaires dans chaque sous-espace. Bien entendu, si des vecteurs de \mathcal{E} ne sont pas écrits sous la forme d'un produit tensoriel, on peut toujours utiliser la définition usuelle du produit scalaire dans \mathcal{E} .

Considérons par exemple, la fonction d'onde de deux particules $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle$ associée à l'état $|\psi\rangle$ de \mathcal{E} . Pour un état $|\psi\rangle = |\phi(1), \chi(2)\rangle$ séparable, elle s'écrit

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \phi(1), \chi(2) \rangle = \phi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2), \quad (4.6)$$

c'est-à-dire comme le produit des deux fonctions d'ondes de chaque particule dans leur espace respectif.

4.2.5 OPÉRATEURS

Un opérateur produit tensoriel $\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2$ de deux opérateurs \hat{A}_1 et \hat{A}_2 agissant respectivement dans les espaces 1 et 2, a l'action suivante sur un état produit tensoriel

$$\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2 |\phi(1), \chi(2)\rangle = \hat{A}_1 |\phi(1)\rangle \otimes \hat{A}_2 |\chi(2)\rangle. \quad (4.7)$$

Si un opérateur \hat{A}_1 n'agit que sur un des deux espaces, on peut construire un opérateur \hat{A} agissant dans \mathcal{E} en réalisant le produit tensoriel de cet opérateur avec l'opérateur identité dans l'autre espace $\hat{\mathbb{1}}_2$:

$$\hat{A} = \hat{A}_1 \otimes \hat{\mathbb{1}}_2. \quad (4.8)$$

On appelle \hat{A} le prolongement de l'opérateur \hat{A}_1 . Notons que dans les situations simples où il y a peu de risque de confusion, on ne distingue souvent pas explicitement un opérateur et son prolongement.

4.3 EXEMPLES

4.3.1 REPRÉSENTATION R

L'espace de Hilbert \mathcal{E} permettant de décrire l'état position d'une particule à trois dimensions est donné par le produit tensoriel des espaces de Hilbert associé à chacune des dimensions :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z \quad (4.9)$$

Le vecteur d'état position s'écrit donc

$$|\mathbf{r}\rangle \equiv |x, y, z\rangle \equiv |x\rangle|y\rangle|z\rangle. \quad (4.10)$$

La fonction d'onde associée à un état séparable $|\psi\rangle = |\phi_x \phi_y \phi_z\rangle$ s'écrit

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z) \quad (4.11)$$

où l'on a introduit $\phi_i(i) = \langle i | \phi_i \rangle$. La fonction d'onde globale est donc une fonction séparable des variables x , y et z . Ceci est un cas particulier, puisque nous sommes partis d'un état séparable et il est donc incorrect de supposer que la fonction d'onde est toujours séparable.

4.3.2 OSCILLATEUR HARMONIQUE 2D

Soit un oscillateur harmonique à deux dimensions décrit par le hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y \quad (4.12)$$

avec $\hat{H}_i = \hat{p}_i^2/(2M) + M\omega^2 i^2/2$ pour $i = x, y$. Notons que \hat{H} est un opérateur tensoriel de l'espace $\mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y$ et qu'il faut comprendre ici \hat{H}_x comme $\hat{H}_x \otimes \hat{\mathbb{1}}_y$ et de même pour \hat{H}_y . On a aussi choisi $\omega_x = \omega_y = \omega$. On rappelle l'équation aux valeurs propres pour un oscillateur harmonique à une dimension :

$$\hat{H}_i |n_i\rangle = (n_i + 1/2)\hbar\omega |n_i\rangle \quad \text{avec } n_i \in \mathbb{N}, \quad (4.13)$$

Notons que les deux hamiltoniens \hat{H}_x et \hat{H}_y ont chacun un spectre non-dégénéré². On peut montrer sur cet exemple que si un hamiltonien s'écrit comme la somme de deux opérateurs agissant dans des sous-espaces différents alors ses énergies propres sont données par la somme des énergies propres de chaque opérateur dans son espace associé. Les vecteurs sont obtenus en réalisant le produit tensoriel entre les états propres de chaque terme du hamiltonien. Autrement dit, les énergies propres de \hat{H} sont

$$E = E_x + E_y = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega \quad (4.14)$$

et les états propres de la forme

$$|n\rangle = |n_x, n_y\rangle. \quad (4.15)$$

Il est intéressant de noter que pour une énergie propre donnée $E_p = (p + 1)\hbar\omega$ il y a une dégénérescence entre $p + 1$ états qui ne serait pas là si $\omega_x \neq \omega_y$. On voit donc que l'ajout d'une symétrie dans le système (l'isotropie ou invariance par rotation ici) crée une dégénérescence (dite systématique) des niveaux d'énergie. Nous associerons plus loin dans le cours cette symétrie à la conservation du moment cinétique du système et pourrons ainsi choisir des nombres quantiques plus adaptés que n_x et n_y pour décrire le système.

4.3.3 REPRÉSENTATION MATRICIELLE

On considère comme exemple un espace tensoriel composé de deux sous-espaces de dimension 2. On se donne $|\phi\rangle$ un vecteur de l'espace 1 et $|\chi\rangle$ un vecteur de l'espace 2 que l'on représente dans une base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ sous la forme :

$$|\phi\rangle \equiv \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad |\chi\rangle \equiv \begin{pmatrix} u' \\ v' \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

2. Attention, nous faisons ici quelques abus de langage car nous notons de la même manière l'opérateur \hat{H}_x qui agit dans \mathcal{E}_x et son prolongement dans \mathcal{E} : le spectre de \hat{H}_x dans \mathcal{E}_x est non-dégénéré. Cependant, le spectre du prolongement de \hat{H}_x dans \mathcal{E} a les mêmes valeurs propres mais elles sont alors infiniment dégénérées car n_y peut prendre toutes les valeurs entières possibles.

D'autre part, on se donne deux opérateurs \hat{A}_1 et \hat{A}_2 pour chaque espace que l'on écrit sous la forme

$$\hat{A}_1 \equiv \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad \hat{A}_2 \equiv \begin{pmatrix} a' & b' \\ c' & d' \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

Alors les vecteurs/matrices représentant les quantités $|\phi_\chi\rangle$ et $\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2$ s'écrivent dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle, |+\rangle, |-\rangle\}$

$$|\phi_\chi\rangle \equiv \begin{pmatrix} uu' \\ uv' \\ vu' \\ vv'' \end{pmatrix} \quad \hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2 \equiv \begin{pmatrix} aa' & ab' & ba' & bb' \\ ac' & ad' & bc' & bd' \\ ca' & cb' & da' & db' \\ cc' & cd' & dc' & dd' \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Nous insistons sur le fait que le choix de l'ordre des vecteurs de base fixe la forme de la matrice.

4.4 ENSEMBLE COMPLETS D'OBSERVABLES QUI COMMUTENT

Nous avons présenté au chapitre 1 la notion d'observable. Nous nous posons ici la question de la définition d'un ensemble d'observables grâce auxquelles on pourrait définir parfaitement l'état du système avec une série de mesures appropriées. C'est la notion d'ECOC : Ensemble Complet d'Observables qui Commutent.

4.4.1 OBSERVABLES QUI COMMUTENT

Dans un premier temps nous rappelons deux résultats utiles d'algèbre linéaire qui s'appliquent à deux observables \hat{A} et \hat{B} qui commutent ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$) :

- Si \hat{A} et \hat{B} commutent, alors si $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de \hat{A} alors $\hat{B}|\psi\rangle$ est aussi un vecteur propre de \hat{A} avec la même valeur propre. Soit a est une valeur propre de \hat{A} . Si a est non-dégénérée, alors $|\psi\rangle$ est aussi un vecteur propre de \hat{B} . Si a est dégénérée, on peut seulement dire que $\hat{B}|\psi\rangle$ appartient au sous-espace propre associé. Néanmoins, nous allons voir que si cette observable \hat{B} est bien choisie, elle peut servir à "différencier" les différents états du sous-espace propre associé à la valeur propre a .
- Deux observables \hat{A} et \hat{B} commutent si et seulement si on peut construire une base orthonormée de l'espace des états constituée par des vecteurs propres communs à \hat{A} et \hat{B} . On dit aussi parfois que \hat{A} et \hat{B} sont codiagonalisables.

4.4.2 ENSEMBLE COMPLET D'OBSERVABLES QUI COMMUTENT

Considérons un système décrit par un espace de Hilbert \mathcal{E} . On peut utiliser une observable \hat{A} pour associer à chacun des vecteurs d'une base de cet espace un nombre particulier qui serait le résultat d'une mesure de cette observable (c'est-à-dire une valeur propre). Si l'observable a un spectre non-dégénéré alors les vecteurs propres de cette observable forment une base et chaque vecteur peut être "étiqueté" par sa valeur propre correspondante. On dit dans ce cas que cette observable forme un ECOC.

Si le spectre de \hat{A} possède des dégénérescences on peut adjoindre à cette observable une autre observable \hat{B} , commutant avec \hat{A} afin d'identifier de façon unique dans chaque sous-espace propre de \hat{A} un ensemble de vecteurs qui seraient associés à des valeurs propres distinctes de \hat{B} . Un ensemble d'observables qui commutent et tels que leur base de vecteurs propres communs est identifiable par un ensemble de valeurs propres distinctes est appelé ECOC.

Notons que pour un système donné, il peut exister plusieurs ECOC. D'un point de vue pratique, on peut préparer un système physique dans un état bien défini en réalisant une mesure simultanée³ de toutes les observables d'un ECOC.

4.4.3 EXEMPLES

Pour les vecteurs d'états position à trois dimensions d'espace, les observables \hat{X} , \hat{Y} et \hat{Z} forment un ECOC. De même les observables \hat{P}_x , \hat{P}_y et \hat{P}_z forment un ECOC de ce même espace.

Reprenons enfin l'exemple de l'oscillateur harmonique 2D. Le couple \hat{H}_x et \hat{H}_y forme un ECOC puisque tout état est parfaitement défini par la donnée de n_x et n_y . Par contre, l'observable $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$ qui a pour valeurs propres les énergies propres du système est insuffisante à elle seule pour définir un ECOC car son spectre est dégénéré. On verra plus loin de le cours que l'on peut lui adjoindre l'opérateur moment cinétique pour former un autre ECOC de l'oscillateur harmonique 2D.

4.5 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

1. On considère deux particules de spin 1/2, chacune décrite dans la base des états internes $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ qui sont les vecteurs propres de l'opérateur $\hat{\sigma}_z$ dont la matrice dans cette base s'écrit $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.
 - Quelle est la dimension de l'espace produit tensoriel décrivant les deux particules ? Donner les vecteurs de base associés.

3. Ce qui est autorisé puisque les observables commutent.

- Écrire les matrices de $\hat{\sigma}_z(1)$, $\hat{\sigma}_z(2)$ et $\hat{\sigma}_z(1) \otimes \hat{\sigma}_z(2)$ dans la base de vecteurs choisie.
- Proposer un ECOC pour ce système.
- Soit l'état $|s\rangle = (|+\rangle + |-\rangle) / \sqrt{2}$. Écrire l'état produit tensoriel $|ss\rangle$. Est-ce un état intriqué ?
- Soit l'état $|a\rangle = (|+\rangle - |-\rangle) / \sqrt{2}$. Calculer $\langle aa|ss\rangle$, $\langle aa|sa\rangle$ et $\langle as|sa\rangle$.
- Quels sont les résultats possibles et les probabilités associées lors d'une mesure de $\hat{\sigma}_z(1)$, $\hat{\sigma}_z(2)$ ou $\hat{\sigma}_z(1) \otimes \hat{\sigma}_z(2)$? Quel est le lien entre ces probabilités ?

2. On considère un oscillateur harmonique isotrope à 3 dimensions.

- Donner les états propres de ce système et les énergies propres associées.
- Quelle est la dégénérescence de l'état fondamental, du premier excité, et du second excité ?
- On rappelle la fonction d'onde de l'état fondamental d'un oscillateur harmonique à une dimension $\phi(x) = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-M\omega x^2/(2\hbar)}$. Écrire la fonction de l'état fondamental à trois dimensions.

3. Soit deux opérateurs représentés par les matrices

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}; \quad \hat{A} = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

où les quantités ω_0 et a sont des constantes réelles positives. Parmi les ensembles $\{\hat{H}\}$, $\{\hat{A}\}$ et $\{\hat{A}, \hat{H}\}$, lesquels forment un ECOC ?

BIBLIOGRAPHIE

- Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre II §F
- Basdevant, Dalibard. Chapitre 5 §6
- Le Bellac. Chapitre 6 §1.1 et 1.2

5 SYMÉTRIES EN PHYSIQUE QUANTIQUE

Dans un problème de physique quantique, on est amené à résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui est difficile en général. Cette résolution est facilitée si on exploite les symétries du problème. L'utilisation des symétries permet donc d'obtenir des informations sur le spectre des états stationnaires. Par exemple, on peut montrer que pour l'oscillateur harmonique (centré en $x = 0$), les fonctions d'onde ont une parité bien définie. Elle permet aussi d'obtenir des informations sur les transitions autorisées (sous l'application d'une perturbation) entre stationnaires du hamiltonien non perturbé. Toujours dans le cas de l'oscillateur harmonique on peut, en utilisant la parité du potentiel ($V(x) = V(-x)$), montrer que tous les éléments de matrice de la forme $\langle m|\hat{x}|n\rangle$ sont nuls si les entiers m et n ont la même parité.

5.1 PRÉAMBULE

5.1.1 PHYSIQUE CLASSIQUE

Le rôle des symétries est similaire en physique classique ou quantique. L'idée générale est que si le problème est invariant suivant une certaine transformation alors on peut associer à cette transformation la conservation d'une quantité physique. Ceci est formalisé en mécanique analytique par le théorème de Noether. Reprenons quelques exemples bien connus de physique classique pour un système ayant une énergie potentielle E_p et une énergie cinétique E_k :

- Invariance par **translation dans le temps** de $E_p \rightarrow$ **conservation de l'énergie mécanique** $E_p + E_k$. C'est le cas par exemple pour la dynamique d'une particule massive dans un champ de pesanteur.
- Invariance par **translation dans l'espace** de $E_p \rightarrow$ **conservation de l'impulsion**. Plus précisément, il y a conservation de la composante de l'impulsion colinéaire à la translation considérée. Pour l'exemple de la dynamique dans un champ de pesanteur, il est clair que l'impulsion suivant la verticale n'est pas conservée alors que l'impulsion dans le plan horizontal sera elle conservée.
- Invariance par **rotation dans l'espace** de $E_p \rightarrow$ **conservation du moment cinétique**, ici aussi en fait de la composante pertinente. Par exemple, pour le problème de Kepler, pour lequel le potentiel est invariant par rotation il y a conservation du moment cinétique (des trois composantes dans ce cas).

5.1.2 PHYSIQUE QUANTIQUE

En physique quantique, une opération de symétrie est décrite par un opérateur \hat{U} (par exemple translation, rotation, ...). L'effet de cette opération sur un vecteur d'état

$|\psi\rangle$ est simplement donné par

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle. \quad (5.1)$$

Dans la suite nous allons rencontrer uniquement des opérateurs unitaires et dans ce cas, si on se donne une base de l'espace de Hilbert, alors les vecteurs obtenus par action de \hat{U} sur les vecteurs de cette base vont donner une nouvelle base de l'espace de Hilbert¹.

On s'intéresse aussi à la transformation d'une observable. Par définition, la transformée \hat{A}' de \hat{A} par une transformation \hat{U} est l'opérateur qui a dans une base $\{|n'\rangle\}$ les mêmes éléments de matrice que \hat{A} dans la base $\{|n\rangle\}$, si les vecteurs de $\{|n'\rangle\}$ sont obtenus en transformant les vecteurs $\{|n\rangle\}$ par \hat{U} . On montre ainsi que

$$\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger. \quad (5.2)$$

En effet, $\langle n'|\hat{A}'|m'\rangle = \langle n|\hat{U}^\dagger\hat{A}'\hat{U}|m\rangle$ ce qui par définition doit être égal à $\langle n|\hat{A}|m\rangle$. Cette relation étant vraie pour tout n et m on obtient $\hat{U}^\dagger\hat{A}'\hat{U} = \hat{A}$ ou de façon équivalente l'expression 5.2.

En physique quantique, l'invariance par une symétrie donnée est traduite par le fait que le hamiltonien est invariant par la transformation associée. Autrement dit, on doit avoir $\hat{H} = \hat{U}\hat{H}\hat{U}^\dagger$. Pour une transformation unitaire on a de façon équivalente $[\hat{H}, \hat{U}] = 0$. Cette relation de commutation entraîne que l'opérateur et le hamiltonien ont une base de vecteurs propres communs.

La présence d'une symétrie entraîne généralement une dégénérescence des niveaux d'énergie. En effet, comme \hat{H} et \hat{U} commutent, les états obtenus en transformant les états stationnaires par \hat{U} sont aussi des états stationnaires de même énergie. Si l'état transformé n'est pas identique à l'état initial on comprend l'existence d'un ensemble d'états dégénérés. Un des avantages de l'étude des symétries et que les différents états dégénérés vont pouvoir être "étiquetés" avec les valeurs propres de l'opérateur de symétrie qui va fournir de nouveaux nombres quantiques (autres que l'énergie) pour caractériser les états stationnaires du système.

5.2 OPÉRATEURS DE TRANSLATION ET ROTATION

Dans cette partie, nous présentons quelques opérateurs réalisant des transformations utiles pour la suite.

1. Le théorème de Wigner permet d'affirmer que les opérateurs associés à une symétrie du système sont nécessairement unitaires ou antiunitaires. Le cas antiunitaire est moins commun et se rencontre par exemple dans le cas de la symétrie par renversement du temps que nous ne traiterons pas dans ce cours.

5.2.1 OPÉRATEUR TRANSLATION

L'opérateur translation décrit la transformation d'un ket position en un ket position décalé dans l'espace :

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle. \quad (5.3)$$

On notera que la translation se fait sans facteur de phase. L'opérateur translation est unitaire mais non hermitique. Ce n'est donc pas une observable. Les opérateurs associés à deux translations différentes commutent entre eux. On montre que l'opérateur translation peut s'exprimer en fonction de l'opérateur impulsion $\hat{\mathbf{P}}$:

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-i\mathbf{a}\hat{\mathbf{P}}/\hbar}. \quad (5.4)$$

En effet, à 1D pour simplifier, $|x+a\rangle = \int dp |p\rangle \langle p|x+a\rangle = \int dp e^{-i(a+x)p/\hbar} |p\rangle = \int dp e^{-iap/\hbar} e^{-ixp/\hbar} |p\rangle = \int dp e^{-iap/\hbar} \langle p|x\rangle |p\rangle = \int dp e^{-ia\hat{p}/\hbar} |p\rangle \langle p|x\rangle$. Et d'autre part, $\hat{T}|x\rangle = \int dp \hat{T}|p\rangle \langle p|x\rangle$. Lorsque l'amplitude de la translation est petite on peut alors écrire l'opérateur translation infinitésimal :

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} \approx \hat{\mathbb{1}} - i\mathbf{a}\hat{\mathbf{P}}/\hbar \quad (\mathbf{a} \rightarrow 0). \quad (5.5)$$

Dans le vocabulaire de la théorie des groupes, on dit que l'opérateur $\hat{\mathbf{P}}$ est le générateur infinitésimal du groupe des translations.

5.2.2 OPÉRATEUR ROTATION

L'opérateur rotation d'un angle α autour de l'axe \mathbf{u} est donné par

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-i\alpha\hat{\mathbf{J}}\cdot\mathbf{u}/\hbar}, \quad (5.6)$$

où $\hat{\mathbf{J}}$ est le moment cinétique total du système. Comme un prochain cours est consacré au moment cinétique, nous reviendrons plus en détail sur cet opérateur rotation. Notons d'ores et déjà que les opérateurs rotations ne commutent pas entre eux (comme en physique classique).

5.3 OPÉRATEUR PARITÉ

5.3.1 DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS

La symétrie parité est une symétrie discrète. Elle consiste en un renversement de l'espace autour de l'origine. La transformation associée est décrite par l'opérateur parité $\hat{\Pi}$ dont l'action sur un ket $|\mathbf{r}\rangle$ est donnée par :

$$\hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle. \quad (5.7)$$

Soit la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle$. Alors

$$\langle \mathbf{r}|\hat{\Pi}|\psi\rangle = \psi(-\mathbf{r}) \quad (5.8)$$

En effet, $|\psi\rangle = \int d^3r' \psi(\mathbf{r}')|\mathbf{r}'\rangle = \int d^3r' \psi(-\mathbf{r}')|-\mathbf{r}'\rangle$ et donc $\hat{\Pi}|\psi\rangle = \int d^3r' \psi(-\mathbf{r}')|\mathbf{r}'\rangle$ ce qui donne (5.8) en projetant sur le bra $\langle \mathbf{r}|$. On montre aussi sans difficulté que

$$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}^{-1}, \quad (5.9)$$

ou, autrement dit, que $\hat{\Pi}$ est un opérateur hermitique et unitaire. On a donc $\hat{\Pi}^2 = \hat{\mathbb{1}}$.

De plus, l'action de l'opérateur parité sur un état $|\mathbf{p}\rangle$ est donnée par

$$\hat{\Pi}|\mathbf{p}\rangle = |-\mathbf{p}\rangle, \quad (5.10)$$

ce qui se démontre en décomposant le ket $|\mathbf{p}\rangle$ dans la base des états positions.

5.3.2 ÉTATS PAIRS OU IMPAIRS

Les deux seules valeurs propres possibles de $\hat{\Pi}$ sont +1 et -1.

En effet, soit λ une valeur propre de $\hat{\Pi}$ associée au vecteur propre $|\lambda\rangle$, alors $\hat{\Pi}|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle$ et donc $\hat{\Pi}^2|\lambda\rangle = \lambda^2|\lambda\rangle$. Or, $\hat{\Pi}^2 = \hat{\mathbb{1}}$ et donc $\hat{\Pi}^2|\lambda\rangle = |\lambda\rangle$. On en déduit donc que $\lambda^2 = 1$ et comme l'opérateur parité est hermitique alors ses valeurs propres sont réelles.

Un état $|\psi\rangle$ a une parité bien définie s'il est état propre de l'opérateur parité. On appelle états pairs les états de valeurs propres +1 et états impairs les états de valeurs propres -1. Autrement dit,

$$|\psi\rangle \text{ pair : } \hat{\Pi}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad |\psi\rangle \text{ impair : } \hat{\Pi}|\psi\rangle = -|\psi\rangle. \quad (5.11)$$

Un état donné n'a pas forcément une parité définie. Pour un espace des états donné, les deux sous-espaces propres associés aux états pairs et impairs sont orthogonaux et supplémentaires.

5.3.3 OPÉRATEURS PAIRS OU IMPAIRS

On définit la parité d'un opérateur \hat{A} suivant qu'il est inchangé (opérateur pair) ou changé en son opposé (opérateur impair), lorsqu'on lui applique la transformation parité. Autrement dit²,

$$\text{Opérateur pair : } \hat{\Pi}\hat{A}\hat{\Pi} = \hat{A}, \quad \text{Opérateur impair : } \hat{\Pi}\hat{A}\hat{\Pi} = -\hat{A}. \quad (5.12)$$

On montre que les opérateurs $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$ sont impairs.

2. On rappelle que $\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger$.

Une conséquence pratique importante apparaît dans le calcul d'éléments de matrice du type $\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle$. En effet, si l'opérateur \hat{A} et les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ ont des parités bien définies, on peut en déduire directement la nullité des éléments de matrice : les éléments de matrice d'un opérateur pair sont nuls entre états de parité opposée. De même, les éléments de matrice d'un opérateur impair sont nuls entre états de même parité. Ce type d'information exploitant les symétries d'un système pour discuter l'éventuelle nullité d'un élément de matrice est généralement appelé *règle de sélection*.

5.4 LOIS DE CONSERVATION

La présence de symétrie pour un problème physique engendre l'existence de lois de conservation. Nous allons utiliser le théorème d'Ehrenfest pour établir ce lien et l'illustrer sur les exemples les plus courants.

5.4.1 THÉORÈME D'EHRENFEST

Soit une observable $\hat{A}(t)$ qui peut dépendre du temps ou non et un état $|\psi(t)\rangle$ dont l'évolution temporelle est donnée par l'équation de Schrödinger pour un hamiltonien \hat{H} . À chaque instant, la valeur moyenne de l'observable $\hat{A}(t)$ est donnée par (voir chapitre 2)

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle. \quad (5.13)$$

On a explicité la dépendance temporelle de cette valeur moyenne qui peut provenir, soit de la dépendance temporelle de l'observable, soit de l'évolution temporelle de $|\psi\rangle$. En utilisant l'équation de Schrödinger, on obtient le théorème d'Ehrenfest :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle(t) = i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle. \quad (5.14)$$

On peut déduire un résultat important à partir de ce théorème. Pour un opérateur \hat{A} qui ne dépend pas explicitement du temps et qui commute avec le hamiltonien alors sa valeur moyenne est constante dans le temps. Ce théorème nous permet donc de d'identifier des constantes du mouvement. Si on prend le point de vue opposé, alors un opérateur ayant une valeur moyenne stationnaire commute avec le hamiltonien. Ceci implique que cet opérateur a une base commune de vecteurs propres avec le hamiltonien.

5.4.2 INVARIANCE PAR SYMÉTRIE CENTRALE

Considérons un hamiltonien invariant par symétrie centrale. On a alors

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0. \quad (5.15)$$

Les états stationnaires sont donc aussi états propres de $\hat{\Pi}$ et ont donc une parité bien définie. C'est le cas par exemple des états propres d'une particule dans un potentiel pair (puits carré³, oscillateur harmonique, ...).

5.4.3 INVARIANCE PAR TRANSLATION CONTINUE

Considérons un hamiltonien qui commute avec l'opérateur impulsion

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}] = 0, \quad (5.16)$$

et les états stationnaires sont des états d'impulsion définie. On en déduit aussi que

$$\langle \hat{\mathbf{P}} \rangle = \text{cte} \quad (5.17)$$

c'est-à-dire que l'impulsion moyenne est une constante du mouvement. L'égalité écrite ici pour toutes les composantes du vecteur impulsion peut aussi être utilisée pour une unique composante lorsque l'invariance par translation est dans une unique direction de l'espace.

D'autre part, sachant que $\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-i\mathbf{a}\hat{\mathbf{P}}/\hbar}$, on a alors aussi

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{a}}] = 0. \quad (5.18)$$

Ainsi, si $|\psi\rangle$ est un état stationnaire alors l'état translaté $\hat{T}|\psi\rangle$ est aussi un état stationnaire de même énergie propre. La dynamique du système est donc indépendante de son point de départ. NB : Toutes ces propriétés sont mathématiquement équivalentes.

