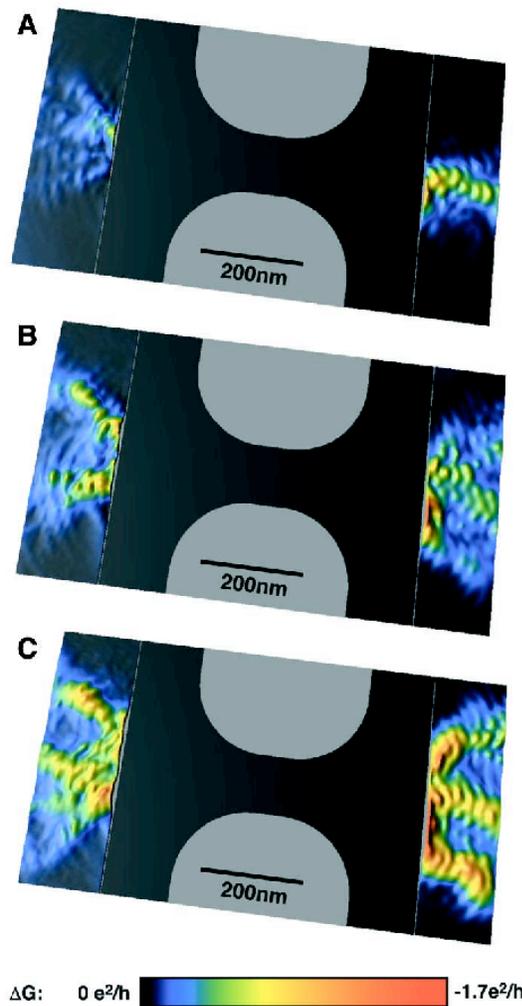


Christophe Texier

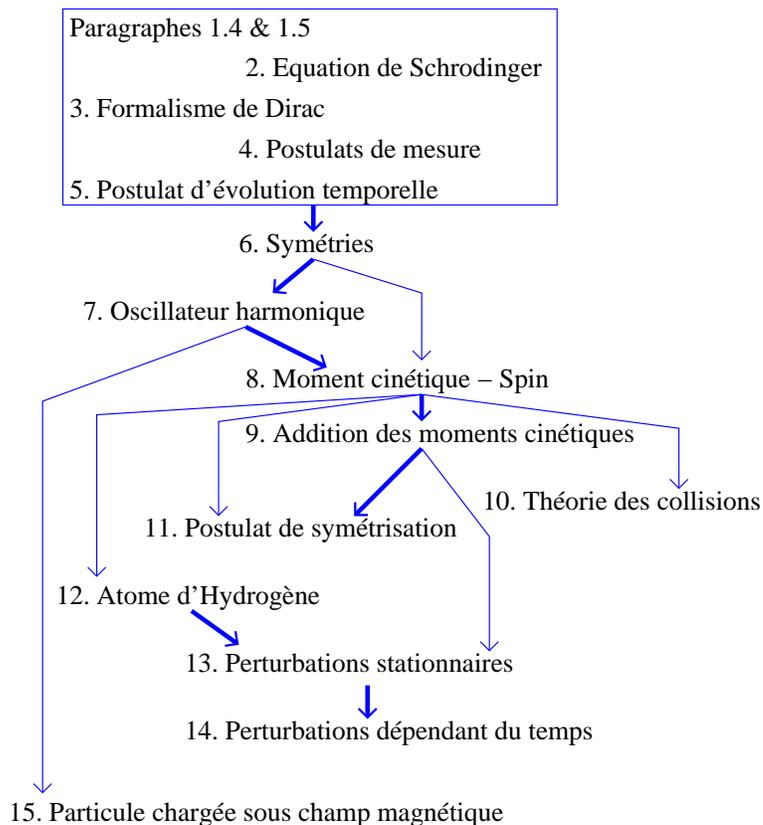
MÉCANIQUE QUANTIQUE



L'image révèle les modes de transmission des électrons d'un gaz d'électrons bidimensionnel piégé à l'interface de deux semiconducteurs GaAs/GaAlAs (*cf.* note de bas de page n°68 page 15), passant à travers une constriction (quantum point contact). Autrement dit c'est une image de la figure d'interférence créée par les électrons du gaz bidimensionnel, passant à travers le trou. Tiré de : M. A. Topinka *et al.*, "*Imaging coherent electron flow from a quantum point contact*", Science **289**, p. 2323 (29 Septembre 2000).

Avertissements – Mode d’emploi

Structure de l’ouvrage Le schéma suivant dmontre la structure de l’ouvrage. Les flèches indiquent les relations logiques entre les chapitres. Les flèches épaisses définissent un cheminement “naturel”.



Structure des chapitres Chaque chapitre est organisé selon le schéma suivant :

1. Le cours, dans lequel sont insérés quelques petits exercices
2. À la fin du chapitre, sont listées les idées importantes qui ont été introduites.
3. Les annexes
4. Des exercices (courts)
5. Parfois un ou plusieurs problèmes.

À propos des exercices.– Afin d’alléger la présentation, j’ai omis la démonstration de certains résultats qui me paraissaient suffisamment simples. Ces petites démonstrations sont laissées aux soins du lecteur sous la forme d’exercices. On peut classer les exercices en trois catégories : (1) les exercices qui complètent la discussion que le lecteur est *vivement* encouragé à résoudre. (2) Les applications qui viennent étayer le propos (indiquées par une étoile *). (3) Les exercices plus anecdotiques ou plus difficiles sont repérés par deux étoiles **, voire davantage.