5.4.4 INVARIANCE PAR ROTATION

Pour un système invariant par rotation, la discussion est analogue à celle sur l'invariance par translation. Si le hamiltonien commute avec le moment cinétique total du système alors

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}] = 0. \quad (5.19)$$

Les états stationnaires ont alors un moment cinétique bien défini. Le moment cinétique moyen est une constante du mouvement et un état stationnaire qui subit une rotation donné devient un état qui sera aussi stationnaire.

Revenons sur l'exemple de l'oscillateur harmonique à 2D (voir chapitre 4). Le système est invariant par rotation autour de l'axe Oz . Le hamiltonien commute donc

3. Un puits carré correspond à un potentiel pair s'il est centré sur l'origine de l'axe. Bien entendu, si ce n'est pas le cas on peut soit redéfinir l'origine de l'axe ou alors utiliser de façon équivalente la symétrie par rapport au centre du puits.

avec \hat{L}_z , la composante suivant z de l'opérateur moment cinétique⁴. Il existe donc un ensemble d'états propres communs à \hat{H} et \hat{L}_z . Au lieu de repérer les états propres par les nombres quantiques n_x et n_y , on peut donc les repérer par l'entier p , vérifiant $E_p = (p + 1)\hbar\omega$, en rappelant que chaque niveau est dégénéré en $p + 1$ états différents ainsi qu'avec une valeur propre de \hat{L}_z . En anticipant sur le résultat du cours sur le moment cinétique, on admet que $\hat{L}_z|p, m\rangle = m\hbar|p, m\rangle$ où m est un entier relatif tel que $|m| \leq p$ et que $m = n_y - n_x$. On obtient le spectre de la figure 5.1. En résumé, on a remplacé les deux nombres quantiques n_x et n_y , associés aux deux dimensions d'espace, par les nombres p et m (simplement construits comme la somme et la différence des deux précédents). L'intérêt de cette approche est que le premier est associé à l'énergie totale du système alors que le second est associé à la projection suivant z du moment cinétique orbital.

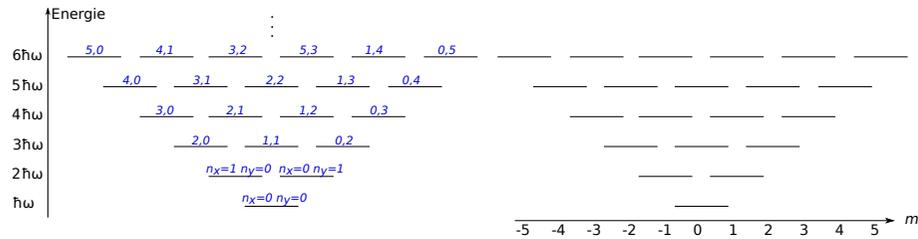


FIGURE 5.1 – Spectre des niveaux de l'oscillateur harmonique 2D isotrope. À gauche, on met en évidence les nombres quantiques n_x et n_y . À droite, on met en évidence la valeur du moment cinétique de chaque état.

5.4.5 INVARIANCE PAR TRANSLATION DANS LE TEMPS

Nous n'avons pas traité explicitement jusqu'ici l'invariance par translation dans le temps car c'est une situation que nous avons déjà rencontrée. Si le Hamiltonien est indépendant du temps alors l'équation de Schrödinger implique directement que les états propres de \hat{H} sont indépendants du temps et que les énergies propres sont stationnaires. On retrouve ainsi le résultat cité en préambule.

5.4.6 INVARIANCE PAR TRANSLATION DISCRÈTE

Considérons une particule évoluant dans un potentiel périodique à 1 dimension de période a . Le système possède donc une symétrie par translation discrète. Dans ce cas, on peut toujours définir l'opérateur translation comme à l'équation (5.3) mais par

4. On peut le démontrer "à la main", en utilisant l'expression explicite de $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$.

contre la forme exponentielle de l'équation (5.4) n'est plus valable. La conservation de l'impulsion n'est plus non plus valable et on ne peut pas repérer les états par leur impulsion. Cependant, la symétrie peut être exploitée pour démontrer un théorème essentiel en physique du solide, le théorème de Bloch. Il permet d'associer aux états propres du système une quasi-impulsion. Cette symétrie par translation discrète et la notion de quasi-impulsion sont à l'origine de la structure de bandes qui sera étudiée plus en détail dans la partie électrons dans les solides de ce cours. Nous esquissons ci-dessous le raisonnement à une dimension d'espace.

Théorème de Bloch : On a $\psi(x + a) = \hat{T}_a\psi(x)$. Admettons que \hat{T}_a est diagonalisable. On a donc une équation aux valeurs propres de la forme $\hat{T}_a\psi_\lambda(x) = \lambda\psi_\lambda(x)$. Ceci se généralise pour un entier n , à $\psi_\lambda(x + na) = \lambda^n\psi_\lambda(x)$. Cette fonction d'onde ne peut pas diverger en $x \rightarrow \pm\infty$ et donc $|\lambda| = 1$. On retrouve le fait que les valeurs propres d'un opérateur unitaire sont de module 1. On peut donc poser $\lambda = e^{iqa}$ où l'on a introduit le réel q . On a donc $\psi(x + na) = e^{iqna}\psi(x)$ et donc on a nécessairement $\psi(x) = e^{iqx}u(x)$ où u est une fonction périodique de période a . Cette dernière expression constitue le théorème de Bloch.

5.5 SYMÉTRIE D'ÉCHANGE

Nous introduisons dans cette section la notion de symétrie associée à l'échange de deux particules qui sera très largement utilisée dans le chapitre suivant sur les particules identiques.

5.5.1 OPÉRATEUR PERMUTATION

L'action de l'opérateur permutation de deux particules 1 et 2, $\hat{P}_{21} = \hat{P}_{12}$, est donnée par

$$\hat{P}_{21}|1 : n; 2 : m\rangle = |1 : m; 2 : n\rangle \quad (5.20)$$

On vérifie que cet opérateur hermitique et unitaire.

5.5.2 ÉTATS SYMÉTRIQUES OU ANTISYMÉTRIQUES

La définition des états symétriques ou antisymétriques est analogue à celle des états pairs ou impairs associés à l'opérateur parité. Comme \hat{P}_{21} est unitaire et hermitique, ses valeurs propres sont 1 et -1. On appelle états symétriques les états propres associés à la valeur propre +1 et états antisymétriques ceux associés à la valeur propre -1 :

$$|\psi_S\rangle \text{ symétrique : } \hat{P}_{21}|\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle \quad |\psi_A\rangle \text{ antisymétrique : } \hat{P}_{21}|\psi_A\rangle = -|\psi_A\rangle. \quad (5.21)$$

5.5.3 SYMÉTRISEUR ET ANTISYMÉTRISEUR

On introduit deux opérateurs \hat{S} et \hat{A} dont le rôle est, à partir d'un état $|\psi\rangle$ quelconque, de créer respectivement un état symétrique ou un état antisymétrique. Pour le cas de deux particules considéré ici on a

$$\hat{S} = (\hat{1} + \hat{P}_{21})/2 \quad \text{et} \quad \hat{A} = (\hat{1} - \hat{P}_{21})/2 \quad (5.22)$$

On vérifie en effet facilement que $\hat{S}|\psi\rangle$ est un état symétrique et $\hat{A}|\psi\rangle$ est un état antisymétrique en appliquant l'opérateur permutation à ces deux états.

En utilisant la définition de ces opérateurs, on montre aussi directement que ce sont des projecteurs et que ce sont des opérateurs hermitiques.

5.6 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

1. On considère un spin 1/2 et la transformation décrite par l'opérateur $\hat{\sigma}_x$. Calculer la transformée des états de base $|+\rangle$ et $|-\rangle$ et de l'opérateur $\hat{\sigma}_z$. Vérifier que la matrice de la transformée de $\hat{\sigma}_z$ dans la base transformée est la même que celle de $\hat{\sigma}_z$ dans la base de départ.
2. Montrer que la transformation d'une base par un opérateur unitaire donne une nouvelle base de l'espace de Hilbert étudié.
3. Montrer que l'opérateur translation est unitaire.
4. Montrer que l'opérateur parité est hermitique et unitaire.
5. Montrer que $\hat{1}|\mathbf{p}\rangle = |-\mathbf{p}\rangle$
6. Montrer que les opérateurs $\hat{\mathbf{R}}$ et $\hat{\mathbf{P}}$ sont impairs.
7. Quelle est la parité de l'opérateur $\hat{X}\hat{P}_y$?
8. Montrer que $\hat{S}^2 = \hat{S}$ et $\hat{A}^2 = \hat{A}$.
9. Soit un état à deux particules $|\psi\rangle = |\chi\phi\rangle$. Calculer les états symétrisé et antisymétrisé correspondant.
10. Même question si les deux particules sont dans le même état : $|\psi\rangle = |\chi\chi\rangle$.

BIBLIOGRAPHIE

- Chapitres dédiés aux symétries : Aslangul Tome 2, chapitre 17 et Le Bellac chapitre 8.
- Opérateur parité : Cohen-Diu-Laloë, Complément F_{II}. Opérateur permutation : Cohen-Diu-Laloë, chapitre 14 §B1

6 PARTICULES IDENTIQUES

L'étude d'un ensemble de particules identiques en physique quantique requiert l'utilisation d'un nouveau postulat qui limite le nombre d'états acceptables physiquement par rapport à la taille attendue de l'espace de Hilbert. Après avoir motivé et énoncé ce postulat, nous verrons quelques unes de ses nombreuses conséquences.

6.1 PARTICULES IDENTIQUES ET SYMÉTRIE D'ÉCHANGE

6.1.1 PRÉAMBULE

Considérons la collision de deux particules identiques. Avant la collision, les deux particules sont décrites par des paquets d'onde bien séparés spatialement. Dans ce cas on pourrait donc, comme en physique classique, étiqueter les deux particules. Par contre, lors de la collision il peut exister un intervalle de temps où les deux paquets d'onde se recouvrent. Comme la notion de trajectoire est absente en physique quantique, on ne peut plus garder la trace de l'étiquetage initial des particules. On ne peut donc pas identifier, après la collision, l'étiquette initiale des deux particules et discerner deux résultats possibles de cette expérience de collision. On est ainsi amené à considérer que les résultats d'une expérience de ce type doivent respecter une nouvelle symétrie, dite symétrie d'échange, telle que les résultats d'une mesure soient les mêmes lorsque l'on échange le rôle des deux particules.

Un autre exemple simple est celui de deux particules identiques dans un potentiel harmonique à 1D. Considérons un état d'énergie $2\hbar\omega$. Cela "correspond" à une particule dans l'état fondamental $|0\rangle$ et une particule dans l'état excité $|1\rangle$. Or, tout état du type $|\Psi\rangle = \alpha|01\rangle + \beta|10\rangle$ est un état acceptable avec cette énergie. Sont-ils tous physiquement équivalents ? La réponse est non car si on calcule par exemple la corrélation en position $\langle \hat{X}_1 \hat{X}_2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \text{Re}(\alpha^* \beta)$ on constate qu'elle dépend des poids α et β . Donc tous ces états décrivent des situations physiques différentes. Il va falloir invoquer un nouveau postulat pour déterminer quels sont les états physiquement autorisés parmi ceux-ci.

Cette nécessité entraîne des conséquences cruciales sur la matière qui nous entoure. En effet, cette symétrie va entraîner des corrélations importantes entre les particules, même si elles sont sans interactions. Par exemple, de nouvelles transitions de phase, comme la condensation de Bose-Einstein, découlent de cette symétrie alors que les particules sont sans interaction. Cette symétrie est à l'origine d'une pression (dite de Fermi ou quantique) qui explique par exemple pourquoi les étoiles à neutrons ne s'écroutent pas sur elles-mêmes à cause de la force gravitationnelle. Cette symétrie est aussi essentielle pour expliquer la supraconductivité et est au cœur de la compréhension de la structure de la matière. Ce postulat est aussi à l'origine du terme en $N!$ qui

intervient (de façon inexacte et peu justifiée) dans la fonction de partition canonique d'un gaz parfait de N particules.

Nous décrivons sur la figure 6.1 un exemple de mesure de la distribution d'impulsion d'un gaz ultrafroid ($\approx \mu\text{K}$) mélangeant des atomes de ${}^6\text{Li}$, isotope fermionique et de ${}^7\text{Li}$, isotope bosonique. On constate que même si les gaz sont à l'équilibre à la même température, leurs distributions d'impulsion sont très différentes. Elle est très piquée pour le boson (phénomène de condensation de Bose-Einstein) et plus large pour le fermion (mer de Fermi). Ces résultats ne sont bien sûr pas explicables simplement dans le cadre de la distribution de Maxwell-Boltzmann (même en prenant en compte la différence de masse entre les deux isotopes).

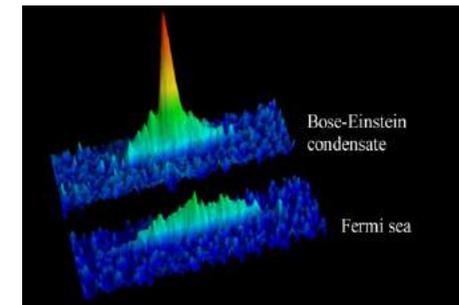


FIGURE 6.1 – *Equipe Fermi. LKB-ENS (2001)*

6.1.2 PARTICULES IDENTIQUES

On appelle particules identiques des particules qui ont les mêmes propriétés intrinsèques (masse, spin, charge, ...). Deux électrons sont par exemple des particules identiques. En physique classique, on peut discerner deux particules identiques en les repérant à un instant donné et en suivant leur trajectoire. En physique quantique, la notion de trajectoire est invalidée par les relations de Heisenberg et deux particules identiques doivent donc être considérées indiscernables. Ce point modifie profondément la description d'un système quantique et nécessite l'ajout d'un nouveau postulat.

6.1.3 SYMÉTRIE D'ÉCHANGE

Considérons deux particules identiques. Les prédictions physiques sur le système doivent être invariantes par l'échange des deux particules. Ce sera le cas si le vecteur d'état initial reste le même après échange à un facteur de phase près :

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{échange des deux particules}} e^{i\theta} |\psi\rangle. \quad (6.1)$$

Or, si on fait deux fois l'échange des deux particules, admettons que l'on doit retomber sur l'état initial. On a donc $e^{2i\phi} = 1$ ce qui implique $e^{i\phi} = \pm 1$. Dans le cas du signe + on dit que les particules sont dans un état symétrique et dans le cas du signe - on dit que les particules sont dans un état antisymétrique. Cette discussion se généralise à un nombre quelconque de particules. On parle alors d'états complètement symétriques ou antisymétriques. Notons que cette discussion n'est pas une démonstration. En effet, la seule contrainte que nous avons est que les résultats physiques soient les mêmes lors d'un échange de particules. C'est donc une condition sur les probabilités de mesure et pas sur l'identité des états comme nous l'avons supposé ici. Cette hypothèse est simplement compatible avec l'énoncé d'un nouveau postulat sur les propriétés des états par rapport à la symétrie d'échange.

6.2 POSTULAT DE SYMÉTRISATION

6.2.1 POSTULAT

Énoncé :

L'état quantique d'un système de particules identiques est soit complètement symétrique soit complètement antisymétrique.

On appelle état complètement symétrique un état qui reste inchangé lorsqu'on lui applique une permutation quelconque. De même, un état est dit complètement antisymétrique lorsqu'il est changé en son opposé lors d'une permutation. Autrement dit,

$$\text{comp. symétrique : } \hat{P}_\alpha |\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \text{comp. antisymétrique : } \hat{P}_\alpha |\psi\rangle = -|\psi\rangle, \quad (6.2)$$

où \hat{P}_α est une permutation quelconque.

Il est important de noter que l'espace de Hilbert des états physiques est donc plus petit que l'espace de Hilbert attendu pour des particules discernables. Le postulat de symétrisation interdit l'existence physique de nombreux états de l'espace de Hilbert initial.

6.2.2 LIEN SPIN-STATISTIQUE

Le caractère symétrique ou antisymétrique est associé au moment cinétique intrinsèque ou spin des particules étudiées. Le théorème spin-statistique (hors du cadre de ce cours) démontre que les particules de spin demi-entier sont décrites par un état antisymétrique. On les nomme fermions. Les particules de spin entier sont décrites par un état symétrique. On les nomme bosons.

À ce jour, seules des particules élémentaires bosoniques et fermioniques ont été identifiées. Les particules fermioniques sont les éléments constitutifs de la matière.

Les particules bosoniques sont les médiateurs des interactions (sauf le boson de Higgs). Les tableaux 6.1 et 6.2 font la liste de ces particules élémentaires et de leur spin. Tous les fermions élémentaires de ce tableau ont un spin 1/2. Tous les bosons ont un spin 1 sauf le boson de Higgs qui a un spin nul.

up	charm	top	electron	muon	tau
down	strange	bottom	neutrino e	neutrino μ	neutrino τ

TABLE 6.1 – Liste des particules élémentaires fermioniques

photon	gluon	Z^0	W	Higgs
--------	-------	-------	---	-------

TABLE 6.2 – Liste des particules élémentaires bosoniques

6.3 EXEMPLES DE DEUX PARTICULES

On considère deux bosons identiques de spin nul qui peuvent être dans deux états $|\phi\rangle$ ou $|\chi\rangle$. Si les deux bosons sont dans le même état, alors les états $|\phi\phi\rangle$ ou $|\chi\chi\rangle$ sont des états symétriques et respectent donc le postulat de symétrisation. Si les deux bosons sont chacun dans un état différent, alors l'état $|\phi\chi\rangle$ n'est pas un état acceptable. On obtient l'état physique en appliquant le symétriseur \hat{S} au ket non symétrisé $|\phi\chi\rangle$.

$$\hat{S}|\phi\chi\rangle = (|\phi\chi\rangle + |\chi\phi\rangle)/2. \quad (6.3)$$

On remarque que l'action du symétriseur sur un ket normé ne donne pas un ket normé. Il est néanmoins souhaitable de normer l'état obtenu :

$$|\Psi_S\rangle = (|\phi\chi\rangle + |\chi\phi\rangle)/\sqrt{2}. \quad (6.4)$$

On reprend le même raisonnement avec deux fermions de spin 1/2. Les états $|\phi\phi\rangle$ et $|\chi\chi\rangle$ sont interdits puisqu'ils sont symétriques. On vérifie d'ailleurs que

$$\hat{A}|\phi\phi\rangle = 0. \quad (6.5)$$

Pour décrire l'état où les deux fermions sont dans des états différents, on ne peut toujours pas utiliser l'état $|\phi\chi\rangle$ qui n'est pas antisymétrique non plus. On obtient un état physique antisymétrique en appliquant l'antisymétriseur \hat{A} :

$$\hat{A}|\phi\chi\rangle = (|\phi\chi\rangle - |\chi\phi\rangle)/2. \quad (6.6)$$

De la même façon on préfère utiliser l'état normé soit

$$|\Psi_A\rangle = (|\phi\chi\rangle - |\chi\phi\rangle)/\sqrt{2}. \quad (6.7)$$

6.4 GÉNÉRALISATION À N PARTICULES

6.4.1 OPÉRATEUR PERMUTATION

Nous avons introduit au chapitre précédent l'opérateur permutation de deux particules \hat{P}_{12} qui échange les deux particules du vecteur d'état. Pour un nombre quelconque de particules, on appelle opérateur permutation \hat{P}_σ l'opérateur associé à une permutation σ . Une permutation est une opération qui change l'ordre des éléments d'une liste. Par exemple, l'identité est un cas particulier de permutation. L'échange de deux objets dans une liste est aussi une permutation. Une permutation circulaire consiste à décaler d'une position et dans le même sens chaque élément de la liste...

On distinguera les opérateurs permutation et transposition qui sont identiques uniquement dans le cas d'une liste de 2 éléments. Une transposition est un unique échange de deux éléments de la liste. Toute permutation peut se décomposer en une succession (non unique) de transpositions. Un point important pour la suite est que pour une permutation donnée, la parité du nombre de transpositions qui la compose est unique.

L'opérateur permutation est unitaire mais n'est pas forcément hermitique. L'opérateur transposition est unitaire et hermitique. En effet, on s'attend à ce qu'une permutation (et donc une transposition aussi) conserve la norme d'un état. De plus, une transposition est bien égale à son inverse, mais ce n'est pas forcément le cas pour une permutation.

6.4.2 OPÉRATEURS DE SYMÉTRISATION

La procédure discutée précédemment dans le cas de deux particules se généralise au cas de N particules. Le symétriseur ainsi que l'antisymétriseur se généralise comme suit :

- symétriseur : $\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \hat{P}_{\sigma}$,
- antisymétriseur : $\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} \hat{P}_{\sigma}$.

Dans les deux cas, la somme porte sur toutes les permutations possibles des N particules (il y en a $N!$) et l'opérateur \hat{P}_{σ} est l'opérateur qui réalise une permutation σ donnée. La quantité ε_{σ} , nommée signature de la permutation, vaut 1 si la permutation correspond à un nombre pair de transpositions et -1 sinon. Pour construire un état physique on applique dans un premier temps le symétriseur (bosons) ou l'antisymétriseur (fermions) à un état possible puis on normalise l'état obtenu. On remarque que les opérateurs introduits pour le cas $N = 2$ correspondent bien à cette définition.

6.4.3 PROPRIÉTÉS DU SYMÉTRISEUR ET DE L'ANTISYMETRISEUR

Le symétriseur et l'antisymétriseur sont hermitiques et non unitaires. On montre aussi que $\hat{S}^2 = \hat{S}$ et $\hat{A}^2 = \hat{A}$. Le symétriseur et l'antisymétriseur sont donc des projecteurs. C'est d'ailleurs ce qui motive la présence du terme en $1/N!$ dans leur définition. De plus, $\hat{A}\hat{S} = \hat{S}\hat{A} = 0$. Le symétriseur et l'antisymétriseur projettent donc sur deux sous-espaces orthogonaux qu'on appelle les sous-espaces complètement symétriques et complètement antisymétriques. On remarquera que pour deux particules, et uniquement dans ce cas, ces deux sous-espaces sont supplémentaires ($\hat{A} + \hat{S} = \hat{1}$).

6.4.4 ÉTATS NOMBRES

Pour décrire des états physiques de plusieurs particules on utilise souvent une notation faisant intervenir le nombre d'occupation n_i d'un état donné i . Ainsi pour un état $|\psi\rangle$ ayant n_1 particules dans l'état 1, ..., n_i particules dans l'état i , ..., n_p particules dans l'état p on écrit

$$|\psi\rangle = |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle. \quad (6.8)$$

Par convention, ces états sont correctement symétrisés et normalisés. On a bien sûr $\sum_i n_i = N$ et les n_i peuvent prendre les valeurs 0 ou 1 pour des fermions et une valeur quelconque pour des bosons (tout en vérifiant bien sûr la condition précédente). Pour les bosons, les états nombres forment une base orthonormée du sous-espace des états symétriques et de même pour les fermions et le sous-espace des états antisymétriques.

On construit ces états à partir des états du type $|\Psi_0\rangle = |1 : \phi; 2 : \chi, \dots\rangle$. On trouve pour des bosons

$$|n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_p!}} \hat{S} |\Psi_0\rangle, \quad (6.9)$$

et pour des fermions

$$|n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} |\Psi_0\rangle. \quad (6.10)$$

Les préfacteurs sont choisis afin d'obtenir des états normés.

Explicitons cette démarche sur l'exemple de 3 bosons identiques pouvant être dans trois états $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$. Un premier exemple est le cas où les trois particules sont dans trois états différents. Un état non symétrisé de départ possible est $|\Psi_1\rangle_{\text{NS}} = |abc\rangle = |1 : a, 2 : b, 3 : c\rangle$ où la deuxième forme explicite le fait que la particule 1 est dans l'état $|a\rangle$, la particule 2 dans l'état $|b\rangle$ et la particule 3 dans l'état $|c\rangle$. L'état nombre (normé) associé s'écrit $|111\rangle = |a : 1, b : 1, c : 1\rangle$. Ici encore, la deuxième forme explicite la

notation : il y a une particule dans l'état $|a\rangle$, ainsi que dans $|b\rangle$ et $|c\rangle$. Appliquons le symétriseur pour construire l'état symétrisé :

$$\hat{S}|abc\rangle = \frac{1}{6}(|abc\rangle + |acb\rangle + |bac\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle + |cba\rangle). \quad (6.11)$$

Après normalisation, on obtient donc

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|abc\rangle + |acb\rangle + |bac\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle + |cba\rangle). \quad (6.12)$$

Prenons un deuxième exemple avec deux particules dans l'état $|a\rangle$ et une particule dans l'état $|b\rangle$. On part d'un état non symétrisé $|\Psi_2\rangle_{\text{NS}} = |aab\rangle$ pour obtenir

$$\hat{S}|aab\rangle = \frac{1}{6}(|aab\rangle + |aba\rangle + |aab\rangle + |aba\rangle + |baa\rangle + |baa\rangle), \quad (6.13)$$

où l'on a explicité les 6 permutations, même si certaines donnent le même état. L'état normé est donc

$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|aab\rangle + |aba\rangle + |baa\rangle). \quad (6.14)$$

On vérifie sur ces deux exemples la formule générale (6.9) et un peu de dénombrement permet de démontrer la forme donnée.

6.5 CONSÉQUENCES DU POSTULAT DE SYMÉTRISATION

6.5.1 PARTICULES COMPOSITES

Nous avons jusqu'ici uniquement considéré le cas de particules élémentaires dont le spin est bien défini afin d'identifier leur nature fermionique ou bosonique. Pourtant, dans l'exemple de l'introduction sur les atomes de lithium qui sont donc composés de nombreux quarks et électrons nous avons attribué un caractère bosonique à un isotope et un caractère fermionique à l'autre isotope. En effet, pour un système composite, le nombre de fermions ou de bosons le composant permet de déterminer la nature fermionique ou bosonique du système global.

La règle est la suivante : une particule composée de plusieurs bosons est un boson. Une particule composée d'un nombre pair de fermions est aussi un boson. Une particule composée d'un nombre impair de fermion est un fermion. En pratique, le neutron et le proton qui sont composés de trois quarks sont des fermions. Les mésons (pion, kaon, ...) sont composés de deux quarks et sont donc des bosons. Un atome, qui est composé uniquement de fermions (neutrons, protons et électrons), est un boson ou

un fermion suivant le nombre de ces trois particules. Ainsi ^4He qui est composé de 2 neutrons, 2 protons et 2 électrons est un boson et l'isotope ^3He (moins abondant) qui est composé de 1 neutron, 2 protons et 2 électrons est un fermion. De même pour le lithium qui est un atome qui possède 3 protons, 3 électrons et 3 ou 4 neutrons suivant l'isotope ^6Li ou ^7Li .

6.5.2 DÉTERMINANT DE SLATER

Pour des fermions, l'action de l'antisymétriseur peut être décrite de façon équivalente en écrivant l'état du système sous la forme d'un déterminant dit de Slater. Reprenons l'exemple de deux particules fermioniques. L'état $(|1 : a, 2 : b\rangle - |1 : b, 2 : a\rangle)/2$ peut s'écrire aussi

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} |1 : a\rangle & |1 : b\rangle \\ |2 : b\rangle & |2 : a\rangle \end{vmatrix} \quad (6.15)$$

où le produit usuel pour le calcul du déterminant est remplacé par le produit tensoriel. De même l'antisymétrisation d'un état à trois fermions identiques donne

$$\hat{A}|\Psi\rangle_{\text{NS}} = \hat{A}|abc\rangle = \frac{1}{6}(|abc\rangle - |acb\rangle - |bac\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle - |cba\rangle), \quad (6.16)$$

ce qui peut se récrire sous la forme d'un déterminant de Slater

$$\hat{A}|\Psi\rangle_{\text{NS}} = \frac{1}{6} \begin{vmatrix} |1 : a\rangle & |1 : b\rangle & |1 : c\rangle \\ |2 : a\rangle & |2 : b\rangle & |2 : c\rangle \\ |3 : a\rangle & |3 : b\rangle & |3 : c\rangle \end{vmatrix}. \quad (6.17)$$

La généralisation à N particules donne

$$|\Psi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle_{\text{NS}} = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |1 : \phi_1\rangle & |1 : \phi_2\rangle & \cdots & |1 : \phi_N\rangle \\ |2 : \phi_1\rangle & |2 : \phi_2\rangle & \cdots & |2 : \phi_N\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |N : \phi_1\rangle & |N : \phi_2\rangle & \cdots & |N : \phi_N\rangle \end{vmatrix}. \quad (6.18)$$

6.5.3 ÉVOLUTION TEMPORELLE

Un hamiltonien qui décrit un ensemble de particules identiques doit évidemment être invariant par échange de particules. On a donc nécessairement $[\hat{H}, \hat{P}_\sigma] = 0$. Donc les états stationnaires sont des états propres de l'opérateur permutation et on en déduit que l'évolution temporelle d'un système via l'équation de Schrödinger conserve la symétrie d'un état quantique.

6.5.4 ÉTAT FONDAMENTAL

Une conséquence directe du postulat de symétrisation est que la nature de l'état fondamental d'un système de particules identiques diffère fortement pour un ensemble de bosons ou pour un ensemble de fermions. En effet, pour des bosons, toutes les particules peuvent occuper l'état à une particule de plus basse énergie alors que pour des fermions de spin s , seulement $2s + 1$ particules peuvent occuper au maximum un état à une particule donné. Ce remplissage des états est schématisé sur la figure 6.2. Notons bien que nous discutons ici uniquement l'état fondamental. Il existe des états

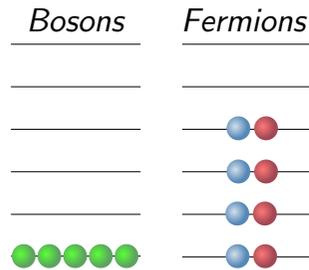


FIGURE 6.2 – Schémas du remplissage des états pour le niveau fondamental d'un ensemble de 5 bosons de spin nul ou d'un ensemble de 8 fermions de spin 1/2 avec 4 fermions dans chaque état de spin et sans interaction.

excités, donc avec des configurations d'énergies plus élevées, mais elles doivent aussi respecter le postulat de symétrisation. De plus, cette représentation schématique, ne doit pas faire oublier que l'état associé est plus complexe qu'il n'y paraît car il faut bien écrire des états complètement symétrisés.

6.5.5 SYMÉTRISATION D'UN ÉTAT "SPIN/ORBITE"

Il est usuel d'avoir des situations où le système comporte une partie orbitale et une partie de spin. Par exemple les deux électrons (identiques) de l'atome d'hélium sont, dans l'état fondamental, décrits par une fonction d'onde spatiale et un état de spin (différent). Dans ce cas, nous insistons sur le fait que ce qui importe c'est que le vecteur d'état global du système soit symétrique ou antisymétrique. Ainsi, pour des fermions, un état physique peut avoir par exemple une partie orbitale symétrique associée à une partie de spin antisymétrique ou l'inverse ou bien une situation plus compliquée. Il ne faut pas penser que la partie orbitale et la partie de spin doivent être toutes les deux antisymétriques. En effet, dans ce cas, l'état global serait symétrique.

Prenons l'exemple de l'état fondamental. Du point de vue orbital les deux électrons sont dans le même état $|1s\rangle$. La partie orbitale de l'état est donc de la forme

$|\Psi_{\text{orb}}\rangle = |1s, 1s\rangle$ qui est symétrique. La partie spin de l'électron doit donc être antisymétrique $|\Psi_{\text{spin}}\rangle = (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ pour que l'état global $|\Psi_{\text{orb}}\rangle \otimes |\Psi_{\text{spin}}\rangle$ soit antisymétrique. Un raisonnement analogue pour le premier excité ($|\Psi_{\text{orb}}\rangle_{\text{NS}} = |1s, 2s\rangle$) montre qu'un état symétrique pour la partie spin est possible si la partie orbitale est antisymétrique.

6.6 APPLICATIONS

6.6.1 PROBABILITÉ JOINTE

Soit un système de deux particules identiques dans deux états différents $|\phi\rangle$ et $|\chi\rangle$. Des bosons sont décrits par l'état $|\Psi_B\rangle = (|\phi\chi\rangle + |\chi\phi\rangle)/\sqrt{2}$ et des fermions par l'état $|\Psi_F\rangle = (|\phi\chi\rangle - |\chi\phi\rangle)/\sqrt{2}$.

Considérons une mesure d'une observable \hat{A} agissant dans l'espace des deux particules, de spectre discret et de vecteurs propres $|nm\rangle$. Déterminons la probabilité jointe de mesurer la paire de valeurs propres a_n et a_m associée à l'état $|nm\rangle$. Notons bien sur cet exemple qu'une phrase de la forme "probabilité jointe de mesurer la valeur propre a_n pour la particule 1 et la valeur propre a_m pour la particule 2" n'a pas de sens pour des particules identiques. Cette probabilité est donnée par

$$\mathcal{P}_{B/F} = |\langle nm | \sqrt{2} \hat{S}^\dagger / \hat{A}^\dagger | \Psi_{B/F} \rangle|^2, \quad (6.19)$$

ou autrement dit par la norme au carré de la projection de l'état d'intérêt sur l'état propre étudié et correctement symétrisé et normé (d'où le $\sqrt{2}$). On en déduit directement que

$$\mathcal{P}_{B/F} = |\langle nm | \phi\chi \rangle \pm \langle nm | \chi\phi \rangle|^2. \quad (6.20)$$

Cette probabilité, qui est décrite par des mesures les plus simples que l'on puisse faire est donc différente dans les cas bosonique et fermionique, ce qui renforce l'idée que le postulat de symétrisation a des conséquences importantes sur les prédictions physiques. Cette probabilité jointe est d'ailleurs plus élevée pour un état bosonique que pour un état fermionique.

Il est d'usage de dire que ce type de probabilité est donnée par l'interférence de deux termes, le premier est souvent appelé terme direct et le deuxième terme d'échange.

6.6.2 AMPLIFICATION BOSONIQUE

Un calcul similaire permet de mettre en évidence le phénomène d'amplification bosonique, qui met en évidence la tendance qu'ont les bosons à occuper le même état.

Considérons un ensemble de $N + 1$ bosons identiques avec N bosons dans l'état $|\phi\rangle$ et 1 boson dans l'état $|\chi\rangle$. L'état symétrisé est donné par

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} (|\chi\phi\cdots\phi\rangle + |\phi\chi\cdots\phi\rangle + \cdots + |\phi\phi\cdots\phi\chi\rangle), \quad (6.21)$$

où la somme comporte $N + 1$ termes. On étudie le couplage de cet état avec l'état

$$|\Psi_1\rangle = |\phi\phi\cdots\phi\rangle, \quad (6.22)$$

qui est bien symétrique et normé, via l'opérateur $\hat{V} = \sum_i \hat{v}_i$ qui est une somme d'opérateur à une particule \hat{v}_i . Pour une particule i quelconque, on pose, pour tout i , $|v|^2 = |\langle\phi|\hat{v}_i|\chi\rangle|^2$ et $|\langle\phi|\hat{v}_i|\phi\rangle|^2 = 0$. On admet ici¹ que la probabilité de transition entre les deux états est proportionnelle à $|\langle\Psi_1|\hat{V}|\Psi_0\rangle|^2$. Calculons cet élément de matrice.

$$\begin{aligned} |\langle\Psi_1|\hat{V}|\Psi_0\rangle|^2 &= \frac{1}{N+1} \times \\ &|\langle\phi\phi\cdots\phi|\hat{v}_1 + \hat{v}_2 + \cdots|\chi\phi\cdots\rangle + \langle\phi\phi\cdots\phi|\hat{v}_1 + \hat{v}_2 + \cdots|\phi\chi\cdots\rangle + \cdots|^2 \\ &= \frac{1}{N+1} |\langle\phi|\hat{v}|\chi\rangle + \langle\phi|\hat{v}|\phi\rangle + \cdots|^2 \\ &= \mathcal{P} \propto (N+1)|v|^2. \end{aligned} \quad (6.23)$$

La probabilité de transition est ainsi proportionnelle à $(N+1)|v|^2$. Donc si une particule seule à une probabilité de transition proportionnelle à $|v|^2$ alors, si l'état final est déjà occupé par N bosons identiques, la probabilité de transition est multipliée par un facteur $N + 1$. Dans le contexte de l'interaction lumière-matière, le terme proportionnel à "1" est appelée émission spontanée et le terme proportionnel à N est appelé émission stimulée pour décrire que la présence de bosons dans l'état final stimule l'émission de lumière associée à une désexcitation vers cet état. Ce phénomène d'émission stimulée est à la base de la physique des lasers.

Nota Bene : L'équivalent fermionique de ce problème est très simple. On ne peut pas avoir d'états du type (6.21) car il n'est pas antisymétrique. Les seuls cas à considérer sont le cas d'un fermion seul, pour lequel on retrouve que $\mathcal{P} \propto |v|^2$ comme pour un boson unique. En revanche, si l'état final $|\phi\rangle$ est déjà occupé, alors cette probabilité est nulle.

6.6.3 ÉMISSION INHIBÉE

La discussion précédente nous permet d'expliquer qualitativement la stabilité de certains nucléides. En effet, un neutron libre est une particule instable qui se désexcite

en un proton, un électron et un antineutrino avec une demi-vie de 900 s. Néanmoins, il est stable dans les noyaux atomiques (sauf en cas de radioactivité β^-). Nous allons considérer le cas du noyau d'hélium qui contient deux protons + deux neutrons. Si l'on admet que l'on peut décrire les états stationnaires de ce système par un potentiel effectif avec des niveaux d'énergie discrétisés alors les deux neutrons et les deux protons de spin 1/2 occupent cet état fondamental. Si un neutron devenait proton, alors le proton ne pourrait occuper le niveau fondamental, déjà plein et devrait donc occuper le premier état excité mais ceci à un coup énergétique prohibitif ce qui explique la stabilité du noyau d'hélium. Par contre, dans le cas d'un noyau de tritium, qui comporte deux neutrons et un proton, un des neutrons peut se désintégrer en un proton qui occupera l'état fondamental du potentiel effectif. Cela rend le noyau de tritium instable (temps de demie-vie de 12 ans).

6.7 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

1. Montrer dans l'exemple du préambule que $\langle\hat{X}_1\hat{X}_2\rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \text{Re}(\alpha^*\beta)$.
2. Montrer que $\hat{A}\hat{S} = \hat{S}\hat{A} = 0$
3. Soit un ensemble de trois particules identiques. On suppose que deux sont dans l'état $|\phi\rangle$ et une dans l'état $|\chi\rangle$. Écrire les états normés complètement symétrique et complètement antisymétrique associés.
4. On considère 3 particules pouvant occuper trois états distincts. Déterminer le nombre d'états possibles pour (i) des particules discernables, (ii) des bosons, (iii) des fermions. Comparer les tailles des sous-espaces symétriques et antisymétriques par rapport à celle de l'espace de Hilbert pour des particules discernables.

6.8 BIBLIOGRAPHIE

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre XIV.
- Mécanique quantique. Basdevant, Dalibard. Chapitre 16.
- Mécanique Quantique tome 2. Aslangul. Chapitre 22.

1. Voir chapitre sur la règle d'or de Fermi.

7 LE MOMENT CINÉTIQUE

7.1 PRÉSENTATION

7.1.1 LE MOMENT CINÉTIQUE EN PHYSIQUE QUANTIQUE

La notion de moment cinétique est bien sûr présente en physique classique où l'on a $\mathbf{L} = \mathbf{R} \wedge \mathbf{P}$. Sa dimension est celle d'une action. C'est l'analogie dans le cas d'un mouvement de rotation de la quantité de mouvement pour un mouvement de translation et il y a donc un fort lien entre les rotations et le moment cinétique, déjà abordé dans le cours précédent sur les symétries. L'invariance par rotation d'un système physique est associée à la conservation du moment cinétique. L'exploitation de ces symétries et donc l'utilisation du moment cinétique facilite très largement la résolution de l'équation de Schrödinger pour des problèmes à plus qu'une dimension d'espace.

En physique quantique l'importance du moment cinétique est accrue pour deux raisons majeures :

- En plus des moments cinétiques orbitaux, il existe un moment cinétique intrinsèque, le spin. Ce moment cinétique n'a pas d'équivalent classique et est à la base de la détermination de la nature bosonique ou fermionique de la matière.
- Alors que les opérateurs position et impulsion ont généralement un spectre continu en physique quantique, il s'avère que le moment cinétique orbital peut être quantifié et admet donc un spectre discret de valeurs propres.

7.1.2 EXEMPLES

La quantification des valeurs possibles d'une mesure d'une composante d'un moment cinétique peut être observée dans de nombreux cas. Tout d'abord, le modèle de l'atome de Bohr repose sur cette quantification du moment cinétique et explique dans ce cadre l'existence d'orbites discrètes pour la dynamique de l'électron. Pour le moment cinétique de spin, l'expérience de Stern et Gerlach, déjà discutée précédemment met en évidence la quantification des valeurs autorisées pour la projection du spin. Enfin, cette quantification peut aussi être observée sur le spectre de rotation d'une molécule (voir diapositives).

7.1.3 RÉSULTATS PRINCIPAUX DE CE COURS

Nous allons dans ce cours aboutir aux résultats suivant : L'étude d'un moment cinétique peut se restreindre à l'étude des états propres communs aux opérateurs $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ et \hat{J}_z qui sont notés $|jm\rangle$. Ce résultat est valable aussi bien pour un moment

cinétique orbital que pour un moment cinétique de spin. Le nombre j est soit entier soit demi-entier et est positif. Le nombre m peut prendre toutes les valeurs entre $-j$ et j par pas de 1. Les équations aux valeurs propres associées sont

$$\hat{J}^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jm\rangle \quad \hat{J}_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle \quad (7.1)$$

7.2 PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MOMENTS CINÉTIQUES

Nous étudions les propriétés des moments cinétiques en mécanique quantique. Ces propriétés s'appliquent aussi bien aux moments cinétiques orbitaux qu'aux moments cinétiques de spin. On utilise la notation générique $\hat{\mathbf{J}}$ pour décrire le vecteur associé aux trois composantes \hat{J}_x , \hat{J}_y et \hat{J}_z .

7.2.1 COMMULATEURS

Par définition, on appelle moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$ tout ensemble de trois observables \hat{J}_x , \hat{J}_y et \hat{J}_z qui vérifient

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y, \quad (7.2)$$

ces trois relations se déduisant les unes des autres par permutation circulaire des indices. Ces relations de commutation sont liées aux propriétés de composition des rotations dans l'espace euclidien. Une première conséquence de ces commutateurs non nuls est que la mesure simultanée des trois composantes d'un moment cinétique est impossible (contrairement au cas des opérateurs position et impulsion).

Vérifions sur l'exemple du moment cinétique orbital cette relation de commutation. Par définition,

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \quad (7.3)$$

Ce qui entraîne bien

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] = \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x + \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y = i\hbar\hat{L}_z. \quad (7.4)$$

7.2.2 OPÉRATEUR $\hat{\mathbf{J}}^2$

On pose

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \quad (7.5)$$

qui est associé à la norme carrée du moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$.

On montre aisément que cet opérateur commute avec toutes les composantes de $\hat{\mathbf{J}}$, soit

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}] = 0, \quad (7.6)$$

ou encore $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_i] = 0$ pour $i = x, y, z$. On peut donc mesurer simultanément la norme et une composante d'un moment cinétique. Ainsi, nous allons dans la suite chercher une base commune de vecteurs propres à $\hat{\mathbf{J}}^2$ et \hat{J}_z , ce que l'on peut faire puisque ces deux observables commutent. Bien entendu, le choix (traditionnel) de \hat{J}_z est arbitraire et on aurait les mêmes résultats pour \hat{J}_x et \hat{J}_y . On pourra vérifier ainsi que les valeurs propres des trois projections sont identiques.

7.2.3 OPÉRATEURS \hat{J}_+ ET \hat{J}_-

Nous introduisons les opérateurs \hat{J}_+ et \hat{J}_- dont l'usage est très utile dans la suite :

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad \text{et} \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y. \quad (7.7)$$

Ces opérateurs ne sont pas hermitiques mais sont adjoints l'un de l'autre : $\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_-$ et ne commutent pas entre eux $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z$. Ces opérateurs permettent d'écrire une nouvelle expression pour l'opérateur $\hat{\mathbf{J}}^2$:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+)/2 + \hat{J}_z^2 \quad (7.8)$$

7.2.4 ÉQUATIONS AUX VALEURS PROPRES

Nous posons les équations aux valeurs propres suivantes

$$\hat{\mathbf{J}}^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jm\rangle, \quad (7.9)$$

$$\hat{J}_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle. \quad (7.10)$$

Cette forme n'impose aucune contrainte. En effet, elle respecte la dimensionnalité des observables et on peut montrer que la valeur propre associée à la norme du moment cinétique est positive. À ce stade, on ne sait rien des propriétés des nombres j et m et c'est ce que nous allons étudier dans la suite. On a aussi choisi d'indicer les états propres par deux nombres quantiques associés aux valeurs propres correspondantes. En général, il est possible d'avoir besoin d'autres nombres quantiques (associés à d'autres observables d'un ECOC du système physique) pour décrire de façon complète les états. Par souci de légèreté, on omet ces autres nombres quantiques de la notation dans ce cours.

À partir de ces équations aux valeurs propres et uniquement de la connaissance des commutateurs, on peut montrer les résultats suivant : le nombre j est soit entier

soit demi-entier et pour un j donné, les valeurs autorisées de m sont comprises entre j et $-j$ par pas de 1. Elles sont donc soit toutes demi-entières, soit toutes entières. D'autre part, l'action des opérateurs \hat{J}_+ et \hat{J}_- sur les états de base est donnée par :

$$\hat{J}_+|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}|j, m+1\rangle, \quad (7.11)$$

$$\hat{J}_-|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j, m-1\rangle. \quad (7.12)$$

Ce sont donc des opérateurs saut d'un état vers un autre état de même valeur de j mais avec une projection de m qui diffère de 1. Ils sont très analogues aux opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger utilisés dans le cadre de l'étude de l'oscillateur harmonique. La démonstration de ces résultats est faite dans tous les ouvrages de base de physique quantique et nous ne la détaillons pas ici car elle est relativement technique. Insistons néanmoins sur un point : on arrive à complètement résoudre le problème que l'on s'est posé sans expliciter les opérateurs différentiels, sans résoudre la moindre équation différentielle. Cela montre l'importance de l'algèbre de commutateurs. La définition d'un ensemble de relations de commutation permet de déterminer le spectre de valeurs propres de ces opérateurs par une méthode purement algébrique (comme dans le cas de l'oscillateur harmonique).

7.2.5 EXEMPLES

Nous allons expliciter les matrices de \hat{J}_x , \hat{J}_y et \hat{J}_z dans la base $|jm\rangle$. Pour le cas $J = 1/2$, on obtient directement la matrice de \hat{J}_z et les matrices de \hat{J}_+ et \hat{J}_- :

$$\hat{J}_+ : \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{J}_- : \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.13)$$

On retrouve ainsi directement les matrices de Pauli déjà discutées dans les cours précédents (à un facteur $\hbar/2$ près).

Le même raisonnement permet de trouver les matrices correspondant à un moment cinétique $J = 1$:

$$\hat{J}_x : \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{J}_y : \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{J}_z : \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.14)$$

7.2.6 MESURE DE \hat{J}_x ET \hat{J}_y

Dans la base des états $|jm\rangle$ les mesures de l'opérateur \hat{J}_z sont certaines puisque c'est une base de vecteurs propres de cet opérateur. Par contre, comme \hat{J}_x et \hat{J}_y ne commutent pas avec \hat{J}_z , la base $|jm\rangle$ n'est pas une base propre de \hat{J}_x et \hat{J}_y . Étudions les résultats d'une mesure de ces opérateurs pour un système dans un état propre de \hat{J}_z .

Valeur moyenne :

$$\langle \hat{J}_x \rangle = \langle jm | \hat{J}_x | jm \rangle = \langle jm | \hat{J}_+ + \hat{J}_- | jm \rangle / 2 = 0, \quad (7.15)$$

et de même pour J_y . Autrement dit, dans un état propre de \hat{J}_z la valeur moyenne des autres composantes est nulle. Pour un spin 1/2 on aura donc autant de chance d'obtenir le résultat $+\hbar/2$ que le résultat $-\hbar/2$.

Écart quadratique :

$$\langle \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \rangle = \langle jm | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 | jm \rangle = \hbar^2(j(j+1) - m^2) \quad (7.16)$$

Or, comme $\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \langle \hat{J}_y^2 \rangle$ on obtient

$$\Delta \hat{J}_x = \Delta \hat{J}_y = \hbar \sqrt{(j(j+1) - m^2)/2}. \quad (7.17)$$

7.3 LE MOMENT CINÉTIQUE ORBITAL

Les propriétés discutées jusqu'ici s'appliquent à un moment cinétique quelconque. Dans ce paragraphe, nous nous focalisons sur le moment cinétique orbital défini par une relation du type $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \wedge \hat{\mathbf{P}}$. Dans ce cas, nous pouvons expliciter les fonctions d'ondes propres associées aux équations aux valeurs propres (7.9) et (7.10). Autrement dit, nous cherchons les fonctions $\langle \hat{\mathbf{r}} | \ell m \rangle$.¹

7.3.1 OPÉRATEURS MOMENTS CINÉTIQUES EN COORDONNÉES SPHÉRIQUES

Le choix de la base cartésienne est peu adaptée et nous utilisons donc les coordonnées sphériques. Dans ce système de coordonnées, on peut démontrer les expressions suivante des opérateurs moment cinétique utiles :

$$\hat{L}_z / \hbar = -i \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (7.18)$$

$$\hat{L}_{\pm} / \hbar = i e^{\pm i \phi} \left(\cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \mp i \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \quad (7.19)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 / \hbar^2 = - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (7.20)$$

On remarque que ces opérateurs ne dépendent que des angles θ et ϕ et non de r . Les fonctions propres recherchées sont donc uniquement des fonctions de variables θ et

1. Comme convenu, pour un moment orbital on choisit le nombre quantique ℓ au lieu de j pour désigner le nombre quantique associé à la norme du moment cinétique.

ϕ . Pour chaque valeur de ℓ et m , on a une fonction propre donnée. On appelle ces fonctions harmoniques sphériques et on les note Y_ℓ^m :

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = \langle \hat{\mathbf{r}} | \ell m \rangle \quad (7.21)$$

On peut donc récrire les équations aux valeurs propres (7.9) et (7.10) sous la forme

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (7.22)$$

$$\hat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_\ell^m(\theta, \phi). \quad (7.23)$$

7.3.2 HARMONIQUES SPHÉRIQUES

Les valeurs que peuvent prendre ℓ et m sont les mêmes que dans le cas général mais nous allons montrer que pour un moment cinétique orbital, ℓ et m sont toujours entiers. En effet, l'équation (7.23) s'écrit

$$-i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_\ell^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (7.24)$$

dont les solutions s'écrivent sous la forme

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = A_\ell^m(\theta) e^{im\phi}, \quad (7.25)$$

où A_ℓ^m est une fonction uniquement de θ . Comme cette fonction doit être invariante par une rotation de 2π autour de l'axe Oz , on en déduit que

$$e^{2im\pi} = 1. \quad (7.26)$$

Donc m prend des valeurs entières et par conséquent ℓ aussi.

Les harmoniques sphériques sont des fonctions très bien connues avec de nombreuses propriétés. Elles sont utilisés dans des contextes variés qui dépassent le cadre la physique quantique. Cet intérêt provient notamment du fait que cet ensemble de fonctions forment une base de l'espace des fonctions angulaires. En effet, avec un choix de phase approprié, on a la relation d'orthonormalisation suivante :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{\ell'}^{m'*}(\theta, \phi) Y_\ell^m(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m,m'} \quad (7.27)$$

7.3.3 PROPRIÉTÉS DES HARMONIQUES SPHÉRIQUES

Commençons par expliciter les plus courantes :

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (7.28)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (7.29)$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (7.30)$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (7.31)$$

Les harmoniques sphériques sont de parité bien définie. En effet, on montre que²

$$\hat{\Pi} Y_\ell^m = (-1)^\ell Y_\ell^m \quad (7.32)$$

La parité d'une harmonique sphérique ne dépend donc que de la valeur de ℓ et non de celle m . Une harmonique sphérique est paire pour ℓ pair et impaire sinon. On peut vérifier cette propriété sur les exemples précédents d'harmoniques sphériques en remarquant que l'opération parité en coordonnées sphériques équivaut à faire les changements :

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \phi \rightarrow \phi + \pi. \quad (7.33)$$

7.3.4 RETOUR SUR L'OSCILLATEUR HARMONIQUE ISOTROPE À DEUX DIMENSIONS

Dans le cours 5 sur les symétries, nous avons étudié le spectre de l'oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions. Les différents états d'énergie sont naturellement décrits par les nombres quantiques n_x et n_y associés aux états propres dans chaque direction d'espace et à l'ECOC $\{\hat{H}_x, \hat{H}_y\}$. Nous avons vu lors de ce cours que l'on pouvait construire un autre ECOC $\{\hat{H}, \hat{L}_z\}$ mettant en valeur la symétrie par rotation autour de l'axe Oz . Reprenons ce calcul pour démontrer le résultat évoqué précédemment. On rappelle tout d'abord les expressions des opérateurs \hat{H} et \hat{L}_z :

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_x^\dagger \hat{a}_x + \hat{a}_y^\dagger \hat{a}_y + \hat{\mathbb{1}}), \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = i\hbar(\hat{a}_y^\dagger \hat{a}_x - \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y). \quad (7.34)$$

On introduit de nouveaux opérateurs

$$\hat{a}_g = (\hat{a}_x + i\hat{a}_y)/\sqrt{2} \quad \text{et} \quad \hat{a}_d = (\hat{a}_x - i\hat{a}_y)/\sqrt{2}, \quad (7.35)$$

2. voir par exemple Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë, Complément A_{VI}.

dont on vérifie qu'ils ont les propriétés d'opérateurs création et annihilation ($[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{\mathbb{1}}$). On peut exprimer les opérateurs précédents en fonction de ces nouveaux opérateurs dits "gauche" et "droite" :

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g + \hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d + \hat{\mathbb{1}}), \quad \hat{L}_z = \hbar(\hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d - \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g). \quad (7.36)$$

On constate que l'expression du hamiltonien est de la même forme mais le moment cinétique s'écrit maintenant comme une différence de deux termes gauche et droite découplés. En introduisant les opérateurs nombre

$$\hat{N}_g = \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g \quad \text{et} \quad \hat{N}_d = \hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d, \quad (7.37)$$

on obtient

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N}_g + \hat{N}_d + \hat{\mathbb{1}}), \quad \hat{L}_z = \hbar(\hat{N}_d - \hat{N}_g). \quad (7.38)$$

On introduit les états propres $|n_g, n_d\rangle$, produits tensoriels des états propres de \hat{N}_g et \hat{N}_d et on trouve ainsi les équations aux valeurs propres suivantes :

$$\hat{H}|n_g, n_d\rangle = \hbar\omega(n_g + n_d + 1)|n_g, n_d\rangle, \quad \hat{L}_z|n_g, n_d\rangle = \hbar(n_d - n_g)|n_g, n_d\rangle, \quad (7.39)$$

résultat que l'on avait admis dans le cours 5. Ce résultat permet pour chaque niveau d'énergie d'attribuer à chaque état de ce niveau une projection du moment cinétique bien définie. Les opérateurs \hat{a}_g^\dagger et \hat{a}_d^\dagger peuvent donc s'interpréter respectivement comme des opérateurs de création d'un quantum d'énergie accompagné de la création ou de l'annihilation d'un quantum \hbar de moment cinétique.

7.4 MOMENT CINÉTIQUE ET ROTATIONS

Nous avons énoncé dans le cours 5 le lien entre invariance par rotation et moment cinétique, analogue au lien entre impulsion et translation. Nous revenons plus en détails sur ce lien ici.

Considérons un point de l'espace décrit par un vecteur \mathbf{r} . Ce vecteur est transformé en un vecteur \mathbf{r}' par une opération de rotation R . On a donc

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}. \quad (7.40)$$

Une particule décrite par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, sera décrite par une fonction ψ' qui doit être identique au point \mathbf{r}' à la fonction d'onde initiale en \mathbf{r} :

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}), \quad (7.41)$$

ou encore

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}). \quad (7.42)$$

Cette expression peut sembler non évidente. Démontrons-la dans notre contexte. Soit $|\psi'\rangle = \hat{R}|\psi\rangle$, le ket transformé de $|\psi\rangle$ par l'opérateur rotation. On a

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|\psi'\rangle &= \langle \mathbf{r}|\hat{R}|\psi\rangle \\ &= \int d^3u \langle \mathbf{r}|\hat{R}|\mathbf{u}\rangle \langle \mathbf{u}|\psi\rangle \\ &= \int d^3u' \langle \mathbf{r}|\mathbf{u}'\rangle \langle \mathbf{u}'|\hat{R}^{-1}|\psi\rangle \\ &= \langle \mathbf{r}|\hat{R}|\psi\rangle \\ &= \psi(R^{-1}\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7.43)$$

On remarque de nouveau que cette condition n'est *a priori* vraie que sur les modules des fonctions d'onde. Mais comme pour l'opération de translation on peut montrer que seule une phase nulle amène à des prédictions physiques correctes. Pour simplifier la démonstration on considère, une rotation d'angle α autour de l'axe Oz . Ainsi un point de coordonnées (r, θ, ϕ) sera transformé en un point de coordonnées $(r, \theta, \phi + \alpha)$. Ce qui entraîne

$$\psi'(\phi) = \psi(\phi - \alpha), \quad (7.44)$$

où on a omis les arguments r et θ qui restent constants dans cette transformation. Pour une rotation infinitésimale, telle que $\alpha \ll 1$, on a

$$\psi'(\phi) = \psi(\phi) - \alpha \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(\phi). \quad (7.45)$$

On reconnaît l'expression de $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ et donc on peut écrire

$$\psi'(\phi) = \left(\hat{1} - \frac{i\alpha}{\hbar} \hat{L}_z \right) \psi(\phi). \quad (7.46)$$

On en déduit ensuite pour une rotation finie d'un angle α autour de l'axe quelconque \mathbf{u} l'expression déjà donnée au chapitre 5 :

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-i\alpha \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u} / \hbar}. \quad (7.47)$$

7.5 LE MOMENT CINÉTIQUE DE SPIN

Comme nous l'avons déjà évoqué, il a été nécessaire d'introduire un nouveau concept en physique quantique, sans équivalent classique pour décrire les observations expérimentales (expérience de Stern et Gerlach par exemple). Ce concept de spin possède toutes les propriétés d'un moment cinétique orbital si ce n'est que d'une part, il est intrinsèque et on ne peut pas l'exprimer comme un produit vectoriel des opérateurs position et impulsion ; et que d'autre part, ce moment cinétique peut prendre des valeurs qui sont non seulement entières mais aussi demi-entières.

7.5.1 ROTATION D'UN SPIN

On montre en toute généralité que

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(2\pi)|jm\rangle = (-1)^{2j}|jm\rangle \quad (7.48)$$

Démontrons cette relation dans le cas d'une rotation autour de Oz . On a

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(2\pi)|jm\rangle = e^{-i2\pi \hat{J}_z / \hbar} |jm\rangle = e^{-2i\pi m} |jm\rangle = e^{2i\pi j} |jm\rangle = (-1)^{2j} |jm\rangle, \quad (7.49)$$

où l'on a utilisé $e^{-2i\pi m} = e^{-2i\pi(m+1)} = \dots = e^{2i\pi j}$.

Pour un spin entier une rotation de 2π est donc l'identité. Par contre, et de façon plus surprenante, une rotation de 2π d'un spin demi-entier modifie l'état d'un facteur de phase π (ou multiplié par -1 si on préfère). Ceci n'est pas en contradiction avec (7.44) car l'argument qui fixe la phase à zéro est un argument purement spatial. Cette phase de π a par exemple été mesurée dans des expériences d'interférométrie avec des jets de neutrons.

7.5.2 QUELQUES PROPRIÉTÉS DU SPIN 1/2

L'expression de l'opérateur rotation pour un spin 1/2 est relativement simple et donc utile. Elle sera démontrée en travaux dirigés :

$$\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = \cos(\alpha/2) - i\sigma \cdot \mathbf{u} \sin(\alpha/2), \quad (7.50)$$

où σ décrit le "vecteur" formé des trois matrices de Pauli.

7.5.3 AUTRES DEGRÉS DE LIBERTÉ INTERNES

Le spin n'est pas le seul degré de liberté interne d'une particule. C'est celui qui apparaît "facilement" en physique des basses énergies, mais d'autres espaces des états

deviennent important en physique des hautes énergies. Par exemple, l'interaction électrofaible fait intervenir une "charge faible" décrite par un espace de dimension 2. L'interaction forte fait intervenir l'espace dit des "couleurs" qui est lui de dimension 3. Ces espaces présentent une différence notable par rapport au spin, c'est qu'ils sont indépendants de la dimension spatiale. Une rotation spatiale affecte le spin, contrairement à ces autres degrés de liberté internes.

7.6 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

1. Montrer que $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z$.
2. Montrer que $\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+)/2 + \hat{J}_z^2$
3. Pour un moment cinétique orbital, démontrer les relations de commutation entre les composantes du moment cinétique en utilisant la forme différentielle des opérateurs en coordonnées cartésiennes : e.g. $\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$.
4. Pour un spin $J = 1/2$ et pour un spin $J = 1$, déterminer la matrice de \hat{J}^2 dans la base des vecteurs propres de \hat{J}_z et vérifier qu'elle est diagonale avec les valeurs propres attendues.
5. Pour une rotation autour de l'axe Oz , déterminer la matrice de l'opérateur rotation dans la base des vecteurs propres de \hat{J}_z .

8 COMPOSITION DE MOMENTS CINÉTIQUES

Dans un problème physique plusieurs moments cinétiques peuvent intervenir. Cela peut être soit les différents moments cinétiques orbitaux d'un ensemble de particules soit pour une particule donnée son moment cinétique orbital et son moment cinétique de spin. Il est souvent utile de manipuler le moment cinétique total d'un système, par exemple parce qu'il apparaît naturellement dans le hamiltonien pour des raisons de symétrie. L'objectif de ce cours est de montrer comment on peut définir ce moment cinétique total et comment construire une base propre associée à cet opérateur, base que nous appellerons base couplée.

8.1 MOMENT CINÉTIQUE TOTAL

Pour un ensemble de particules i ayant chacune un moment cinétique orbital $\hat{\mathbf{L}}_i$, il paraît naturel de construire une observable qui est donnée par la somme de ces moments cinétiques : $\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i$, mais il faut se convaincre que c'est aussi un moment cinétique. On peut aussi construire, pour une particule donnée, l'observable $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, dont la nature hybride (spin-orbitale) peut paraître surprenante. Notons bien que cette notation implicite correspond en fait à $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} \otimes \hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{1}} \otimes \hat{\mathbf{S}}$ où les deux espaces correspondent respectivement à l'espace orbital et l'espace de spin. L'utilisation d'une telle observable est en fait centrale en physique quantique pour décrire les expériences et ceci motive son étude.

Montrons tout d'abord que la somme de deux moments cinétiques est un moment cinétique. Soit $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ et on considère pour faire simple seulement le commutateur de la composante $\hat{J}_x = \hat{L}_x + \hat{S}_x$ de cette observable avec sa composante \hat{J}_y . On trouve directement que

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = [\hat{L}_x + \hat{S}_x, \hat{L}_y + \hat{S}_y] \quad (8.1)$$

$$= [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + [\hat{L}_x, \hat{S}_y] + [\hat{S}_x, \hat{L}_y] + [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \quad (8.2)$$

$$= i\hbar(\hat{L}_z + \hat{S}_z) = i\hbar\hat{J}_z \quad (8.3)$$

Les relations équivalentes après permutation des indices sont immédiates et on démontre ainsi qu'une observable qui se décompose comme une somme de moments cinétiques est un moment cinétique. Nous allons dans la suite expliciter ce moment cinétique total et lui associer une base propre.

8.2 BASES DÉCOUPLÉE ET BASE COUPLÉE

8.2.1 BASE DÉCOUPLÉE

On considère deux moments cinétiques $\hat{\mathbf{J}}_1$ et $\hat{\mathbf{J}}_2$. Ces moments cinétiques ont pour vecteurs propres les états $|j_i, m_i\rangle$ tels que

$$\begin{cases} \hat{J}_i^2 |j_i, m_i\rangle &= j_i(j_i + 1)\hbar^2 |j_i, m_i\rangle \\ \hat{J}_{iz} |j_i, m_i\rangle &= m_i\hbar |j_i, m_i\rangle \end{cases} \quad (8.4)$$

où \hat{J}_{iz} est la projection de $\hat{\mathbf{J}}_i$ suivant la direction z . La base des $\{|j_i, m_i\rangle\}$ engendre un espace de Hilbert \mathcal{E}_i .

Si l'on considère le système total associé aux deux moments cinétiques, on peut construire un espace de Hilbert total \mathcal{E} , produit tensoriel des espaces \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , engendré par la base $\{|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\}$ ou plus souvent notée $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$. Dans cette base, les opérateurs $\hat{\mathbf{J}}_1^2$, $\hat{\mathbf{J}}_2^2$, \hat{J}_{1z} et \hat{J}_{2z} sont diagonaux. Ces quatre opérateurs forment un ECOG de \mathcal{E} . Plus précisément et comme déjà discuté, d'autres nombres quantiques peuvent être nécessaires pour décrire un système physique et d'autres opérateurs sont alors associés à ceux-ci pour former un ECOG, mais nous avons ici un ECOG pour les degrés de liberté considérés. La dimension de l'espace de Hilbert total \mathcal{E} est $d = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$.

8.2.2 BASE COUPLÉE

Le moment cinétique total étant bien un moment cinétique, on peut lui associer une base propre $\{|J, M\rangle\}$ associée aux équations aux valeurs propres des observables $\hat{\mathbf{J}}^2$ et \hat{J}_z :

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |J, M\rangle &= J(J + 1)\hbar^2 |J, M\rangle \\ \hat{J}_z |J, M\rangle &= M\hbar |J, M\rangle. \end{cases} \quad (8.5)$$

Par contre, rien ne prouve qu'il n'y a qu'une seule valeur possible pour J , et bien entendu les valeurs possibles de J dépendent *a priori* des valeurs j_1 et j_2 . On note donc dans la suite $|j_1, j_2, J, M\rangle$ les états propres communs aux observables de l'ECOC $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2\}$.

8.2.3 PASSAGE DE LA BASE COUPLÉE À LA BASE DÉCOUPLÉE

Les deux bases de l'espace de Hilbert considéré sont nécessairement reliées par une transformation unitaire. Sans expliciter cette transformation, cela signifie que

chaque état de la base couplée peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'états de la base découplée :

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, J, M \rangle |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (8.6)$$

La somme ne porte que sur m_1 et m_2 car les valeurs de j_1 et j_2 sont fixées. Les coefficients de cette décomposition $\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, J, M \rangle$ sont des nombres que l'on appelle en pratique coefficients de Clebsch-Gordan, après un choix de phase les rendant tous par définition réels. On utilisera dans la suite la notation simplifiée $\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | J, M \rangle$ pour éviter la répétition des nombres j_1 et j_2 . Ces coefficients sont donnés dans des tables et ils possèdent de nombreuses propriétés de symétrie discutées dans les ouvrages cités en bibliographie et qui sont largement utilisées en physique atomique. On retiendra que le choix de les prendre réels entraîne que

$$\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | J, M \rangle = \langle J, M | j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle. \quad (8.7)$$

8.3 CONSTRUCTION DE LA BASE COUPLÉE

La construction de la base couplée repose sur deux étapes. Tout d'abord, il faut déterminer les valeurs de J et M autorisées. Enfin, il faut construire les vecteurs propres associés.

8.3.1 VALEURS POSSIBLES DE J ET M

Nous n'allons pas faire une démonstration rigoureuse du résultat utile mais simplement l'explicitier avec des arguments simples. L'idée générale est donnée sur la figure 8.1.

Considérons tout d'abord les valeurs possibles de M . Remarquons dans un premier temps que

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (8.8)$$

Compte tenu de la relation (8.5), toute valeur propre M de \hat{J}_z/\hbar s'écrit donc sous la forme $M = m_1 + m_2$. Ces différentes valeurs de M sont représentées par le code couleur sur la figure 8.1. La valeur maximale prise par M est donc donnée par la somme des valeurs maximales de m_1 et m_2 soit $j_1 + j_2$. On en déduit donc que la valeur maximale de J est $j_1 + j_2$. On constate aussi qu'il y a plusieurs façons d'obtenir un M donné. Le sous-espace propre associé à une valeur de M est donc dégénéré et il y a donc *a priori* plusieurs valeurs de J possibles (2 sur l'exemple proposé). Pour le cas de M maximal il n'y a toujours qu'un seul état associé. Reprenons notre exemple. Pour le cas $M_{\max} - 1$

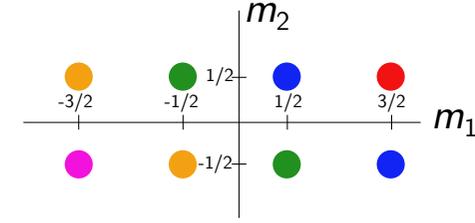


FIGURE 8.1 – Composition d'un moment cinétique 1/2 et d'un moment cinétique 3/2. Les axes représentent les valeurs possibles des projections de chaque moment cinétique. La couleur de chaque disque représente la valeur totale de la projection du moment cinétique : rouge $\leftrightarrow m_1 + m_2 = 2$, bleu $\leftrightarrow m_1 + m_2 = 1$, vert $\leftrightarrow m_1 + m_2 = 0$, orange $\leftrightarrow m_1 + m_2 = -1$ et rose $\leftrightarrow m_1 + m_2 = -2$.

il y a deux états associés. Donc la valeur $J = j_1 + j_2 - 1$ doit exister. On voit ensuite qu'il n'y a pas plus que deux états pour chaque valeur de M donc seules deux valeurs de J sont autorisées. Au final, on peut se convaincre que les valeurs accessibles pour J sont données par

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (8.9)$$

Rappelons que les discussions précédentes sont semi-quantitatives et ne constituent pas une démonstration complète. Nous renvoyons à la bibliographie pour les lecteurs intéressés par une démonstration plus formelle.

Une vérification simple pour tester la base couplée construite et de vérifier qu'elle a la bonne dimension. Cela revient à démontrer que

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{J=j_1+j_2} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1), \quad (8.10)$$

ce que le lecteur pourra faire en se rappelant que $\sum_{n=0}^N n = N(N+1)/2$.

8.3.2 NATURE BOSONIQUE OU FERMIONIQUE D'UN ENSEMBLE DE PARTICULES

Grâce aux résultats précédents, on note que la somme de moments cinétiques entiers donne un moment cinétique entier et que la somme d'un nombre impair (resp. pair) de moments cinétiques demi-entiers donne un moment cinétique demi-entier (resp. entier). On retrouve donc la règle sur la nature fermionique ou bosonique d'une particule composite énoncée dans le chapitre 6.

8.3.3 CONSTRUCTION DE LA BASE PROPRE

Commençons par l'exemple $j_1=1/2$ et $j_2 = 1/2$. On a donc $J = 0$ ou 1 . L'état $|JM\rangle$ de la base couplée s'expriment comme des combinaisons linéaires d'états de la base découplée $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ mais en se restreignant dans chaque cas à ceux qui vérifient $M = m_1 + m_2$. On a donc directement

$$|11\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (8.11)$$

où l'on a pris par souci de légèreté une notation qui omet les valeurs de j_1 et j_2 parce qu'elles sont fixées dans ce problème. On aurait aussi pu choisir un facteur de phase quelconque dans cette définition mais on choisit conventionnellement une phase nulle. On peut ensuite déterminer l'état $|10\rangle$ en appliquant l'opérateur $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$ à cette équation. On obtient

$$|10\rangle = \left(\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle \right) / \sqrt{2} \quad (8.12)$$

Par construction ce vecteur est normé. On vérifie aussi que l'état $M = 0$ s'écrit bien comme une combinaison linéaire d'états tels que $m_1 + m_2 = M$. Pour faire plus rapide, on peut aussi simplement appliquer \hat{J}_- sur le membre de droite et normer l'état obtenu. Enfin, on obtient

$$|1-1\rangle = \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (8.13)$$

ce que l'on peut justifier de plusieurs façons. Tout d'abord, on peut inverser les signes de nombres quantiques m dans les équations pour des raisons de symétrie. D'autre part, comme pour $|10\rangle$, il n'y avait qu'un seul état possible de la base découplée avec le bon $m_1 + m_2$. Enfin, on peut appliquer \hat{J}_- à l'état $|10\rangle$ pour trouver ce résultat. Les trois états précédents, associés à $J = 1$ sont appelés états triplets (parce qu'ils sont trois !). Il nous reste maintenant à déterminer l'état $|00\rangle$, appelé état singulet. Cet état est nécessairement une combinaison linéaire de $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ et $|- \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$. Comme les états $|JM\rangle$ forment une base, ils sont nécessairement orthogonaux deux à deux. L'orthogonalité de $|00\rangle$ avec $|11\rangle$ et $|1-1\rangle$ est évidente car ils n'ont pas même M . Cette condition est donc suffisante pour déterminer l'état $|00\rangle$ (à une phase près) :

$$|00\rangle = \left(\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle \right) / \sqrt{2} \quad (8.14)$$

Résumons la méthode qui s'applique à n'importe quelle composition de moments cinétiques

- Déterminer les valeurs de J autorisées avec l'équation (8.9).
- Écrire l'état $|J_{\max}, J_{\max}\rangle$ qui est identique au seul état de la base découplée avec $m_1 + m_2 = J_{\max}$.
- Appliquer \hat{J}_- autant de fois que nécessaire pour déterminer tous les états du sous-espace $J = J_{\max}$.
- Reprendre la même démarche pour le sous-espace $J = J_{\max} - 1$ en commençant par l'état $|J_{\max} - 1, J_{\max} - 1\rangle$ que l'on obtient en utilisant l'orthonormalisation avec l'état de même M du sous-espace $J = J_{\max}$.
- Répéter la démarche autant de fois que nécessaire pour arriver à J_{\min} .

8.4 EXEMPLE

Considérons la composition de $j_1 = 1$ et $j_2 = 1/2$. Alors les vecteurs de la base découplée sont

$$\left| 1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Les vecteurs de la base couplée vérifient $j = \frac{1}{2}$ ou $j = 3/2$ et sont

$$\left| 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Les coefficients de CG sont donnés par le tableau 8.1. Les autres coefficients correspondant aux signes opposés des projections étant identiques. On a donc, par

m_1, m_2 \ j, m	3/2, 3/2	3/2, 1/2	1/2, 1/2
1, 1/2	1	0	0
1, -1/2	0	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{2/3}$
0, 1/2	0	$\sqrt{2/3}$	$-\sqrt{1/3}$

TABLE 8.1 – Tableau des CG pour la composition du moment cinétique 1 et d'un moment cinétique 1/2.

exemple,

$$\left| 1, 1/2, 3/2, 1/2 \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, 1/2, 1, -1/2 \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, 1/2, 0, 1/2 \right\rangle. \quad (8.15)$$

9 POTENTIEL CENTRAL

9.1 PRÉAMBULE

L'étude des hamiltoniens à potentiel central est motivée d'une part par leur simplicité et d'autre part par l'existence de plusieurs cas concrets auxquels ils s'appliquent. Un potentiel est dit central si la force est colinéaire à \mathbf{r} . On en déduit que l'énergie potentielle est uniquement fonction de la norme de la distance r de la particule au centre de force et non de son orientation dans le repère choisi. Ce problème s'applique évidemment au cas d'une particule libre, mais aussi au potentiel coulombien qui intervient dans le cas de l'atome d'hydrogène. C'est aussi une bonne approximation pour l'étude des électrons de valence dans les atomes à plusieurs électrons. De façon plus académique, on peut rencontrer aussi le cas du puits sphérique ou de l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions.

La simplicité de ce problème repose sur le fait que le potentiel central est invariant par rotation et donc que le moment cinétique (orbital) du système est conservé. Ceci permet de remplacer l'équation de Schrödinger à trois dimensions par un problème effectif à une dimension, dès lors nettement plus facile à traiter. Par défaut, nous traitons le cas à trois dimensions dans ce cours. Notons que le problème à deux corps en interaction *via* une force qui dépend uniquement de la distance entre particules peut être ramené à l'étude d'une particule fictive dans un potentiel central effectif. Ce résultat est bien connu en mécanique classique et se généralise sans difficulté à la mécanique quantique. Le détail de cette approche est fourni dans tous les ouvrages de référence de physique quantique et nous ne le traiterons pas dans ce cours. On rappelle simplement qu'un problème à deux corps se décompose en un mouvement du centre de masse et un mouvement de la particule fictive de masse effective $M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ soumise à un potentiel central $V(r) = V(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$.

9.2 HAMILTONIEN POUR UN POTENTIEL CENTRAL

On étudie le mouvement d'une particule de masse M dans un potentiel central $V(\hat{r})$ et on cherche les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire.

9.2.1 RÉÉCRITURE DU HAMILTONIEN

Le hamiltonien du système est donné par

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + V(\hat{r}). \quad (9.1)$$

En représentation \mathbf{R} on obtient l'équation différentielle

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (9.2)$$

Comme le problème est *a priori* à trois dimensions et que le potentiel ne dépend que de la norme de \mathbf{r} , il est pertinent d'utiliser les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) pour décrire ce problème. On note que la fonction d'onde ψ dépend du vecteur \mathbf{r} même si le potentiel ne dépend que de sa norme car l'opérateur laplacien possède une dépendance angulaire :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (9.3)$$

Dans la suite il faudra faire attention au fait que cette expression n'est pas définie en $r = 0$. On remarque que le terme entre parenthèses est proportionnel celui déjà rencontré pour l'expression de l'opérateur \hat{L}^2 dans le cours sur le moment cinétique (voir Eq. (7.20)). Notre problème est donc décrit de façon équivalente par l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2Mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2Mr^2} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (9.4)$$

9.2.2 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER À 1 DIMENSION

Cette équation différentielle à 3 dimensions peut être simplifiée en utilisant l'invariance par rotation et la conservation du moment cinétique. En effet, on sait que l'existence de cette symétrie implique qu'on peut trouver une base commune de vecteurs propres aux opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z . De plus, on sait que les fonctions propres communes à \hat{L}^2 et \hat{L}_z sont les harmoniques sphériques. Toute fonction de la forme $R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ sera donc toujours fonction propre de ces deux opérateurs car ils ne dépendent pas r . Au final, le seul problème qu'il nous reste à résoudre est de déterminer la fonction $R(r)$. On écrit donc la fonction d'onde sous la forme

$$\psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi). \quad (9.5)$$

Les harmoniques sphériques sont par défaut normalisées et pour que la fonction d'onde globale soit normalisée on a donc la condition suivante pour la partie radiale de la fonction d'onde :

$$\int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2. \quad (9.6)$$

On rappelle les deux équations aux valeurs propres pour les opérateurs moment cinétique

$$\hat{L}^2 \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = \ell(\ell+1)\hbar^2 \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) \quad (9.7)$$

$$\hat{L}_z \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}) = m\hbar \psi_{\ell,m}(\mathbf{r}). \quad (9.8)$$

Connaissant l'action de \hat{L}^2 , on obtient ainsi l'équation radiale

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2Mr^2} + V(r) \right) R(r) = ER(r). \quad (9.9)$$

Une première propriété importante est que cette équation ne dépend que de ℓ et non de m . D'autre part, nous indiquons les solutions de cette équation pour chaque valeur de ℓ avec un indice k supplémentaire que l'on peut exprimer avec une suite d'entiers (finie ou infinie suivant le potentiel). Dans la suite on pose donc les fonctions propres radiales sous la forme $R_{k,\ell}(r)$ et les énergies propres sous la forme $E_{k,\ell}$. L'absence de dépendance en m de l'équation radiale entraîne donc que chaque niveau d'énergie $E_{k,\ell}$ est dégénéré $2\ell+1$ fois, résultat valable quelle que soit la forme du potentiel $V(r)$.

Il est commode d'effectuer un changement de variable sur cette équation, $u_{k,\ell}(r) = rR_{k,\ell}(r)$, qui permet d'aboutir à

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2Mr^2} + V(r) \right) u_{k,\ell}(r) = E_{k,\ell} u_{k,\ell}(r), \quad (9.10)$$

associée à la condition de normalisation

$$\int_0^\infty dr |u_{k,\ell}(r)|^2 = 1. \quad (9.11)$$

Cette forme est relativement simple puisqu'elle décrit la dynamique à une dimension d'une particule de masse M dans un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2Mr^2}. \quad (9.12)$$

Le deuxième terme de ce potentiel effectif est toujours positif (ou nul pour $\ell=0$) et diverge en $r=0$. Il est usuellement appelé barrière centrifuge puisqu'il tend toujours à repousser la particule de l'origine. Notons cependant que nous n'avons toujours pas traité le problème de la définition du laplacien en $r=0$ et que la résolution de cette équation doit être faite en prenant en compte les conditions aux limites pertinentes. On admet dans la suite qu'il est nécessaire que la fonction $u_{k,\ell}(r)$ s'annule en $r=0$ et renvoyons vers les ouvrages de référence pour la justification de ce résultat.

9.3 POTENTIEL COULOMBIEN

Le cas le plus emblématique de potentiel central et le potentiel coulombien qui décrit efficacement la structure principale du spectre de l'atome d'hydrogène. On se limite dans la suite uniquement aux états liés qui ont donc une énergie négative. On considère que la particule étudiée est non-relativiste, sinon on ne pourrait pas utiliser l'équation de Schrödinger telle quelle. On ne s'intéresse pas au degré de liberté de spin à ce stade.

9.3.1 NIVEAUX D'ÉNERGIE

Les solutions de l'équation radiale pour un potentiel coulombien $V(r) \propto -1/r$ sont connues explicitement. Les énergies propres sont données par

$$E(k, \ell) = -\frac{E_0}{(k+\ell)^2} \quad (9.13)$$

avec $k=1, 2, 3, \dots$ et $-E_0$ correspond à l'énergie de l'état fondamental du système. On utilise plus couramment l'entier $n = k + \ell$ tel que

$$E(n) = -\frac{E_0}{n^2} \quad (9.14)$$

où $n=1, 2, 3, \dots$ et pour chaque valeur de n on a $\ell=1, 2, 3, \dots, n-1$.

Chaque état du potentiel coulombien est donc décrit par un triplet de nombres quantiques (n, ℓ, m) et on appelle nombre quantique principal le nouveau nombre quantique n introduit ici et nombre quantique azimutal et nombre quantique magnétique les deux autres. Les niveaux d'énergie sont indépendants des valeurs prises par ℓ et m . Chaque niveau d'énergie est donc dégénéré $g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2$ fois.

Il est important de noter que la dégénérescence pour des états de mêmes n et ℓ mais de valeurs différentes de m était prévue mais que la dégénérescence des différents états de même ℓ est quant à elle une surprise. Elle trouve son origine dans l'existence d'une symétrie dynamique "cachée" associée à la conservation (toute aussi vraie en mécanique classique) du vecteur de Laplace-Runge-Lenz qui est indépendante des conservations de l'énergie et du moment cinétique. La conservation de ce vecteur qui n'est vraie que pour un potentiel strictement en $1/r$ est associée à l'existence de trajectoires fermées pour ce potentiel, résultat qui n'est pas généralisable à un potentiel central quelconque¹. On peut montrer que de même que l'opérateur rotation qui est

1. De le cadre du problème de Kepler, une déviation du potentiel en $1/r$ entraîne que la trajectoire n'est plus fermée. Si la perturbation est faible, on observe une précession de l'orbite elliptique. Une correction de ce type sur l'orbite de mercure a permis de mettre en avance les corrections à la gravitation classique dues à la relativité générale.

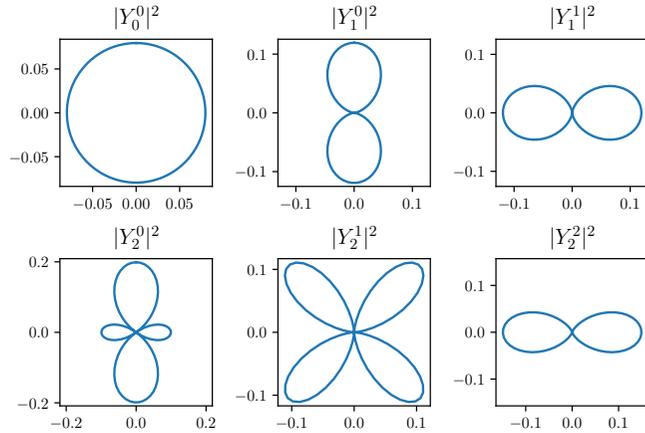


FIGURE 9.1 – Représentation de quelques harmoniques sphériques. Sur ces graphiques, la courbe bleue représente la valeur du module carré de l’harmonique sphérique en fonction de l’angle θ tel que l’axe vertical corresponde au cas $\theta = 0$. Ces fonctions sont symétriques de révolution autour de l’axe vertical puisque la dépendance en ϕ des harmoniques sphériques est en $e^{im\phi}$. Cette représentation est utilisée en chimie pour expliciter les “orbitales atomiques”. Attention à bien comprendre la différence avec la représentation du cours précédent sur le moment cinétique.

construit à partir du moment cinétique, on peut construire des transformations dans un espace de dimension 4 associant les composantes du moment cinétique et du vecteur de Laplace-Runge-Lenz et former ainsi un groupe de rotation dans \mathbb{R}^4 , noté $SO(4)$ et qui caractérise la symétrie dynamique étudiée.

Enfin, signalons qu’il est d’usage en physique atomique d’associer une lettre à chaque valeur possible de ℓ . Ainsi, $\ell = 0$ correspond à la lettre “s”, $\ell = 1$ à la lettre “p”, $\ell = 2$ à la lettre “d”, $\ell = 3$ à la lettre “f” et ainsi de suite dans l’ordre alphabétique². On montre sur la figure 9.1, les harmoniques sphériques avec une représentation différente de celle du cours précédent et qui est usuelle en chimie. On utilise la représentation dite polaire qui met en évidence les angles pour lesquels la densité de probabilité de présence de la particule s’annule.

De façon générale on note $|n\ell m\rangle$, les états propres d’un hamiltonien à potentiel central. Les états de différents n et ℓ sont *a priori* non dégénérés, mais par contre les états avec des m différents ont la même énergie puisque le hamiltonien ne dépend pas de \hat{L}_z . Nous verrons comment un champ magnétique peut lever cette dégénérescence

2. L’origine de cette notation vient des termes anglais : sharp, principal, diffuse, fine

dans le cours sur les perturbations stationnaires.

9.3.2 ATOME D’HYDROGÈNE

Le cas de l’atome d’hydrogène où un électron est relié à un proton par la force électrostatique est un bon exemple (approché) de problème décrit par un potentiel coulombien. Donnons pour commencer les ordres de grandeurs pertinents.

L’énergie de l’état fondamental de l’atome d’hydrogène, qui correspond donc aussi en module à son énergie d’ionisation est $E_0 = -13.6$ eV. En posant, $e^2 = q_e^2/(4\pi\epsilon_0)$, où $q_e = 1.6 \times 10^{-19}$ C est la charge de l’électron, on a $E_0 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$ avec $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p) \approx m_e$, la masse réduite du problème à deux particules. On peut construire une échelle de longueur caractéristique a_0 à partir de cette énergie, telle que $E_0 = \hbar^2 / (2\mu a_0^2)$ soit $a_0 = \hbar^2 / (\mu e^2)$. Cette longueur est appelée rayon de Bohr, elle correspond au rayon de l’orbite fondamentale du modèle de Bohr et vaut $a_0 = 0.529$ Å. Le spectre des niveaux de basses énergies de l’atome d’hydrogène est représenté sur la figure 9.2.

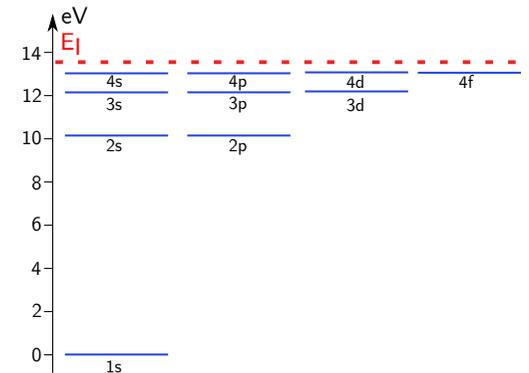


FIGURE 9.2 – Niveaux de plus basses énergies du modèle simplifié de l’atome d’hydrogène.

9.3.3 DÉVIATION AU POTENTIEL COULOMBIEN POUR L’ATOME D’HYDROGÈNE

Nous verrons dans le cours suivant qu’il faut prendre en compte de nombreux autres effets pour expliquer la structure détaillée du spectre de l’atome d’hydrogène. Nous discutons ici une première déviation au potentiel coulombien qui trouve son origine dans la taille finie du proton. C’est un effet relativement petit par rapport à ceux que nous considérons plus loin (voir figure 9.3), mais il a l’intérêt de discuter l’importance de la forme des fonctions d’onde angulaires et c’est pourquoi nous le

décrivons dans ce chapitre. Le proton n'est effectivement pas une particule ponctuelle

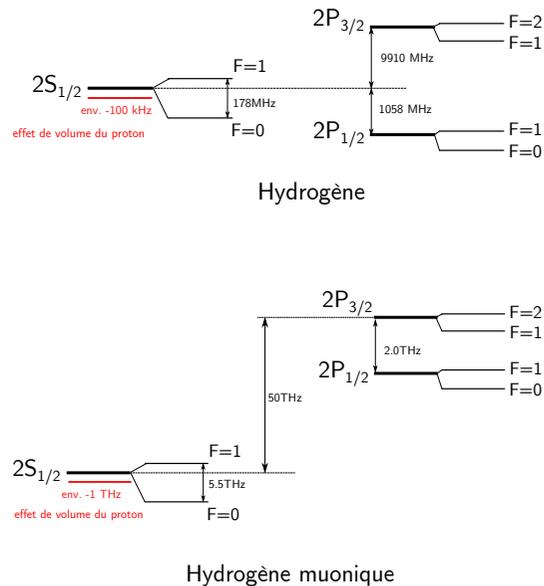


FIGURE 9.3 – Structure détaillée des niveaux $2S$ et $2P$ de l'atome d'hydrogène et de l'atome d'hydrogène muonique. Le déplacement de l'état $2S$ dû à l'effet de taille finie du proton est schématisé en rouge. On a aussi représenté la structure hyperfine de l'atome d'hydrogène qui sera discutée dans les chapitres suivant

et cela conduit donc à une modification du potentiel coulombien idéal (notamment à courte distance). Cette brisure de la symétrie dynamique associée au potentiel coulombien entraîne une levée de dégénérescence³ entre les états nS et nP . Comme la densité de probabilité de présence autour de l'origine est plus importante pour une orbitale S que pour une orbitale P , cela conduit à un déplacement d'énergie différent pour les deux orbitales. En première approximation, les états S sont déplacés alors que les états P ne le sont pas. L'estimation de la "taille" du proton (ou plus précisément du rayon de charge du proton) peut être faite par spectroscopie de ce type de transition. Cependant, cet effet est faible pour l'atome d'hydrogène notamment devant

3. Nous verrons plus tard dans le cours qu'il faut d'abord prendre en compte les effets de structure fine et de déplacement de Lamb qui sont plus importants, mais cela ne change pas qualitativement la discussion.

le déplacement de Lamb ce qui le rend délicat à mesurer. Il correspond à un décalage d'environ 100 kHz pour la transition $2S$ et $2P$.

Depuis plusieurs années, il y a un intense débat dans la communauté sur la valeur de cette taille du proton. En effet, des expériences récentes ont été faites sur de l'hydrogène muonique où c'est un muon, un cousin lourd de l'électron, qui orbite autour du proton. Comme la masse du muon est 200 fois plus élevée que celle de l'électron, alors le rayon de l'orbite est 200 fois plus petit et le déplacement d'énergie dû à la taille finie du proton est beaucoup plus important (donc de l'ordre du THz). Pendant longtemps l'estimation de la taille du proton sur les deux systèmes donnait des résultats incompatibles entre eux, mais les dernières mesures publiées en 2019, semblent réconcilier les deux estimations à une valeur du rayon du proton autour de 0.83 fm, en désaccord assez marqué avec la valeur officielle de 0.87 fm.

9.3.4 FONCTIONS D'ONDE RADIALES DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

La résolution de l'équation radiale permet aussi de déterminer les fonctions d'onde radiales $R_{n,\ell}(r)$. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, ces fonctions radiales s'expriment uniquement en fonction du rayon de Bohr a_0 . Nous donnons quelques exemples ci-dessous et leur représentation sur la figure 9.4 :

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}, \quad (9.15)$$

$$R_{20}(r) = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}, \quad (9.16)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}. \quad (9.17)$$

Ces fonctions sont par construction normées. Elles s'écrivent comme une fonction exponentielle décroissante avec une distance caractéristique na_0 , d'autant plus grande que n est grand. La densité de probabilité, qui varie comme $r^2 R^2(r)$ est maximale en $n^2 a_0$ pour les fonctions telles que $\ell = n - 1$. Ce résultat coïncide avec les prédictions du modèle de Bohr. Cette densité de probabilité radiale contient aussi un polynôme (de Laguerre) d'ordre $n - \ell - 1$. Le nombre de nœuds de la fonction d'onde radiale est donné par l'ordre de ce polynôme.

9.4 AUTRES EXEMPLES DE POTENTIEL CENTRAUX

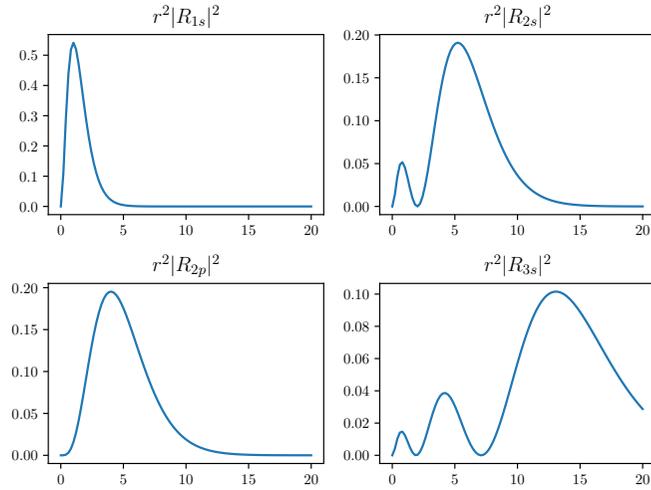


FIGURE 9.4 – Densité de probabilité de présence radiale d’une particule dans un potentiel coulombien. La courbe est tracée en unités de a_0 .

9.4.1 OSCILLATEUR HARMONIQUE À 3D

On considère un oscillateur harmonique à 3D isotrope :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + M\omega^2 \hat{r}^2/2 \quad (9.18)$$

En utilisant les résultats du cours sur le produit tensoriel on peut montrer que les énergies propres sont de la forme $E(n_x, n_y, n_z) = (n_x + n_y + n_z + 3/2)\hbar\omega$. Ceci s’écrit de façon générale $E(n) = (n + 3/2)\hbar\omega$ et on montre alors que chaque niveau d’énergie est dégénéré $(n + 1)(n + 2)/2$ fois. Cependant, cet hamiltonien est l’hamiltonien d’une particule dans un potentiel central et on peut utiliser les résultats précédents. Chaque niveau d’énergie peut en fait être indicé par deux entiers naturels positifs ou nuls k et ℓ (le nombre quantique azimutal). La résolution de l’équation radiale, que nous ne détaillerons pas ici, permet de montrer que

$$E(k, \ell) = (2k + \ell + 3/2)\hbar\omega. \quad (9.19)$$

Le spectre associé est présentée sur la figure 9.5. Si l’on pose $n = 2k + \ell$ on retrouve bien entendu $E(n) = (n + 3/2)\hbar\omega$, mais en faisant apparaître explicitement le moment cinétique associé à chaque état. Pour l’état $n = 0$, on a $k = 0$ et $\ell = 0$ et une dégénérescence $g_0 = 1$. Pour l’état $n = 1$, on a $k = 0$ et $\ell = 1$ et une dégénérescence $g_1 = 3$

correspondant aux trois valeurs $m = 0 \pm 1$ associées à $\ell = 1$. Pour l’état $n = 2$, on a $k = 0$ et $\ell = 2$ avec une dégénérescence de 5 ou $k = 1$ et $\ell = 0$ et une dégénérescence de 1, ce qui donne au final $g_2 = 6$.

Cette étude fait apparaître un point remarquable. Pour chaque valeur de ℓ , on retrouve la dégénérescence en $2\ell + 1$ états prévue depuis le début de l’étude de l’équation radiale. Cependant, on constate que pour un niveau d’énergie possible il existe différentes valeurs de ℓ dégénérées. Ici encore, comme dans le cas de l’atome d’hydrogène, cette dégénérescence peut paraître surprenante puisqu’on ne l’a pas identifiée dans l’équation radiale. Elle résulte d’une symétrie “cachée” de cette équation qui est aussi une symétrie dynamique, par opposition aux symétries géométriques. Elle est associée à une classe de transformations unitaires des opérateurs annihilation \hat{a}_x, \hat{a}_y et \hat{a}_z qui conservent leurs propriétés. Ces transformations sont décrites par des matrices 3×3 qui appartiennent à un ensemble dit $U(3)$.

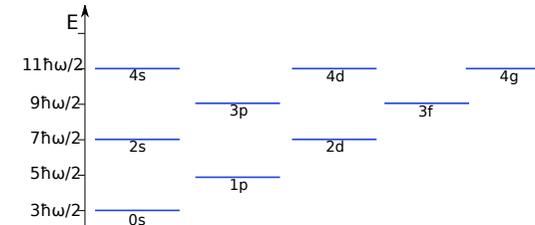


FIGURE 9.5 – Niveaux de plus basses énergies de l’oscillateur harmonique 3D isotrope. La notation associée à chaque état correspond à $n\ell$ où ℓ est donnée avec la notation spectroscopique.

9.4.2 ATOMES HYDROGÉNOÏDES

On appelle atomes hydrogénéoïdes les atomes possédant un unique électron de valence tels que les alcalins (colonne de gauche de la classification périodique). Dans ce cas, les principales propriétés du spectre d’énergie sont déterminées par les niveaux d’énergie de l’électron de valence qui subit un potentiel effectif proche d’un potentiel coulombien. La modification au potentiel coulombien provient du rôle des électrons de cœur qui écrantent le potentiel du noyau. Dans ce cas, le spectre est approximativement invariant par rotation et donc similaire à celui de l’atome d’hydrogène. Cependant la forme exacte du potentiel en $1/r$ est perdue et la dégénérescence des niveaux de même ℓ est levée. La figure 9.6 montre quelques niveaux d’énergie de l’atome de Li qui possède ces propriétés.

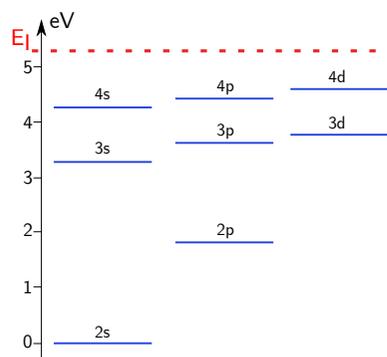


FIGURE 9.6 – Niveaux de plus basses énergies du Li.

10 MAGNÉTISME

L'étude détaillée du spectre de l'atome d'hydrogène nécessite de prendre en compte divers termes magnétiques dans le hamiltonien de ce système décrivant par exemple l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le moment magnétique de l'électron. L'effet Zeeman, qui décrit la modification des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique, nécessite aussi de décrire par exemple l'interaction entre le spin de l'électron et un champ magnétique extérieur. Ce chapitre a pour but d'introduire les notions essentielles de magnétisme pertinent pour les futurs cours. Nous profitons aussi de ce cours pour situer ces concepts dans le cadre plus général du magnétisme qui est aussi important en physique du solide et en physique statistique.

10.1 PHYSIQUE CLASSIQUE

10.1.1 MAGNÉTISME ORBITAL

Une particule de charge q soumise à un champ magnétique \mathbf{B} et se déplaçant à une vitesse \mathbf{v} subit une force de Lorentz $q\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$. Cet effet s'exprime aussi en mécanique hamiltonienne par la réécriture de la quantité de mouvement $m\mathbf{v} = \mathbf{p}$ sous la forme $\mathbf{p} - q\mathbf{A}$ où \mathbf{p} est l'impulsion et \mathbf{A} est le potentiel vecteur associé au champ magnétique. On parle dans ce cas de magnétisme orbital.

10.1.2 MOMENT MAGNÉTIQUE ET MOMENT CINÉTIQUE

Un courant I qui parcourt une spire de surface $S = \pi r^2$ entraîne la création d'un moment magnétique qui est donné par

$$\boldsymbol{\mu} = IS\mathbf{u} \quad (10.1)$$

où \mathbf{u} est le vecteur unitaire normal à la surface de la spire. Considérons que ce courant est généré par un électron de charge q_e parcourant la spire de rayon r à la vitesse v . Alors le courant est donné par $I = q_e v / (2\pi r)$. On a donc

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_0 \mathbf{L}, \quad (10.2)$$

où l'on a introduit le moment cinétique de l'électron $\mathbf{L} = M_e r v \mathbf{u}$ et $\gamma_0 = q_e / 2M_e$. On peut donc associer un moment magnétique au mouvement d'un électron. Ce moment magnétique est susceptible d'interagir avec un champ magnétique extérieur ou avec un autre moment magnétique.

En effet, l'énergie d'interaction entre un moment magnétique et un champ magnétique extérieur est donnée par

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (10.3)$$

D'autre part, le potentiel d'interaction entre deux moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ est donné par

$$\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right). \quad (10.4)$$

10.1.3 AIMANTATION ET SUSCEPTIBILITÉ

A l'échelle macroscopique, le comportement d'un système est décrit par son aimantation (souvent notée \mathbf{M}). Elle correspond au moment magnétique d'un système par unité de volume. On utilise aussi généralement la susceptibilité magnétique χ_m qui décrit la réponse (linéaire) d'un matériau à un champ magnétique ou, autrement dit qui est définie telle que

$$\chi_m = \mu_0 \left. \frac{d\mathbf{M}}{d\mathbf{B}} \right|_{\mathbf{B} \rightarrow 0}. \quad (10.5)$$

On notera que la susceptibilité est donc un tenseur d'ordre 2 mais dans la plupart des cas pertinents c'est en fait une grandeur scalaire correspondant au cas d'une aimantation induite dans la direction du champ magnétique. Cette notion de susceptibilité permet de classer les différents matériaux magnétiques en fonction de leur réponse au champ magnétique. On appelle matériau ferromagnétique un matériau qui possède une aimantation même à champ nul (c'est ce que l'on appelle communément un aimant). D'autre part, lorsque qu'un matériau acquiert une aimantation dans le même sens que le champ magnétique ($\chi_m > 0$) le matériau est dit paramagnétique et il est dit diamagnétique pour $\chi_m < 0$.

Avec la définition (10.5), la susceptibilité est une quantité sans dimension. Sa valeur numérique est généralement petite devant 1. Elle est de l'ordre de 10^{-5} pour les matériaux diamagnétiques courants et de l'ordre de 10^{-2} pour les matériaux paramagnétiques usuels.

Notons qu'une description purement classique de la matière aboutit toujours à une susceptibilité totale nulle (théorème de van Leeuwen) qui correspond à la compensation exacte des termes paramagnétique et diamagnétique. Le magnétisme est donc nécessairement un phénomène d'origine quantique.

Un exemple célèbre en thermodynamique et en physique statistique est l'étude de la transition entre la phase ferromagnétique et la phase paramagnétique d'un matériau. Partant d'un matériau ferromagnétique à basse température, il existe une température de transition, dite température de Curie au-delà de laquelle le matériau de

vient paramagnétique. Cette transition de phase résulte de la compétition entre l'agitation thermique et les interactions entre les moments magnétiques du systèmes. Une température élevée favorise la phase désordonnée, ici la phase paramagnétique.

10.2 PHYSIQUE QUANTIQUE

10.2.1 MOMENT MAGNÉTIQUE ET MOMENT CINÉTIQUE

En nous basant sur le lien établi entre le moment cinétique orbital d'un électron et le moment magnétique associé (voir (10.2)), on conjecture que quelle que soit la nature du moment cinétique on a un moment magnétique associé

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{J}}, \quad (10.6)$$

où γ est appelé le facteur gyromagnétique et dépend de la particule. Ce lien est extrêmement important puisqu'il est en pratique valable pour tout type de moment cinétique : orbital, de spin ou même hybride. Il s'avère en fait que les propriétés magnétiques d'un matériau reposent très largement sur du magnétisme de spin, ce qui renforce encore le rôle du spin en physique quantique.

Dans le cas du spin de l'électron on a $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}$ avec $s = 1/2$. Le moment magnétique associé s'écrit

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = g_e \mu_B \hat{\mathbf{S}} / \hbar, \quad (10.7)$$

ce qui correspond à une norme du moment magnétique

$$\mu_s \approx \mu_B = -\frac{q_e \hbar}{2M_e} \quad (10.8)$$

On a introduit le magnéton de Bohr μ_B dont la valeur numérique est $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$. Cette relation invite à faire plusieurs remarques. Tout d'abord, le moment magnétique diffère d'un facteur $g_e \approx 2$ par rapport au moment orbital, ce qui va avoir d'importantes conséquences. D'autre part, nous avons mis un symbole \approx car le lien n'est pas exactement un facteur 2. On peut calculer ce facteur 2 avec un théorie relativiste de l'électron (équation de Dirac) mais l'expérience donne une valeur différente avec un écart relatif de l'ordre de 10^{-3} . L'électrodynamique quantique, qui prend compte l'interaction de l'électron avec le champ électromagnétique quantifié permet de retrouver la valeur expérimentale avec une précision de 11 chiffres significatifs ce qui fait probablement de ce problème celui où la confrontation entre théorie et expérience est faite avec la plus grande précision¹.

1. On a pour l'expérience $g_e = 2.00231930436$ et pour le calcul $g_e = 2.00231930438$ avec une incertitude de l'ordre d'environ 6×10^{-11} dans les deux cas.

On a une relation similaire pour le proton (spin 1/2) :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_I = g_P \mu_P \hat{\mathbf{I}}_P / \hbar \quad (10.9)$$

avec $g_P = 5.586$ et $\mu_P = \frac{q_P \hbar}{2M_P}$ où q_P et M_P sont respectivement la charge et la masse du proton, et une autre pour le neutron (spin 1/2) :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_N = g_N \mu_P \hat{\mathbf{I}}_N / \hbar, \quad (10.10)$$

avec $g_N = -3.826$. Au-delà des différences de signes et des valeurs numériques différentes pour les préfacteurs g_i , il est important de noter que le moment magnétique fait intervenir la masse des particules. Le magnétisme nucléaire (proton/neutron) est donc environ 2000 fois moins important que le magnétisme électronique qui domine donc largement la physique des matériaux magnétiques. Cependant, le magnétisme nucléaire est particulièrement utile par exemple pour l'application des expériences de résonance magnétique nucléaire à l'IRM médicale.

10.2.2 HAMILTONIEN D'INTERACTION MAGNÉTIQUE

En physique quantique l'interaction entre un moment magnétique et un champ magnétique est donnée par

$$\hat{H}_m = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} \quad (10.11)$$

La forme de cet hamiltonien conduit au phénomène de précession de Larmor. Lorsque moment magnétique est soumis à un champ magnétique statique, un mouvement de précession dite de Larmor est initiée. Ce résultat est bien connu en mécanique classique et se retrouve aussi en mécanique quantique comme vu lors du TD1. Nous reprenons ici les grandes lignes du raisonnement. On applique le théorème d'Ehrenfest à l'observable moment magnétique :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle = \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}, \hat{H}] \rangle. \quad (10.12)$$

Supposons que le seul terme de l'hamiltonien \hat{H} qui ne commute pas avec $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ est le terme \hat{H}_m . On montre alors en utilisant les propriétés de commutation des moments cinétiques et l'équation (10.6) que $[\hat{\boldsymbol{\mu}}, -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}] = i\hbar \gamma \hat{\boldsymbol{\mu}} \wedge \mathbf{B}$. On en déduit l'évolution temporelle de la moyenne du moment magnétique :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle = -\gamma \mathbf{B} \wedge \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle; \quad (10.13)$$

ce qui décrit bien un mouvement de précession autour de l'axe du champ magnétique \mathbf{B} à la fréquence dite de Larmor $\omega_0 = -\gamma B$.

10.3 APPLICATION À L'ATOME D'HYDROGÈNE

10.3.1 EFFET ZEEMAN

Considérons tout d'abord le cas du magnétisme orbital. Le hamiltonien d'un électron dans un champ magnétique \mathbf{B} auquel est associé un potentiel vecteur \mathbf{A} et soumis à un potentiel extérieur $V(r)$ s'écrit

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} - q_e \mathbf{A}(\hat{r}))^2}{2M_e} + V(r). \quad (10.14)$$

Pour un champ \mathbf{B} uniforme et dirigé suivant Oz , on peut choisir $\mathbf{A} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{B}/2$ et on obtient que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{q_e}{2M_e} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \frac{q_e^2 B^2}{8M_e} \hat{r}^2 \quad (10.15)$$

où \hat{H}_0 est le hamiltonien en l'absence de champ magnétique. Ce calcul fait apparaître deux termes distincts dans le hamiltonien. Le premier terme correspond au couplage entre le champ magnétique et le moment magnétique induit par le mouvement de l'électron. C'est un terme paramagnétique. Le deuxième terme est un terme diamagnétique. Les trois termes dans l'expression (10.15) sont d'ordres de grandeur très différents. L'ordre de grandeur de \hat{H}_0 est $\hbar^2/M_e a_0^2$ et la fréquence associée est dans la gamme de 10^{15} Hz. Le terme paramagnétique que nous notons désormais \hat{H}_z correspond à une fréquence caractéristique de l'ordre de la fréquence de Larmor. Pour l'électron, cette fréquence est d'environ $14 \text{ GHz} \approx 10^{10}$ Hz pour un champ de 1 Tesla. Le terme paramagnétique est donc bien plus faible que le terme électrostatique. Enfin, on voit que le terme diamagnétique est d'ordre $\approx H_z^2/H_0 \ll H_z$. Il est donc dominé par le terme paramagnétique (sauf s'il s'annule pour $\ell = 0$).

La discussion précédente ne s'applique qu'au magnétisme orbital. Il faut aussi prendre en compte le magnétisme de spin. Nous le faisons empiriquement en ajoutant le terme $g_e \hat{\mathbf{S}}$ dans le terme paramagnétique :

$$H_z = \frac{q_e}{2M_e} (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B}. \quad (10.16)$$

Ce résultat peut se démontrer en utilisant l'équation dans de Dirac. Dans la suite du cours on prendra $g_e = 2$.

10.3.2 COUPLAGE SPIN-ORbite

Comme discuté précédemment, l'électron possède un moment magnétique. De plus, le déplacement du proton à la vitesse \mathbf{v} dans le référentiel de l'électron induit

un champ magnétique $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \wedge \mathbf{E}/c^2$. Le couplage entre le moment magnétique de l'électron et ce champ donne un terme dit de couplage spin-orbite qui fait intervenir le produit scalaire entre le moment cinétique orbital et le moment magnétique. On obtient ainsi un terme d'interaction

$$\hat{H}_{SO} = A(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (10.17)$$

où $A(r) = \frac{e^2}{M_e^2 c^2 r^3}$.

10.3.3 INTERACTION MAGNÉTIQUE ÉLECTRON-NOYAU

Deux effets dus au spin du proton sont importants pour comprendre le spectre détaillé de l'atome d'hydrogène. D'une part, il y a une interaction entre le moment magnétique du proton et le champ magnétique créé par la rotation de l'électron

$$\hat{H}_{HF_1} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q_e}{M_e r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I, \quad (10.18)$$

et d'autre part, l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques de l'électron et le moment magnétique du proton

$$\hat{H}_{HF_2} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_S \cdot \boldsymbol{\mu}_I - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right), \quad (10.19)$$

où $\boldsymbol{\mu}_S$ est le moment magnétique associé à la partie moment cinétique de spin de l'électron.

Pour conclure, notons que nous avons discuté ici uniquement les effets magnétiques intervenant dans la structure détaillée du spectre de l'atome d'hydrogène. Il reste d'autres effets à prendre en compte (par exemple les effets relativistes) et à discuter les ordres de grandeurs de tous ces effets, ce que ne ferons dans le cours 12.

10.4 MODÈLES MICROSCOPIQUE DU MAGNÉTISME

Dans cette section nous montrons comment la description microscopique du magnétisme, basée sur les effets que nous venons de voir peut être appliquée pour décrire les propriétés magnétiques des matériaux.

10.4.1 PARAMAGNÉTISMES DE LANGEVIN ET DE BRILLOUIN

Le modèle de Langevin du paramagnétisme est un modèle semi-classique qui consiste à considérer la réponse d'un ensemble de moments magnétiques m_0 indépendants à l'équilibre à la température T . Il permet de retrouver la loi de Curie

$$\chi_{\text{Langevin}} = \frac{\mu_0 n m_0^2}{3k_B T} \quad (10.20)$$

où n est la densité de moments magnétiques. Ce modèle déjà satisfaisant puisqu'il donne une loi de type Curie, n'est pas quantitativement correct puisqu'il faut prendre en compte le fait que les moments magnétiques sont décrits par des opérateurs spins en physique quantique. C'est le résultat du calcul de Brillouin qui permet d'aboutir à

$$\chi_{\text{Brillouin}} = \frac{\mu_0 n}{3k_B T} (g_J \mu_B)^2 J(J+1) \quad (10.21)$$

pour un spin J dont le moment magnétique dans un état M_J est donné $g\mu_B M_J$. C'est la même expression que pour χ_{Langevin} avec une simple réécriture du moment magnétique.

10.4.2 PARAMAGNÉTISME DE PAULI

Le paramagnétisme de Pauli s'applique aux électrons libres des métaux. Il décrit l'alignement du spin des électrons avec un champ magnétique extérieur. L'origine de la susceptibilité réside dans la différence entre les populations des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. L'idée principale du modèle de Pauli est de prendre en compte la distribution de Fermi-Dirac pour les électrons. Dans ce modèle seuls les électrons autour de l'énergie de Fermi contribuent à l'aimantation qui s'avère donc très faible. On montre, à température nulle, que (pour un spin $1/2$)

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{3\mu_0 \mu_B^2 n}{2\varepsilon_F}, \quad (10.22)$$

qui est de l'ordre de 10^{-6} par exemple pour des métaux alcalins de type Li, Na ou K. Dans cette expression ε_F l'énergie de Fermi.

10.4.3 DIAMAGNÉTISME DE LANDAU

Le diamagnétisme est un effet généralement orbital. Dans un matériau magnétique, le champ magnétique extérieur induit un mouvement des électrons qui a pour effet de contrecarrer le champ imposé, comme toujours dans les problèmes d'induction magnétique (loi de Lenz). Ainsi, tout matériau a toujours une réponse diamagnétique, mais elle est éventuellement dominée par une réponse paramagnétique plus forte. En reprenant le hamiltonien (10.15), on constate que le diamagnétisme (orbital) n'est important que si $\ell = s = 0$ afin d'annuler la réponse paramagnétique du système, ce qui correspond au cas des matériaux à couches électroniques complètes (gaz rares, cristaux ioniques type NaCl).

L'étude du terme diamagnétique de (10.15) pour un gaz d'électrons libres donne lieu au diamagnétisme dit de Landau. On en déduit une susceptibilité ($g = 2, J = 1/2$)

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{\mu_0 \mu_B^2 n}{3k_B T} = -\chi_{\text{Brillouin}}/3. \quad (10.23)$$

Dans ce cas, les effets diamagnétiques et paramagnétiques sont du même ordre de grandeur mais le paramagnétisme domine.

10.4.4 FERROMAGNÉTISME. MODÈLE D'ISING

Le fait que certains matériaux aient une aimantation à champ nul provient des interactions entre les spins du système. Cependant, cette interaction n'est pas dominée par l'interaction dipôle-dipôle (10.4) comme on pourrait s'y attendre mais par l'interaction d'échange entre les spins. En effet, l'interaction dipôle-dipôle est de l'ordre de 10^{-4} eV et est donc importante à des températures de l'ordre du Kelvin. Par contre, la symétrie d'échange en physique quantique a un rôle essentiel. Considérons deux électrons (fermions). Si deux spins sont parallèles, alors la partie orbitale de la fonction d'onde est nécessairement antisymétrique et les densités de probabilité de présence des électrons ont un faible recouvrement. Pour des spins antiparallèles, un fort recouvrement est possible associé à des énergies d'interaction de type électrostatique avec un ordre de grandeur associé de l'ordre de l'eV. Tout se passe comme si on avait une interaction spin-spin décrit par un hamiltonien $\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$.

10.5 BIBLIOGRAPHIE

Ce cours couvre des sujets assez différents rarement traités ensembles dans les ouvrages et les différentes parties de ce cours réfèrent à des ouvrages assez variés.

- Diu, Lederer, Roulet. Physique statistique Complément III.A et VI.A (paramagnétisme de Pauli)
- Aslangul. Mécanique Quantique Tome 2. Chapitre 20 §2.
- Cohen, Diu, Laloë. Mécanique Quantique Tome 2. Complément D_{VII} (atome d'hydrogène). Complément A_{XII} (spin nucléaire). Chapitre 12 §B (couplage spin-orbite)
- Basdevant, Dalibard. Chapitre 10 §4 (moment cinétique et moment magnétique).

11 PERTURBATIONS STATIONNAIRES

En général, on ne sait pas déterminer les états stationnaires d'un hamiltonien. On recourt donc souvent à des méthodes d'approximation lorsque les situations physiques y sont adaptées. Dans ce cours, nous considérons le cas des perturbations stationnaires, où on ajoute à un hamiltonien dont on connaît le spectre un terme constant et de petite amplitude. Cette méthode permet de calculer la correction des énergies et états propres sous l'effet de cette perturbation. Cette approche n'est pas particulière à la physique quantique mais elle s'avère relativement simple et très féconde.

11.1 UN EXEMPLE

On considère deux niveaux de l'atome d'hydrogène. Nous les expliciterons au prochain cours, mais on suppose que l'un est un état singulet et l'autre est constitué d'états triplets. Lorsque l'on ajoute un champ magnétique extérieur, le hamiltonien comporte un terme supplémentaire en $-\hat{\mu} \cdot \mathbf{B}$ qui modifie les énergies et les états stationnaires du système (voir figure 11.1). On voit sur ce spectre que les différents états ont un

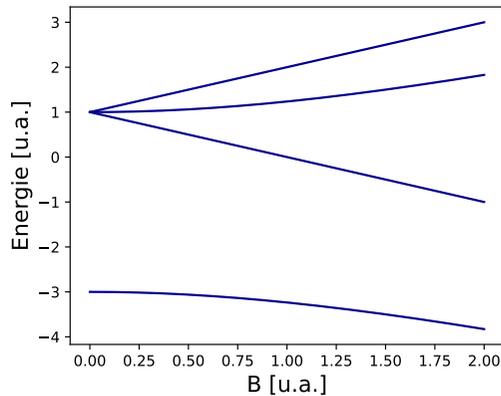


FIGURE 11.1 – Sous-niveaux d'énergies associés à l'état 1s de l'atome d'hydrogène. À champ nul, deux niveaux sont visibles. Ce sont des niveaux de structure hyperfine (voir prochain cours) repérés par le moment cinétique total $F = 0$ (état singulet) pour le niveau de plus basse énergie et $F = 1$ (états triplets) pour l'autre niveau. L'application d'un champ magnétique extérieur induit un effet Zeeman qui déplace les niveaux d'énergie et provoque une levée de dégénérescence complète de l'état triplet. Les échelles horizontales et verticales sont arbitraires.

comportement différent avec le champ magnétique appliqué et que la dégénérescence

des états triplets à champ nul est levée, c'est-à-dire que pour un champ non nul, ils ne sont plus dégénérés en énergie. D'autre part, on voit qu'à cette échelle certains états ont une énergie qui varie linéairement avec le champ, alors que pour d'autres états la variation semble quadratique avec le champ. La méthode que nous allons voir dans ce cours va nous permettre notamment de prédire cette levée de dégénérescence ainsi que la pente et la courbure de ces courbes. Nous appliquerons cette méthode très largement dans le chapitre suivant au cas de l'atome d'hydrogène et on se concentre dans ce cours sur le principe et les aspects techniques de cette méthode. On insiste sur le fait que cette méthode ne s'applique qu'à des hamiltoniens ne dépendant pas du temps.

11.2 POSITION DU PROBLÈME

On considère un hamiltonien \hat{H} défini comme la somme d'un hamiltonien \hat{H}_0 dont on connaît le spectre qu'on suppose discret et non-dégénéré et d'une perturbation faible $\lambda \hat{W}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}. \quad (11.1)$$

La notion de perturbation faible n'est pas facile à définir et nous discuterons ce point plus loin dans le cours. Le spectre de \hat{H}_0 est défini par

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (11.2)$$

L'exposant (0) insiste sur le fait que c'est l'énergie propre du hamiltonien sans perturbation. L'indice n sert à repérer les différents états/valeurs propres. On suppose que les vecteurs propres sont normés. On cherche à déterminer les états propres $|\psi_n\rangle$ et les énergies propres E_n du hamiltonien total :

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (11.3)$$

On note que l'on a toujours le même nombre de valeurs propres car la dimension de l'espace de Hilbert n'est pas changée par l'ajout de la perturbation. On souhaite déterminer les quantités E_n et $|\psi_n\rangle$, qui sont des fonctions de λ , de façon perturbative. On peut les développer en puissance de λ , en se limitant pour ce cours à l'ordre 2 :

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \lambda + E_n^{(2)} \lambda^2, \quad (11.4)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle. \quad (11.5)$$

La possibilité de faire ce développement n'a rien d'évident et il existe des situations où ce n'est pas possible. D'autre part, même dans le cas où il existe, nous ne discutons pas la convergence de ce développement qui, elle non plus, n'est pas évidente. Très souvent, on cherche simplement à calculer la première correction non-nulle et cette méthode s'avère utile mais sa validité doit être étudiée pour chaque cas.

11.3 PERTURBATIONS D'UN NIVEAU NON-DÉGÉNÉRÉ

On considère tout d'abord le cas de niveaux d'énergie non-dégénérés. Lorsque $\lambda = 0$, on a implicitement admis au-dessus qu'à l'ordre 0, les énergies propres et les états propres sont ceux de \hat{H}_0 . On aurait très bien pu mettre un facteur de proportionnalité entre les deux vecteurs propres. Cependant, on choisit par convention les vecteurs propres perturbés pour qu'ils soient normés et que leur produit scalaire avec les vecteurs propres de \hat{H}_0 soit réel.

11.3.1 CORRECTION AU PREMIER ORDRE

Commençons par déterminer la correction en énergie au premier ordre, c'est-à-dire le terme $E_n^{(1)}$. On écrit l'équation de Schrödinger $\hat{H}(\lambda)|\psi_n\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n\rangle$ en explicitant les termes d'ordre 1 :

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})[|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle] = (E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda)[|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle], \quad (11.6)$$

soit après développement et en ne gardant que les termes d'ordre 1 :

$$\hat{H}_0|\phi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (11.7)$$

On projette ensuite sur $\langle\phi_n^{(0)}|$:

$$\langle\phi_n^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}, \quad (11.8)$$

ce qui nous donne la correction à l'énergie au premier ordre comme souhaité. L'énergie d'un état propre est donc donnée par

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda\langle\phi_n^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (11.9)$$

La correction au premier ordre est donc donnée par la valeur moyenne de l'opérateur perturbation dans l'état non-perturbé.

Il faut ensuite déterminer la correction à l'état propre, ce que l'on fait en projetant l'équation (11.7) sur un vecteur $\langle\phi_p^{(0)}|$ avec $p \neq n$:

$$E_p^{(0)}\langle\phi_p^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_p^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\phi_p^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle, \quad (11.10)$$

ou encore

$$\langle\phi_p^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\phi_p^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}, \quad (11.11)$$

qui est une quantité définie si $n \neq p$ comme supposé plus haut. Cette expression nous donne les coefficients de l'état recherché $|\phi_n^{(1)}\rangle$ dans une base (la base des états propres de \hat{H}_0) et satisfait complètement à notre volonté de déterminer ce vecteur¹ :

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle\phi_p^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\phi_p^{(0)}\rangle. \quad (11.12)$$

On constate donc que l'état perturbé "acquiert une part" des autres états non-perturbés et que cette part est d'autant plus importante que l'élément de matrice $\langle\phi_p^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle$ est grand et que la différence d'énergie est faible.

À partir de ce résultat, on peut aussi discuter de la validité de l'approximation. Il apparaît clairement que cette formule ne sera valable que si les éléments non-diagonaux de \hat{W} sont petits devant les écarts en énergie de états non-perturbés, critère qui n'est pas particulièrement simple à identifier sur l'expression de la perturbation \hat{W} .

On a supposé implicitement les $|\phi_p^{(0)}\rangle$ non-dégénérés mais ce n'est pas nécessaire et la formule se généralise directement à des $|\phi_p^{(0)}\rangle$ dégénérés :

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle\phi_{p,i}^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\phi_{p,i}^{(0)}\rangle. \quad (11.13)$$

où l'indice i parcourt les différents états du sous-espace propre associé à la valeur propre indiquée p .

Enfin, il est souvent d'usage de ne pas expliciter le paramètre λ qui nous a surtout servi d'intermédiaire de calcul. Ainsi pour²

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (11.14)$$

on obtient les formules au premier ordre qui seront utilisées en pratique :

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle\phi_n^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle = \langle\phi_n^{(0)}|\hat{H}|\phi_n^{(0)}\rangle \quad (11.15)$$

$$|\psi_n\rangle \approx |\phi_n^{(0)}\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle\phi_{p,i}^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\phi_{p,i}^{(0)}\rangle. \quad (11.16)$$

1. Notons quand même qu'il manque la connaissance du coefficient $\langle\phi_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle$ mais il s'avère être nul. En effet, la normalisation de l'état perturbé $|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle$ entraîne cette nullité.

2. Ce qui revient à faire le changement $\lambda\hat{W} \rightarrow \hat{W}$.

11.3.2 CORRECTION AU SECOND ORDRE

Le calcul de la correction en énergie à l'ordre 2 est utile car il est fréquent que le terme à l'ordre 1 s'annule. Le même calcul que précédemment mais poussé à l'ordre 2 donne

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle \phi_n^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_{p,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}. \quad (11.17)$$

Le calcul de la correction au vecteur propre se fait sur le même principe mais son usage est rare et son expression ne nécessite pas d'être explicitée dans ce cours.

11.4 EXEMPLES

Nous traitons ci-dessous deux exemples simples d'application de la théorie des perturbations.

11.4.1 SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

On considère un système à deux niveaux d'énergie $\pm E_0$ ($E_0 > 0$) associés aux états propres $|\pm\rangle$. On ajoute à ce système une perturbation \hat{W} telle que le hamiltonien du système s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (11.18)$$

où les matrices associées à \hat{H}_0 et \hat{W} dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ sont

$$\hat{H}_0 : \begin{pmatrix} -E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{W} : \begin{pmatrix} 0 & W \\ W & 0 \end{pmatrix} \quad (11.19)$$

avec $W \in \mathbb{R}$. Le calcul des états propres et énergies propres donne :

$$E_{\pm}(W) = \pm \sqrt{E_0^2 + W^2} \quad \text{et} \quad |\psi_{\pm}\rangle = \cos(\theta/2)|\pm\rangle \pm \sin(\theta/2)|\mp\rangle \quad (11.20)$$

où $\tan(\theta) = E_0/W$. Dans ce cas simple, on a une solution exacte, mais à des fins pédagogiques, développons ces résultats dans la limite $W \ll E_0$. On a pour les énergies propres :

$$E_{\pm}(W) = \pm E_0 \left(1 + \frac{W^2}{2E_0^2}\right) \quad (11.21)$$

et pour les états propres, on a $\tan(\theta) \ll 1$ et donc $\theta \ll 1$ ce qui entraîne $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$. On a donc

$$|\psi_{\pm}\rangle = |\pm\rangle \pm \frac{W}{2E_0} |\mp\rangle. \quad (11.22)$$

Montrons comment on peut retrouver ces résultats simplement avec les formules de la théorie des perturbations. À partir de la formule (11.17), on trouve directement pour l'état $|+\rangle$:

$$\begin{aligned} - E_n^{(0)} &= E_0 \\ - \langle \phi_n^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle &= \langle + | \hat{W} | + \rangle = 0 \\ - \sum_i \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \phi_{p,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} &= \frac{|\langle - | \hat{W} | + \rangle|^2}{E_0 - (-E_0)} = \frac{W^2}{2E_0}, \end{aligned}$$

ce qui donne bien entendu le résultat déjà obtenu par le développement de l'expression exacte. On trouverait de même les expressions pour l'état $|-\rangle$. Pour les états propres, on obtient directement et comme attendu (11.22).

11.4.2 OSCILLATEUR HARMONIQUE

On considère un oscillateur harmonique à une dimension décrit par un hamiltonien,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2 \hat{x}^2 \quad (11.23)$$

auquel on adjoint une perturbation $\hat{W} = \frac{\alpha}{2}M\omega^2 \hat{x}^2$. Bien entendu, nous connaissons la valeur exacte des nouvelles énergies propres dans ce cas :

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \sqrt{1 + \alpha} \quad (11.24)$$

En développant à l'ordre deux cette formule on obtient

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \left(1 + \alpha/2 - \alpha^2/8 + \mathcal{O}(\alpha^2)\right), \quad (11.25)$$

résultat que nous allons retrouver simplement avec la théorie des perturbations. La correction au premier ordre est donnée par

$$\langle n | \hat{W} | n \rangle = \frac{1}{2} \alpha m \omega^2 \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle. \quad (11.26)$$

En explicitant $\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2M\omega}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2$ en fonction des opérateurs création et annihilation on obtient directement le terme souhaité. La correction à l'ordre 2 s'écrit

$$\sum_{p \neq n} \frac{|\langle n | \hat{W} | p \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} = \left(\frac{M\omega^2 \alpha}{2} \right)^2 \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^2 \left(\frac{n(n-1)}{2\hbar\omega} + \frac{(n+1)(n+2)}{-2\hbar\omega} \right) \quad (11.27)$$

où les deux termes de l'expression dans la dernière parenthèse correspondent aux termes $p = n \pm 2$ non-nuls de la somme. En développant cette expression, on retrouve de nouveau la correction attendue.

Pour conclure cette section, notons que les deux exemples choisis ont une solution exacte à des fins purement illustratives. Il est évident qu'en général on utilise l'approche perturbative lorsqu'il n'y a pas de solutions exactes.

11.5 PERTURBATIONS D'UN NIVEAU DÉGÉNÉRÉ

11.5.1 PRINCIPE

Il est clair que la démarche précédente ne s'applique pas si le niveau étudié est dégénéré. Cela ferait apparaître notamment une divergence des termes en $\frac{1}{E_n - E_p}$. Lorsqu'un niveau est dégénéré, une perturbation peut avoir pour effet de lever partiellement ou totalement la dégénérescence de ce niveau. En pratique, la méthode à suivre est la suivante : on considère la restriction de la perturbation au sous-espace propre considéré et on la diagonalise. Les valeurs propres donnent la correction de premier aux énergies propres et les vecteurs propres, les états propres. Notons que ces états propres ne se recollent pas forcément aux états propres choisis pour \hat{H}_0 dans la limite $\lambda \rightarrow 0$.

Avant de justifier cette méthode, rappelons que la restriction \hat{W}_n d'un opérateur \hat{W} à un sous-espace n est donnée par

$$\hat{W}_n = \hat{P}_n \hat{W} \hat{P}_n \quad (11.28)$$

où \hat{P}_n est le projecteur sur le sous-espace n . Enfin, on notera que cette méthode s'applique aussi à un état non-dégénéré et est équivalente au résultat précédent, la restriction de \hat{W} étant dans ce cas simplement un nombre et sa diagonalisation donc évidente.

11.5.2 EXEMPLE

Considérons un système à deux niveaux comme à la section précédente mais avec les deux énergies propres égales à E_0 . On a donc, avec les mêmes notations, la matrice

représentant \hat{H} qui vérifie

$$\hat{H} : \begin{pmatrix} E_0 & W \\ W & E_0 \end{pmatrix}, \quad (11.29)$$

lorsqu'elle est écrite dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$. La restriction de la perturbation \hat{W} au sous-espace propre associé à la valeur propre E_0 coïncide simplement avec \hat{W} dans cet exemple trivial. La diagonalisation de la matrice de \hat{W} donne les deux valeurs propres $\pm W$. Donc, à l'ordre 1, les énergies propres sont $E_0 \pm W$. Ces énergies propres sont associées aux deux vecteurs propres $(|+\rangle \pm |-\rangle) / \sqrt{2}$.

11.5.3 DÉMONSTRATION

On considère un sous-espace associé sans perturbation à l'énergie $E_n^{(0)}$ qui est donc dégénéré. On appelle comme précédemment $E_{n,i}^{(1)}$, la correction de l'énergie à l'ordre 1 mais avec un indice i supplémentaire car les différents états du sous-espace considéré peuvent acquérir une énergie différente sous l'action de la perturbation. La base de travail du sous-espace est donnée par les $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$, le n référant au sous-espace considéré, le (0) au fait que c'est un état à l'ordre 0 et le i aux différents états propres. Cette base est *a priori* différente de celle associée aux énergies $E_{n,i}^{(1)}$ et on note $|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle$ les états correspondants. Ils s'écrivent bien sûr comme une combinaison linéaire des $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$.

Reprenons maintenant l'équation (11.7) et projetons-la sur $\langle \phi_{n,i}^{(0)} |$:

$$\langle \phi_{n,i}^{(0)} | \hat{W} | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle = E_{n,i}^{(1)} \langle \phi_{n,i}^{(0)} | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle \quad (11.30)$$

On insère ensuite la relation de fermeture de la base des $|\phi_{p,j}^{(0)}\rangle$, où l'indice peut être égal ou non à n et l'indice j décrit les éventuelles dégénérescences :

$$\sum_{p,j} \langle \phi_{n,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_{p,j}^{(0)} \rangle \langle \phi_{p,j}^{(0)} | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle = E_{n,i}^{(1)} \langle \phi_{n,i}^{(0)} | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle. \quad (11.31)$$

Le produit scalaire du membre de gauche est non nul uniquement pour $p = n$ et donc ³

$$\sum_j \langle \phi_{n,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_{n,j}^{(0)} \rangle \langle \phi_{n,j}^{(0)} | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle = E_{n,i}^{(1)} \langle \phi_{n,i}^{(0)} | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle. \quad (11.32)$$

Ceci constitue le résultat recherché ! En effet, c'est une équation aux valeurs propres pour la restriction de \hat{W} projetée sur $\langle \phi_{n,i}^{(0)} |$. Les valeurs propres sont les $E_{n,i}^{(1)}$ et les vecteurs propres associés sont les $|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle$. Cette expression est équivalente à l'équation :

$$\hat{W}_n | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle = E_{n,i}^{(1)} | \chi_{n,i}^{(0)} \rangle. \quad (11.33)$$

3. On garde dans la suite les notations complètes mais on pourrait à ce stade enlever les exposants (0) à tous les vecteurs d'état ainsi que l'indice n qui sont en fait communs.

Pour aider à visualiser les objets manipulés, explicitons cette formule sur un exemple. Soit \hat{M} un opérateur dans un espace de Hilbert à deux dimensions doté d'une base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ et λ une de ces valeurs propres associée au vecteur propre $|u\rangle$. L'équation aux valeurs propres s'écrit

$$\hat{M}|u\rangle = \lambda|u\rangle, \quad (11.34)$$

soit projetée sur $\langle +|$:

$$\langle +|\hat{M}|+\rangle\langle +|u\rangle + \langle +|\hat{M}|-\rangle\langle -|u\rangle = \lambda\langle +|u\rangle. \quad (11.35)$$

On reconnaît la forme (11.32) avec une limitation à la restriction de \hat{W} au sous-espace n , puisqu'il n'y a plus de somme sur p .

11.5.4 DISCUSSION

Notons tout d'abord que le fait d'avoir ramené le problème à la diagonalisation de la restriction de \hat{W} constitue un gain important par rapport à la diagonalisation de la perturbation dans tout l'espace. D'autre part, la notion d'états dégénérés n'est pas si simple en pratique. En effet, à partir d'un spectre non-dégénéré, l'ajout d'une perturbation peut créer pour certaines valeurs bien particulières des dégénérescences (ou croisement de niveau). En pratique, il faut donc être vigilant pour s'assurer de la pertinence des résultats obtenus.

11.6 EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT

1. Montrer que la correction en énergie du niveau fondamental d'un oscillateur harmonique à une dimension par un terme en $\lambda\hat{x}^4$ vaut $\frac{3}{4}\lambda\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2$. On pourra calculer l'élément de matrice pertinent soit avec de manière algébrique (avec les opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger) soit en explicitant l'intégrale en représentation \mathbf{R} faisant intervenir la fonction d'onde gaussienne associée à l'état fondamental.
2. On considère un oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions. Calculer le déplacement en énergie au premier ordre du premier état excité (qui est dégénéré) pour une perturbation de la forme $\lambda\hat{x}\hat{y}$. Il y a-t-il levée de dégénérescence ? De même que précédemment on pourra faire le calcul de manière algébrique ou en représentation \mathbf{R} .

11.7 BIBLIOGRAPHIE

- Cohen, Diu, Laloë. Mécanique Quantique Tome 2. Chapitre XI

- Basdevant, Dalibard. Mécanique quantique Chapitre 9.
- Aslangul, Mécanique quantique Tome 2. Chapitre 23.

12 L'ATOME D'HYDROGÈNE

L'objectif de ce chapitre est de décrire de façon détaillée le spectre de l'atome d'hydrogène en prenant en compte les effets dits de structures fine et hyperfine. Nous étudierons ensuite l'effet d'un champ extérieur, magnétique ou électrique, sur ce spectre.

12.1 L'ATOME D'HYDROGÈNE

12.1.1 SPECTRE DE L' ATOME D'HYDROGÈNE

L'étude de la dynamique d'une particule dans un potentiel central coulombien (voir chapitre 9) donne la structure grossière du spectre de l'atome d'hydrogène avec des niveaux d'énergie décrits par un nombre entier n , appelé nombre quantique principal. L'énergie de chacun de ces niveaux est donné par $E(n) = -E_0/n^2$. Cependant, ce spectre est en fait plus complexe, comme on peut le voir sur la figure 12.1 qui montre la structure de niveaux détaillée de l'atome d'hydrogène. Nous allons discuter dans ce cours les effets physiques à l'origine de cette structure de niveau. Nous rappelons aussi les ordres de grandeur pertinents. On a $E_0 = 13.6 \text{ eV}$, ou encore $E_0 = 3.3 \text{ PHz} = 3.3 \times 10^{15} \text{ Hz}$.

12.1.2 EFFETS AU-DELÀ DU POTENTIEL COULOMBIEN

Le premier type d'effets à prendre en compte pour corriger le potentiel coulombien sont liés au fait que la vitesse de rotation des électrons n'est pas totalement négligeable devant la vitesse de la lumière et au magnétisme de spin électronique. On parle d'effet de structure fine. Pour l'état fondamental¹ dans le cadre du modèle de Bohr d'un mouvement circulaire de l'électron on a, en utilisant l'égalité entre la force centrifuge et l'attraction coulombienne

$$\mu v_B^2 / r = e^2 / r^2, \tag{12.1}$$

avec $e^2 = q_e^2 / (4\pi\epsilon_0)$ et μ la masse réduite proton-électron. Ce que l'on peut récrire, en introduisant le rayon de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2}{M_e e^2}$, sous la forme

$$v_B = \frac{e^2}{\hbar c} c = \alpha c, \tag{12.2}$$

où l'on a introduit la constante de structure fine

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137.04}. \tag{12.3}$$

1. Pour un état de nombre quantique principal n quelconque, la vitesse de Bohr varie comme $\propto 1/n$.

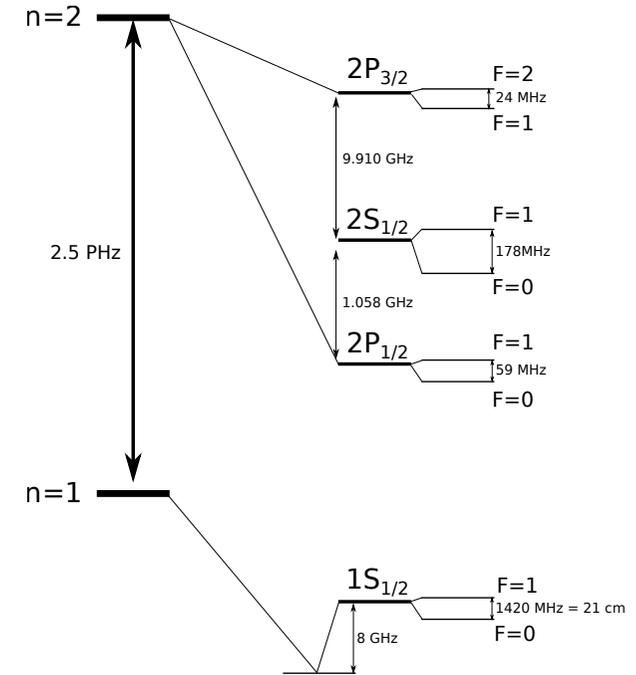


FIGURE 12.1 – Structure détaillée des niveaux $n = 1$ et $n = 2$ de l'atome d'hydrogène

On constate donc que l'électron orbite avec une vitesse de l'ordre de 1% de la vitesse de la lumière. Notons aussi que la constante de structure fine est une quantité très importante en physique quantique et qui va bien au-delà de la structure fine de l'atome d'hydrogène. C'est la quantité sans dimension qui décrit la force des interactions électromagnétiques en électrodynamique quantique. C'est une quantité connue avec plus de 9 chiffres significatifs. Nous verrons dans la suite que les effets de structure fine sont d'ordre $\alpha^2 E_0$, c'est-à-dire de l'ordre du meV ou de 100 GHz.

Le deuxième type d'effets, plus faible que le précédent et lié au magnétisme du proton (voir chapitre 10). Ces effets sont d'ordre $\alpha^2 (M_e / M_p) E_0$. Ils sont environ 2000 fois plus faibles que les effets de structure fine et donc de l'ordre de 100 MHz. On leur donne le nom d'effets hyperfins.

Au vu des ordres de grandeurs discutés, nous allons utiliser la théorie des perturbations pour traiter les effets de structure fine et de structure hyperfine. En partant de la structure établie au cours sur le potentiel coulombien, nous traiterons les effets de structure fine comme une perturbation de ces niveaux d'énergie. Ensuite, à partir de

ces niveaux de structure fine, nous traiterons les effets hyperfins de façon perturbative.

Notons que nous ne détaillerons pas les effets de déplacement de Lamb, dont l'ordre de grandeur (en α^3) est proche de celui des effets de structure fine mais dont la description nécessite la quantification du champ électromagnétique. Enfin, nous ne revenons pas sur l'effet de volume du proton discuté dans le cours sur le potentiel central et qui est un effet faible devant la structure hyperfine. Son ordre de grandeur est en effet $(r_p/a_0)^2 E_0$. Enfin, l'ajout d'un champ extérieur suffisamment faible pourra aussi être traité avec les théorie des perturbations.

12.2 STRUCTURE FINE

12.2.1 TERMES SUPPLÉMENTAIRES

Pour décrire correctement les effets relativistes et le spin de l'électron, il nous faut un modèle qui va au-delà de l'équation de Schrödinger qui n'est pas relativiste et n'est donc pas adapté à décrire la dynamique de l'électron. La description complète de ce problème se fait dans le cadre de l'électrodynamique quantique, mais l'équation de Dirac fournit un point de départ suffisant. Dans ce cours, on énonce simplement les corrections effectives à l'équation de Schrödinger que l'on peut déterminer directement à partir de l'équation de Dirac, mais que nous ne justifierons que qualitativement dans ce cours. Le hamiltonien de structure fine comprend 4 termes correctifs :

$$\hat{W}_f = M_e c^2 - \frac{\hat{P}^4}{8M_e^3 c^2} + \frac{1}{2M_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\hbar^2}{8M_e^2 c^2} \Delta V(r). \quad (12.4)$$

Discutons ces quatre termes :

- $M_e c^2$ est le terme d'énergie de masse au repos. C'est une correction globale de l'échelle des énergie et il est donc sans importance.
- $\hat{W}_m = -\frac{\hat{P}^4}{8M_e^3 c^2}$. C'est le terme à l'ordre 2 de l'énergie relativiste $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, le terme d'ordre 0 étant le terme d'énergie de masse. Ce terme est d'ordre α^2 . En effet, dans le modèle de Bohr, $E_0 = \mu v_B^2/2 - e^2/r = -\mu v_B^2/2 (= \frac{\mu e^4}{2\hbar^2})$ et donc $W_m/E_0 \sim \alpha^2$.
- $\hat{W}_{so} = \frac{e^2}{2M_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$. C'est le terme dit de spin-orbite qui a déjà été discuté dans le cours 10. Il décrit l'interaction entre le spin de l'électron et le mouvement du proton autour de l'électron. En fait, il y a un facteur 2 de différence par rapport à l'expression précédente dû au fait que l'on a utilisé à tort des formules valables pour des référentiels inertiels et qu'il faut prendre en compte le phénomène dit

de précession de Thomas. En considérant que les opérateurs $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{\mathbf{S}}$ sont d'ordre \hbar , on a $W_{so}/E_0 \sim \hbar^2/M_e^2 c^2 a_0^2 \sim \alpha^2$.

- $\hat{W}_D = \frac{\hbar^2}{8M_e^2 c^2} \Delta V(r)$. C'est le terme dit de Darwin. Son interprétation n'est pas évidente. Il apparaît lors du passage de l'équation de Dirac à l'équation de Schrödinger pour décrire le fait que l'électron doit être non-local dans l'approximation non-relativiste.

Il sera utile dans la suite de noter que l'opérateur de structure fine est un opérateur pair, car chacun des trois termes qui le constituent sont des opérateurs pairs. En effet, \hat{P}^2 , $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{\mathbf{S}}$ sont des opérateurs pairs et les pré-facteurs sont uniquement des fonctions de r .

12.2.2 STRUCTURE FINE DU NIVEAU $n = 1$

Le niveau d'énergie $1s$ est associé aux nombres quantiques $n = 1$ et $\ell = 0$. Le spin de l'électron et du proton est égal à $1/2$ et on a donc deux projections possibles $m_S = \pm 1/2$ et $m_L = \pm 1/2$. Ce niveau d'énergie est donc dégénéré 4 fois. On prend une approche perturbative et il faut donc diagonaliser la restriction de la perturbation fine dans le sous-espace associé. Comme les opérateurs \hat{W}_m et \hat{W}_D sont indépendants de m_S et m_L , les matrices associées sont donc proportionnelles à l'identité.

Les éléments de matrice du terme de spin-orbite sont nuls pour un état $\ell = 0$. En effet, on doit calculer des éléments du type

$$\langle \ell = 0, m_L = 0, m_S, m_I | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \ell = 0, m_L = 0, m_S, m_I \rangle, \quad (12.5)$$

et on sait que $\hat{L}_u | \ell = 0, m_L = 0 \rangle = 0$, quelle que soit la composante u considérée.

Au final, on obtient que l'effet du hamiltonien fin et de faire un décalage en bloc des 4 états, sans aucune levée de dégénérescence. Le calcul des intégrales pertinentes permet de montrer que ce déplacement vaut

$$\Delta E_{1s}^f = -\frac{1}{8} \alpha^4 M_e c^2 \approx -\alpha^2 E_0 / 4 \quad (12.6)$$

Détaillons à titre d'exemple un calcul d'élément de matrice. On considère la fonction d'onde de l'état $1s$, $R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$ et on calcule l'élément de matrice $\langle 1s | \hat{W}_m | 1s \rangle$.

On a $\hat{W}_m = -\frac{\hat{P}^4}{8M_e^3 c^2} = -\frac{1}{2M_e c^2} [\hat{H}_0 + e^2/\hat{R}]^2$, où \hat{H}_0 est le hamiltonien non perturbé et V le potentiel coulombien pur. On a donc

$$\langle 1s | \hat{W}_m | 1s \rangle = -\frac{1}{2M_e c^2} \left(E_{1s}^2 + 2E_{1s} e^2 \langle 1/\hat{R} \rangle_{1s} + e^4 \langle 1/\hat{R}^2 \rangle_{1s} \right), \quad (12.7)$$

où les valeurs moyennes $\langle 1/\hat{r} \rangle_{1s}$ sont calculées dans l'état $1s$. Or²,

$$\langle 1/\hat{R} \rangle_{1s} = \int_0^\infty dr r^2 R_{10}(r) \frac{1}{r} R_{10}(r) = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty dr r e^{-2r/a_0} = \frac{1}{a_0} \quad (12.8)$$

et

$$\langle 1/\hat{R}^2 \rangle_{1s} = \int_0^\infty dr r^2 R_{10}(r) \frac{1}{r^2} R_{10}(r) = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} = \frac{2}{a_0^2}, \quad (12.9)$$

ce qui est remplaçant a_0 par $\hbar^2/(M_e e^2)$ et en faisant apparaître la constante de structure fine α donne

$$\langle 1s | \hat{W}_m | 1s \rangle = -\frac{5}{8} \alpha^4 M_e c^2. \quad (12.10)$$

Tous les autres calculs d'éléments de matrice sont du même type et nous ne les détaillons pas dans la suite.

12.2.3 STRUCTURE FINE DU NIVEAU $n = 2$

Le niveau d'énergie $n = 2$ est associé aux nombres quantiques $n = 2$ et $\ell = 0$ ou 1 . Il est donc dégénéré 16 fois. Mettons de côté le spin du proton qui n'intervient pas au niveau de la structure fine et la dégénérescence à considérer est donc de 8. Pour calculer l'effet de l'hamiltonien fin, on peut utiliser la théorie des perturbations appliquée à un niveau dégénéré. On est donc amené à la diagonalisation d'une matrice 8×8 .

On peut simplifier un peu ce problème en remarquant que comme \hat{W}_f est un opérateur pair, il ne couple que des états de parités identiques. Si on décompose le niveau $n = 2$ en sous-niveaux $2s$ et $2p$, qui n'ont pas la même parité, on en déduit que \hat{W}_f ne couple pas ces deux sous-niveaux ou autrement dit que la matrice de \hat{W}_f est diagonale par blocs (1 bloc 2×2 et 1 bloc 6×6) et on peut donc traiter les blocs séparément.

SOUS-NIVEAU $2s$

On est dans un cas équivalent à celui du niveau $1s$. Les opérateurs \hat{W}_m et \hat{W}_D sont proportionnels à l'identité et l'opérateur \hat{W}_{SO} a des éléments de matrice nuls. Ici aussi on a donc un décalage global, sans levée de dégénérescence du niveau $2s$. Le calcul complet donne

$$\Delta E_{2s}^f = -\frac{5}{128} \alpha^4 M_e c^2 \approx -5\alpha^2 E_0 / 64 \quad (12.11)$$

2. On n'explique ici que l'intégrale radiale car la partie angulaire donne 1 en remarquant que l'observable n'a pas de dépendance angulaire et par construction des fonctions propres qui sont normées.

SOUS-NIVEAU $2p$

Les opérateurs \hat{W}_m et \hat{W}_D n'agissent pas sur le spin et commutent avec $\hat{\mathbf{L}}$. Ils ont donc la même action sur tous les états du sous-niveau $2p$ quelles que soient les valeurs de m_L et de m_S . Ces opérateurs sont donc proportionnels à l'identité³.

Pour \hat{W}_{SO} , plutôt que de diagonaliser la matrice 6×6 , on se place dans la base couplée issue de la composition des moments cinétiques $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{\mathbf{S}}$. On a $\ell = 1$ et $S = 1/2$. Donc le moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ peut prendre les valeurs $J = 3/2$ ou $J = 1/2$. Ce choix est justifié par le fait que l'opérateur $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ est diagonal dans cette base. En effet, on a

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = (J^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)/2. \quad (12.12)$$

Les valeurs propres de $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ ne dépendent donc que de J (et pas de m_J) et valent donc $+\hbar^2/2$ pour $J = 3/2$ et $-\hbar^2$ pour $J = 1/2$.

On peut donc calculer les éléments de matrice (diagonaux) de \hat{W}_{SO} dans cette base :

$$\langle n = 2, \ell = 1, S = 1/2, J, m_J | f(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n = 2, \ell = 1, S = 1/2, J, m_J \rangle, \quad (12.13)$$

où l'on a introduit $f(r) = \frac{e^2}{2M_e^2 c^2 \hbar^3}$. Ces éléments sont égaux après séparation de la partie radiale et de la partie angulaire à

$$\mathcal{A}(\ell = 1, S = 1/2, J, m_J | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \ell = 1, S = 1/2, J, m_J), \quad (12.14)$$

avec

$$\mathcal{A} = \frac{e^2}{2M_e^2 c^2} \int_0^\infty dr r^2 R_{21}(r) \frac{1}{r^3} R_{21}(r) = \frac{1}{48\hbar^2} \alpha^4 M_e c^2 \quad (12.15)$$

On obtient au total (avec les deux autres termes) un déplacement du niveau $2p$ avec une levée partielle de dégénérescence entre les sous-niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ où l'on a introduit la notation $n\ell_J$:

$$\Delta E_{2p_{1/2}}^f = -\frac{5}{128} \alpha^4 M_e c^2 \approx -5\alpha^2 E_0 / 64 \quad (12.16)$$

$$\Delta E_{2p_{3/2}}^f = -\frac{1}{128} \alpha^4 M_e c^2 \approx -\alpha^2 E_0 / 64 \quad (12.17)$$

$$(12.18)$$

Notons que le fait que $\Delta E_{2p_{1/2}}^f = \Delta E_{2s_{1/2}}^f$ n'est pas un accident même si nous n'avons pas les outils pour le justifier ici. Le calcul des niveaux d'énergie à partir de l'équation de Dirac, permet de démontrer ce résultat. De toutes façons, le déplacement de Lamb va lever cette dégénérescence.

3. En fait, pour les états de $\ell \neq 0$, la contribution de W_D est nulle.

12.3 STRUCTURE HYPERFINE

Nous discutons maintenant les effets de structure hyperfine, associés au magnétisme du proton. Nous allons les traiter comme une perturbation par rapport à la structure fine précédemment étudiée.

12.3.1 TERMES SUPPLÉMENTAIRES

Les termes supplémentaires qui interviennent dans le hamiltonien de l'atome d'hydrogène ont pour la plupart déjà été envisagés dans le cours 10.

- $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q_e}{M_e r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I$. Ce terme décrit l'interaction du moment magnétique du proton avec champ magnétique créé par la rotation de l'électron.
- $-\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I - \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_I \cdot \hat{\mathbf{r}})}{r^2} \right)$. Ce terme décrit l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques électroniques et nucléaires.
- $-\frac{2\mu_0}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I \delta(\hat{\mathbf{r}})$. Ce terme est une correction au terme précédent qui prend en compte la forme du champ magnétique à l'intérieur du proton.

Tous ces termes sont d'ordre de grandeur $\alpha^2 M_e / M_p E_0$. Par exemple, le premier terme est d'ordre $\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q_e}{M_e a_0^3} \frac{q_p \hbar^2}{M_p} \approx \frac{e^2 \hbar^2}{M_e M_p c^2 a_0^3}$ qui est bien d'ordre $\frac{M_e}{M_p} W_{SO}$.

12.3.2 MOMENT CINÉTIQUE TOTAL

Le terme de correction hyperfin fait intervenir des opérateurs de la forme $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$. En effet, on rappelle que le moment magnétique est proportionnel à l'opérateur moment cinétique associé (voir chapitre 10). De façon analogue au traitement réalisé pour le terme de spin-orbite, il est souhaitable de passer dans la base couplée correspondant au moment cinétique total du système défini par

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{J}} \quad (12.19)$$

Pour le niveau $1s$, on a $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}$ et comme le nombre quantique associé à $\hat{\mathbf{I}}$ est $I = 1/2$ pour le proton on en déduit que F peut prendre les valeurs 0 ou 1. Pour le niveau $2s$, les états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ sont chacun associé aux moments cinétiques $F = 0$ ou $F = 1$. Le niveau $2p_{3/2}$ est associé à $F = 1$ et $F = 2$. Tous ces résultats sont bien en accord avec la représentation de la figure 12.1.

12.3.3 STRUCTURE DU NIVEAU $1s$

À titre de d'exemple, on considère le niveau $1s$. Au niveau de la correction de structure fine, nous avons vu qu'il n'y a qu'un décalage global en énergie du niveau $1s$. Ce niveau est donc dégénéré 4 fois (deux valeurs possibles de m_S et deux valeurs possibles de m_I). On applique de nouveau la théorie des perturbations.

Les deux premiers termes de l'hamiltonien hyperfin donnent aussi lieu à des corrections nulles au premier ordre pour un état ns ($\ell = 0$). C'est évident pour le premier terme, et la démonstration pour le second terme est assez fastidieuse et nous renvoyons à la bibliographie pour plus de détails. Il ne reste donc que le dernier terme à traiter. Les valeurs propres de l'opérateur $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} = (\hat{\mathbf{F}}^2 - \hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)/2$ dans la base couplée des $|F, m_F\rangle$ ne dépendent que de la valeur de F . On trouve

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} |1, m_F\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |1, m_F\rangle \quad (12.20)$$

$$\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} |0, m_F\rangle = -\frac{3\hbar^2}{4} |0, m_F\rangle \quad (12.21)$$

La correction au premier ordre en énergie est donc de la forme $\mathcal{B} \times$ la valeur propre considérée, où \mathcal{B} correspond au calcul de l'intégrale radiale que nous ne détaillons pas ici. On a donc au final une levée de dégénérescence partielle ou le niveau fin est séparé en deux niveaux hyperfins dégénérés 3 et 1 fois.

La transition entre les deux états hyperfins de l'état $1s$ de l'atome d'hydrogène a un rôle important en physique. Elle correspond à une émission de rayonnement à la longueur d'onde de 21 cm. D'une part, elle permet en radioastronomie de détecter la présence d'hydrogène dans les milieux interstellaires. En effet, la faible différence d'énergie entre les deux niveaux permet d'avoir une excitation thermique efficace de l'état fondamental vers ce premier état excité sachant que la température typique des nuages interstellaires et de l'ordre de 100 K et que 21 cm correspondent à environ 70 mK. Cette longueur de 21 cm a par exemple été utilisée sur les sondes de la NASA comme étalon de longueur sur les pictogrammes destinés à une éventuelle civilisation extraterrestre. D'autre part, c'est sur cette transition que sont réalisés les masers à hydrogène qui sont les équivalents (et prédécesseurs) des lasers mais dans le domaine micro-onde. Le maser à hydrogène est particulièrement important pour la métrologie des fréquences et est utilisé pour la réalisation commune du temps mondial.

12.4 APPLICATION D'UN CHAMP EXTÉRIEUR

La prise en compte de termes supplémentaires dans le cas de l'atome d'hydrogène a conduit à des levées de dégénérescence partielles. On peut sonder ces dégénéres-

cences en appliquant des champs extérieurs qui vont entraîner des déplacements des niveaux d'énergie et des éventuelles levées de dégénérescences.

12.4.1 EFFET STARK ET EFFET ZEEMAN

On considère la réponse de l'atome d'hydrogène à un champ magnétique ou électrique extérieur constant et uniforme. On parle respectivement d'effet Zeeman et d'effet Stark. On s'intéresse ici à l'effet Zeeman, mais le traitement de l'effet Stark est similaire et sera par exemple abordé en TD.

12.4.2 EFFET ZEEMAN SUR LA STRUCTURE HYPERFINE DU NIVEAU $1s$

On considère le cas de l'effet Zeeman en champ faible pour les deux sous-niveaux $F = 0$ et $F = 1$ du niveau $1s$. Dans ce régime, le champ magnétique est suffisamment faible pour que les déplacements de niveaux associés soient petits devant les écarts hyperfins. L'hamiltonien Zeeman pour un champ \mathbf{B} s'écrit

$$\hat{H}_z = -(\hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S + \hat{\mu}_I) \cdot \mathbf{B}. \quad (12.22)$$

Dans la suite, on néglige le terme de magnétisme nucléaire qui est faible devant le terme de magnétisme de spin. D'autre part, dans le cas qui nous intéresse ici d'un niveau $\ell = 0$, la contribution du terme orbital $\hat{\mu}_L$ s'annule aussi. Il nous reste donc à étudier les éléments de matrice de $\hat{\mu}_S \propto \hat{S}_z$ (pour un champ magnétique dirigé suivant z : $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$). Déterminons tout d'abord la matrice représentant \hat{S}_z dans la base $\{|F, m_F\rangle\}$ associée au niveau $1s$. En reprenant les expressions obtenues pour la composition de deux moments cinétiques $1/2$ (chapitre 8, équations (8.11), (8.12), (8.13), (8.14)), on obtient directement la matrice de \hat{S}_z dans la base $\{|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle, |00\rangle\}$:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12.23)$$

Cette matrice n'est pas diagonale, mais nous devons nous intéresser (au premier ordre) à la restriction de \hat{S}_z à chacun des niveaux $F = 0$ ou $F = 1$. Or, les restrictions de \hat{S}_z aux sous-espaces $F = 1$ et $F = 0$ sont diagonales. On en déduit donc directement les

corrections aux énergies propres. Au final on a donc

$$E_{11} = \frac{\mathcal{B}\hbar^2}{4} + \mu_B B \quad (12.24)$$

$$E_{10} = \frac{\mathcal{B}\hbar^2}{4} + 0 \quad (12.25)$$

$$E_{1-1} = \frac{\mathcal{B}\hbar^2}{4} - \mu_B B \quad (12.26)$$

$$E_{00} = -\frac{3\mathcal{B}\hbar^2}{4} + 0 \quad (12.27)$$

où on rappelle que $\mu_B = -\frac{q_e\hbar}{2M_e}$ est le magnéton de Bohr. On constate une levée de dégénérescence totale du niveau $1s$ en présence du champ magnétique. Le calcul est au premier ordre, on obtient donc uniquement une dépendance linéaire en B . On peut montrer à l'ordre suivant que les niveaux $|F, m_F = 0\rangle$ se déplace de façon quadratique avec B .

12.5 BIBLIOGRAPHIE

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre XII.
- Mécanique quantique. Basdevant, Dalibard. Chapitre 13 (notamment pour la discussion sur la raie à 21 cm).

13 EVOLUTION TEMPORELLE

Ce chapitre a pour but d'étudier l'évolution d'un système lorsqu'il est soumis à une perturbation extérieure dépendante du temps. Les méthodes présentées ici sont très utilisées pour décrire les processus de diffusion, les transitions entre niveaux d'énergie en physique atomique ou les processus de désintégration en physique nucléaire.

Dans tous les cas, l'évolution temporelle d'un système quantique est donnée par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle. \quad (13.1)$$

On rappelle que, connaissant l'état du système à un instant donné, son évolution temporelle est parfaitement déterministe.

13.1 RAPPELS POUR UN HAMILTONIEN INDÉPENDANT DU TEMPS

13.1.1 ÉVOLUTION TEMPORELLE DU VECTEUR D'ÉTAT

On considère le cas où \hat{H} ne dépend pas explicitement du temps. On dit alors que le système est conservatif. On introduit une base de vecteurs propres $\{|n\rangle\}$ de \hat{H} que l'on suppose discrète et avec des énergies propres associées E_n non dégénérées pour simplifier la discussion : $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Les états propres de \hat{H} sont usuellement nommés états stationnaires du système. Pour déterminer l'évolution temporelle du système étant à $t = t_0$ dans l'état $|\psi(t_0)\rangle$, on décompose tout d'abord cet état initial sur la base des états stationnaires,

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0)|n\rangle. \quad (13.2)$$

On montre, à partir de l'équation de Schrödinger, que l'état à l'instant t s'écrit alors

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |n\rangle. \quad (13.3)$$

13.1.2 FRÉQUENCES DE BOHR

Soit une observable \hat{A} qui ne dépend pas explicitement du temps et un système conservatif, alors

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_n \sum_p \langle p | \hat{A} | n \rangle c_n(t=0) c_p^*(t=0) e^{-i\omega_{np}t}, \quad (13.4)$$

où $\omega_{np} = (E_n - E_p)/\hbar$ sont appelées les fréquences de Bohr du système. On constate donc que les observables oscillent dans le temps aux fréquences de Bohr du système. La contribution de chaque couple n, p d'états est donnée par l'élément de matrice $\langle p | \hat{A} | n \rangle$.

13.1.3 OPÉRATEUR ÉVOLUTION

L'opérateur évolution est défini comme l'opérateur qui permet d'obtenir l'état du système à un instant donné à partir de l'état du système à un instant précédent :

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (13.5)$$

Cette définition est générale pour \hat{H} dépendant du temps ou non. Cet opérateur possède quelques propriétés utiles et facilement démontrables que nous listons simplement ici :

- $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}$
- $\hat{U}(t_1, t_2) = \hat{U}^{-1}(t_2, t_1)$
- $i\hbar \frac{d\hat{U}}{dt} = \hat{H}\hat{U}$
- \hat{U} est unitaire, c'est-à-dire $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, ou encore $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{1}$. On rappelle qu'un opérateur unitaire conserve la norme : $\|\hat{U}|\psi\rangle\| = \|\psi\rangle\|$.
- $\hat{U}(t+dt) = (\hat{1} - i\hat{H}dt/\hbar)\hat{U}(t)$

Dans le cas où \hat{H} ne dépend pas explicitement du temps, on peut intégrer directement l'équation de Schrödinger et on obtient

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle. \quad (13.6)$$

Dans ce cas, et seulement dans ce cas, on pose

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}. \quad (13.7)$$

13.1.4 DIFFICULTÉS DANS LE CAS NON STATIONNAIRE

Lorsque le hamiltonien dépend explicitement du temps, les méthodes décrites précédemment ne sont plus applicables. Il n'y a plus de base propre de \hat{H} , donc plus d'états stationnaires. D'autre part, l'opérateur évolution ne peut pas s'écrire simplement sous la forme $e^{-i\int_{t_0}^t H(t')dt'/\hbar}$, car \hat{H} ne commute pas par défaut avec sa dérivée temporelle.

Il faut donc avoir recours à de nouvelles méthodes qui sont généralement des méthodes d'approximation car il n'y a pas de solution générale simple à ces problèmes.

13.2 PERTURBATIONS DÉPENDANTES DU TEMPS

13.2.1 PRINCIPE

On considère un système décrit par un hamiltonien $\hat{H}(t)$ que l'on décompose sous la forme

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (13.8)$$

On appelle $\{|n\rangle\}$ les états propres de \hat{H}_0 et E_n les énergies propres correspondantes. L'opérateur $\hat{V}(t)$ peut dépendre explicitement du temps et ne commute pas avec \hat{H}_0 afin d'induire des transitions entre différents états propres de \hat{H}_0 . Le but du problème est de déterminer la probabilité de trouver le système dans un des états propres de \hat{H}_0 après une évolution pendant un t donné. Remarquons que pour une condition initiale donnée, l'équation de Schrödinger étant du premier ordre en temps, ce problème possède une solution bien définie.

Tout d'abord, on développe le vecteur d'état du système à l'instant t sur la base des états propres de \hat{H}_0 :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle. \quad (13.9)$$

Le choix de la définition des coefficients $\gamma_n(t)$ en ayant fait apparaître les termes $e^{-iE_n t/\hbar}$ est purement conventionnel et à l'avantage d'alléger les calculs qui vont suivre. En appliquant l'équation de Schrödinger on obtient :

$$i\hbar \sum_n \left(\dot{\gamma}_n(t) - \frac{iE_n}{\hbar} \gamma_n(t) \right) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |n\rangle. \quad (13.10)$$

en simplifiant et après projection sur $\langle k|$ on obtient un système d'équations différentielles :

$$i\hbar \dot{\gamma}_k(t) = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i\omega_{nk} t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \quad (13.11)$$

où l'on a introduit les pulsations de Bohr ω_{nk} définies par $\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k$. L'évolution du système est déterminée de façon exacte par ces équations et une condition initiale pour l'état du système. Dans la suite on va présenter une résolution perturbative de ces équations.

13.2.2 RÉOLUTION PERTURBATIVE

On suppose que le terme dépendant du temps $\hat{V}(t)$ est petit devant \hat{H}_0 . On va donc remplacer $\hat{V}(t)$ par $\lambda\hat{V}(t)$ où λ va jouer le rôle d'un paramètre sans dimension pour

effectuer les développements. On suppose que $\gamma_k(t)$ peut être développé en puissance de λ :

$$\gamma_k(t) = \gamma_k^{(0)}(t) + \lambda\gamma_k^{(1)}(t) + \lambda^2\gamma_k^{(2)}(t) \dots \quad (13.12)$$

Si on injecte ce développement dans (13.11) et qu'on identifie les termes de même puissance en λ on aboutit à :

$$\begin{cases} i\hbar\dot{\gamma}_k^{(0)}(t) &= 0 \\ i\hbar\dot{\gamma}_k^{(1)}(t) &= \sum_n \gamma_n^{(0)}(t) e^{-i\omega_{nk} t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \\ &\vdots \\ i\hbar\dot{\gamma}_k^{(p)}(t) &= \sum_n \gamma_n^{(p-1)}(t) e^{-i\omega_{nk} t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \end{cases} \quad (13.13)$$

En partant de cette structure on peut résoudre le problème par itération en calculant les $\gamma_k^{(1)}(t)$ à partir des $\gamma_k^{(0)}(t)$ qui eux-mêmes sont donnés par la condition initiale et ainsi de suite.

Par exemple, on retrouve qu'à l'ordre 0 le système reste dans son état initial comme s'il n'y avait pas de perturbation. De plus, on montre facilement que pour un système initialement à $t = 0$ dans un état $|i\rangle$ et si on se restreint au premier ordre, la probabilité de trouver le système dans un état $|f\rangle$ différent à l'instant t s'écrit :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2 = |\gamma_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi} t'} \langle f|\hat{V}(t')|i\rangle \right|^2 \quad (13.14)$$

On remarque que $\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \mathcal{P}_{f \rightarrow i}$, ce qui n'est vrai qu'à cet ordre. De plus, on voit tout de suite un résultat important pour la suite : au premier ordre la probabilité de transition est nulle si l'élément de matrice couplant les deux états est nul.

Pour que cette approximation soit valable il est nécessaire que $\mathcal{P}_{i \rightarrow f} \ll 1$. De façon plus intuitive on conçoit qu'il faut que la perturbation soit faible et appliquée pendant un temps suffisamment court pour que la probabilité de transition reste faible.

13.3 PROBABILITÉS DE TRANSITION ENTRE ÉTATS DISCRETS

On étudie maintenant des cas particuliers de couplage en se limitant au cas d'un hamiltonien \hat{H}_0 avec un spectre discret.

13.3.1 PERTURBATION CONSTANTE

On considère une perturbation constante branchée à l'instant $t = 0$ et jusqu'à l'instant T . À l'ordre 1, à partir de l'équation (13.13) et en considérant que \hat{V} ne dépend pas du temps on a

$$i\hbar \gamma_f(t \geq T) = \langle f | \hat{V} | i \rangle \int_0^T dt' e^{i\omega_{fi}t'}. \quad (13.15)$$

Et donc

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 f(T, \omega_{fi}), \quad (13.16)$$

où l'on a introduit

$$f(T, \omega) = \frac{\sin^2(\omega T/2)}{(\omega/2)^2}. \quad (13.17)$$

Cette fonction est représentée sur la figure 13.1. A T fixé, c'est une fonction centrée sur $\omega = 0$ avec une largeur de l'ordre de $1/T$. Elle possède des maxima secondaires faibles qui décroissent en $1/\omega^2$. Son maximum vaut T^2 . C'est la même fonction que la répartition d'intensité de la figure de diffraction à l'infini par une fente rectangulaire. On peut montrer que $\int_{-\infty}^{\infty} f(T, \omega) d\omega = 2\pi T$. On conclut que lorsque l'on applique une perturbation constante, on couple des états ayant des énergies proches et donc quasi-dégénérés. L'écart en énergie est de la forme $\delta E \approx \frac{\hbar}{T}$.

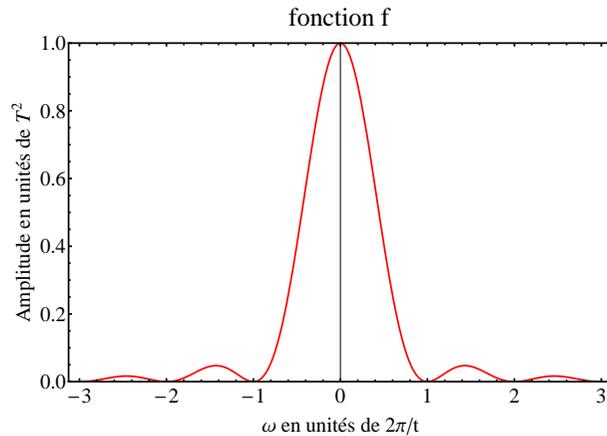


FIGURE 13.1 – Fonction $f(t, \omega)$

13.3.2 PERTURBATION SINUSOÏDALE

On considère une perturbation de la forme ¹ :

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos(\omega t) \quad (13.18)$$

où \hat{V}_0 est un opérateur indépendant du temps. En utilisant la même méthode que précédemment on montre qu'au premier ordre :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|\langle f | \hat{V}_0 | i \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2. \quad (13.19)$$

Le développement du module carré va donner trois termes dont un terme croisé. Dans la suite on néglige ce terme croisé, ce qui est valable si $\omega_{fi}t \gg 1$; c'est-à-dire si, comme nous allons le voir, on a des résonances pour des fréquences bien séparées. On a donc

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|\langle f | \hat{V}_0 | i \rangle|^2}{4\hbar^2} [f(t, \omega + \omega_{fi}) + f(t, \omega - \omega_{fi})]. \quad (13.20)$$

On obtient une formule similaire à celle obtenue pour une perturbation constante mais avec deux termes résonants (si $\omega_{fi}t \gg 1$) centrés autour de $\omega = \pm\omega_{fi}$. Ces deux termes correspondent à des phénomènes d'absorption ($\omega_{fi} > 0$) et d'émission stimulée ($\omega_{fi} < 0$), où l'on a pris la convention $E_i < E_f$. Pour une pulsation donnée ω seul un des deux termes est résonant et donc une perturbation harmonique a pour effet de coupler de façon résonante deux états d'énergies séparées d'une valeur proche de $\hbar|\omega_{fi}|$. On voit ici que le coefficient donnant l'amplitude de l'absorption et l'émission stimulée est le même. Notons enfin que l'on retrouve le même résultat que pour une perturbation constante à un facteur 4 près qui correspond au fait que pour $\omega = 0$ les "deux fonctions f interfèrent constructivement".

Dans la limite d'un temps d'application suffisamment long de la perturbation, les pics de probabilité de transition sont bien séparés en fréquence. Si la fréquence de l'excitation est centrée sur la fréquence d'un de ces pics, on peut se ramener à l'étude d'un système à deux niveaux (i et f), couplés par cette perturbation pour lequel les autres niveaux ont une contribution négligeable. Dans ce cas, on montre de façon approchée (approximation dite séculaire qui consiste à négliger les termes non résonants dans le calcul) que l'on retrouve les oscillations de Rabi vues au chapitre 2.

1. Le calcul pour un sinus au lieu d'un cosinus donne le même résultat à un signe - près entre les deux termes de l'équation (13.20).

13.4 TRANSITION ENTRE UN ÉTAT DISCRET ET UN CONTINUUM

Un cas particulièrement important en pratique est celui où un état discret dans lequel est initialement le système est couplé à un continuum d'états. On traite ici le cas d'une perturbation constante et on généralisera à la fin le résultat pour une perturbation sinusoïdale. Ce problème intervient par exemple dans les processus de désintégration et d'émission spontanée.

13.4.1 TAUX DE TRANSITION ENTRE DEUX NIVEAUX DISCRETS

Reprenons le résultat (13.16) obtenu pour une perturbation constante entre deux niveaux discrets :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 f(T, \omega_{fi}), \quad (13.21)$$

Pour des temps suffisamment longs on peut prendre la limite de la fonction f qui est donnée par :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t, \omega) = 2\pi t \delta(\omega). \quad (13.22)$$

Ce qui donne :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{2\pi T}{\hbar} \delta(E_f - E_i) |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2. \quad (13.23)$$

On introduit dans la suite le taux de transition $\Gamma_{if} = d\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T)/dT$ qui correspond donc à une probabilité de transition par unité de temps :

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i) |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2. \quad (13.24)$$

Commentons la présence du Dirac dans la formule précédente. Il signifie que pour une perturbation de durée suffisamment longue, on va coupler seulement l'état initial à un état final de même énergie. Le fait que la probabilité diverge pour $E_f = E_i$ vient du fait que la limite des temps longs correspond à des temps suffisamment longs pour que la fonction f soit étroite mais il ne faut pas qu'ils soient trop longs sinon la probabilité de transition devient importante et le traitement perturbatif n'est plus pertinent comme déjà évoqué (on a vu que le maximum de la fonction f varie comme t^2).

13.4.2 RÈGLE D'OR DE FERMI

On considère maintenant que parmi les états propres de \hat{H}_0 certains forment un continuum que l'on peut repérer par un ensemble continu d'indices que l'on nomme

α . Ces états sont normés : $\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$. Dans ce cas, il faut se rappeler que la quantité $|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2$ n'est pas une probabilité mais une densité de probabilité. Ainsi, pour un système décrit par un ket $|\psi(t)\rangle$, $|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 d\alpha$ représente la probabilité de mesurer α à $d\alpha$ près. La probabilité de trouver le système dans un certain intervalle D_f de valeurs de α centré autour de α_f s'écrit donc :

$$\delta\mathcal{P}_{D_f}(t) = \int_{\alpha \in D_f} d\alpha |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2. \quad (13.25)$$

L'indice α représente formellement l'ensemble des nombres quantiques nécessaires pour décrire l'état du système. Pour simplifier la présentation dans la suite, on considère que les états sont uniquement caractérisés par leur énergie.

Ainsi, en partant de l'état initial $|i\rangle$ le taux de transition vers un domaine d'états finals D_f s'écrit :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f \in D_f} \delta(E_f - E_i) |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2. \quad (13.26)$$

Pour faire la sommation sur les états finals, on fait intervenir la densité d'états $\rho(E)$ définie par :

$$dN = \rho(E) dE \quad (13.27)$$

où dN est le nombre d'états accessibles dans la bande d'énergie dE . Et on transforme la somme discrète en intégrale :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E \in D_f} dE \rho(E) |\langle E | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (13.28)$$

Au final on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma_{i \rightarrow D_f} &= \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f = E_i) |\langle E_f = E_i | \hat{V} | i \rangle|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f \in D_f} |\langle E_f = E_i | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \end{aligned} \quad (13.29)$$

Il est clair que cette formule n'est utilisable que si l'énergie E_i est incluse dans le domaine D_f . Dans le cas contraire, le taux de transition est tout simplement nul. Ce résultat très important constitue la règle d'or de Fermi. Cette règle est applicable dans

2. Si nécessaire la densité d'états peut dépendre d'un autre paramètre que l'énergie que nous n'explicitons pas ici pour plus de clarté. Par exemple lors d'une expérience de diffusion, la particule diffusée est caractérisée par son énergie et aussi l'angle solide sous lequel le détecteur voit la cible.

un domaine de temps bien précis. D'une part, le temps d'interaction doit être suffisamment court pour que la probabilité de transition soit faible. Cette échelle est donnée par $\tau = (\Gamma_{i \rightarrow D_f})^{-1}$. D'autre part, la durée d'interaction doit être suffisamment longue pour que la largeur en fréquence de la résonance (inversement proportionnelle à la durée d'interaction) soit suffisante pour que l'on puisse remplacer la fonction f par un Dirac en E_f . Appelons ΔE la largeur typique de la variation en énergie de $\rho(E) |\langle E | \hat{V} | i \rangle|^2$. Les deux conditions précédentes se résume par :

$$\frac{\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \tau, \quad (13.30)$$

condition à vérifier pour pouvoir appliquer la règle d'or de Fermi. Rappelons que cette formule est vraie pour une perturbation constante. Pour une perturbation sinusoïdale le même calcul donne :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{\pi}{2\hbar} \rho(E_f = E_i + \hbar\omega) |\langle E_f = E_i + \hbar\omega | \hat{V} | i \rangle|^2. \quad (13.31)$$

Comme on l'a vu à la première partie, une perturbation sinusoïdale couple donc des états d'énergies séparées de $\hbar\omega$. Le deux résultats diffèrent d'un facteur 4 comme pour la formule (13.20).

Enfin, pour alléger les notations on a supposé que la seule variable continue était l'énergie. Si une autre variable continue β est nécessaire pour décrire l'état du système alors les dernières formules doivent comporter aussi une intégration sur le domaine $D_f^{(\beta)}$ autorisé. Reprenons l'exemple de processus de diffusion où l'on doit sommer sur l'angle solide $\delta\Omega_f$ dans lequel le détecteur peut mesurer les particules diffusées. Alors, on aura³

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f = E_i, \delta\Omega_f) |\langle E_f = E_i, \delta\Omega_f | \hat{V} | i \rangle|^2 \frac{\delta\Omega_f}{4\pi}. \quad (13.32)$$

BIBLIOGRAPHIE

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre XIII.
- Mécanique Quantique. Basdevant, Dalibard. Chapitre 17.

3. En intégrant sur tout les angles solides on retrouve la formule (13.29)

FORMULAIRE

Ce formulaire regroupe l'ensemble des formules qui seront à la disposition des étudiants lors des évaluations.

SPIN 1/2. MATRICE DE PAULI

$$\hat{\sigma}_x : \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y : \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z : \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = i\hat{\sigma}_z$$

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{1}$$

OSCILLATEUR HARMONIQUE 1D DE PULSATION ω

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hat{X} \quad \hat{p} = \sqrt{m\omega\hbar} \hat{P}$$

$$\phi_0(X) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-X^2/2} \quad \text{et} \quad \phi_1(X) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{2} X e^{-X^2/2}$$

$$\hat{a} = (\hat{X} + i\hat{P})/\sqrt{2} \quad \hat{a}^\dagger = (\hat{X} - i\hat{P})/\sqrt{2}$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

$$\hat{H} = (\hat{N} + 1/2)\hbar\omega = (\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1/2)\hbar\omega$$

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$$

REPRÉSENTATION R ET P

Ondes planes :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$$

Transformée de Fourier :

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \bar{\psi}(\mathbf{p})$$

Vecteur courant :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{M} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi) = -\frac{\hbar}{M} \text{Re}(i\psi^* \nabla \psi)$$

TRANSFORMATIONS ET SYMÉTRIE

Transformé d'un opérateur \hat{A} par une transformation décrite par un opérateur \hat{U} :

$$\hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger$$

Opérateur translation continue d'un vecteur \mathbf{a} :

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-i\mathbf{a}\hat{\mathbf{P}}/\hbar}$$

Opérateur rotation continue d'un angle α autour de l'axe \mathbf{u} :

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-i\alpha \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{u} / \hbar}$$

PARTICULES IDENTIQUES

Symétriseur et Antisymétriseur pour un système de deux particules :

$$\hat{S} = (\hat{1} + \hat{P}_{21})/2 \quad \text{et} \quad \hat{A} = (\hat{1} - \hat{P}_{21})/2$$

Symétriseur et Antisymétriseur pour un système de N particules :

$$\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \hat{P}_{\sigma} \quad \text{et} \quad \hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} \hat{P}_{\sigma}$$

États nombres

$$\text{Bosons : } |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_p!}} \hat{S} |\Psi_0\rangle$$

$$\text{Fermions : } |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} |\Psi_0\rangle$$

MOMENT CINÉTIQUE

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

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

$$\hat{J}^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 |jm\rangle \quad \hat{J}_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle$$

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad \text{et} \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_+|jm\rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}|j, m+1\rangle, \\ \hat{J}_-|jm\rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}|j, m-1\rangle. \end{aligned}$$

Harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \end{aligned}$$

PERTURBATIONS D'UN NIVEAU NON DÉGÉNÉRÉ

$$\begin{aligned} E_n &\approx E_n^{(0)} + \langle \phi_n^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_{p,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \\ |\psi_n\rangle &\approx |\phi_n^{(0)}\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_{p,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\phi_{p,i}^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

RÈGLE D'OR DE FERMİ

Pour une perturbation constante \hat{V} :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f = E_i) |\langle E_f = E_i | \hat{V} | i \rangle|^2$$