Les corrigés des exercices sont donnés en annexe, à la fin de l'ouvrage.

Notations.— Il est conventionnel dans les cours de mécanique quantique de repérer les opérateurs à l'aide d'une notation spécifique. Certains optent pour l'emploi des majuscules [8], d'autres préfèrent utiliser un chapeau $\hat{}$. J'ai opté pour une solution médiane en ne recourant à aucune notation spécifique *sauf* dans certaines sections où des ambiguïtés pourraient apparaître. Dans ces quelques sections, les opérateurs sont repérés à l'aide d'un chapeau.

Remerciements.— Je remercie Alain Cordier pour m'avoir proposé d'assurer ce cours, Alain Abergel pour ses conseils qui m'ont orienté pour déterminer la structure de ce cours (quasi imposée par la contrainte de suivre le programme auquel sont soumis les étudiants du magistère), Sandra Bouneau pour les vigoureuses discussions autour de la rédaction des exercices 2.24 et 2.25 et Mathieu Langer (le problème 8.2.5 est une variante d'un sujet proposé par lui). Je remercie également Jean-Noël Fuchs et Amaury Mouchet pour leurs remarques stimulantes. Je dois préciser que certains des problèmes ont été écrits avec Jean-Noël (cristal 1D, Isolant de Mott et antiferromagnétisme). Alain Comtet pour ses suggestions pertinentes.

Caroline pour avoir lancé le processus d'édition.

Le cœur de ces notes a été écrit au cours de l'année universitaire 2005-2006 dans le cadre d'un enseignement destiné aux étudiants cumulatifs du magistère d'Orsay (étudiants des écoles Centrale, Supélec et SupOptique). Il a par la suite connu un développement continu. Les notes sont disponibles à l'adresse :

<http://www.lptms.u-psud.fr/membres/texier/>
rubrique Enseignement → Licence

Orsay, mai 2006.

Le texte a subi depuis de nombreux ajouts et corrections.

Dernière mise à jour : 16 décembre 2010.

N.B. : les commentaires (sur d'inévitables coquilles, etc) sont naturellement les bienvenus.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Qu'est-ce que la mécanique quantique ?	1
1.2	Brèves considérations historiques	1
1.2.1	La mécanique newtonienne	2
1.2.2	L'électromagnétisme	2
1.2.3	La physique statistique et la thermodynamique	3
1.2.4	Les impasses de la théorie classique	4
1.2.5	La constante fondamentale manquante : la constante de Planck \hbar	9
1.2.6	La mécanique quantique en quelques dates	9
1.3	La structure des théories physiques	17
1.4	La mécanique quantique	18
1.4.1	Les concepts	18
1.4.2	Les postulats	19
1.5	Premières conséquences importantes	21
1.5.1	La dualité onde-corpuscule	21
1.5.2	Le principe de superposition	22
1.5.3	Particule libre dans une boîte : quantification	24
1.5.4	États liés – États de diffusion	25
	Conseils bibliographiques	26
	Annexe : Rappels de mécanique analytique	27
2	Équation de Schrödinger	29
2.1	Équation d'onde – premières applications	29
2.1.1	Construction de l'équation d'onde	29
2.1.2	Densité et courant de probabilité	30
2.1.3	$V(x, t) \rightarrow V(x)$: Équation de Schrödinger stationnaire	30
2.1.4	Stratégie générale pour résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire	31
2.1.5	Potentiels constants par morceaux	32
2.2	Fonction d'onde dans l'espace des impulsions	35
2.2.1	Normalisation des ondes planes	35
2.2.2	Fonction d'onde dans l'espace des impulsions	36
2.2.3	Analyse dimensionnelle de la fonction d'onde	36
2.2.4	Inégalité de Heisenberg	36
	Annexe : Transformation de Fourier	40
	Annexe : Distributions	42
	Distribution $\delta(x)$ de Dirac	42
	Valeur principale	44
	Exercices	46
	Problème : Courant permanent	49

3	Formalisme de Dirac – Postulats (1)	51
3.1	Introduction	51
3.2	Prélude : espace des fonctions d’onde	51
3.3	Formalisme de Dirac	53
3.3.1	Espace de Hilbert et vecteurs d’état	53
3.3.2	Opérateurs linéaires et observables	54
3.3.3	Produits tensoriels	59
	Annexe : Rappels d’algèbre linéaire	61
	Exercices	62
4	La mesure – Postulats (2)	63
4.1	Retour sur quelques expériences	63
4.2	Les postulats de mesure	65
4.3	Valeur moyenne d’une observable	66
4.4	Ensemble complet d’observables qui commutent (ECOC)	66
	Exercices	68
5	Évolution temporelle – Postulats (3)	69
5.1	Résolution de l’équation de Schrödinger stationnaire	69
5.2	Le problème libre	70
5.3	Système à deux niveaux	70
5.3.1	Le spectre de l’hamiltonien	71
5.3.2	Évolution temporelle	72
5.4	Théorème d’Ehrenfest	73
5.5	Équations du mouvement de Heisenberg	74
	Annexe : Matrice de diffusion (matrice S) d’une lame séparatrice	75
	Exercices	77
	Problème : Molécule d’ammoniac	79
6	Symétries et lois de conservation	83
6.1	Transformations de symétrie	83
6.2	Symétries en mécanique quantique	85
6.3	Groupes continus de transformations – Générateur infinitésimal	88
6.3.1	Translations d’espace	88
6.3.2	Translations temporelles	89
6.3.3	Rotations	89
6.3.4	Transformations de Galilée	89
6.3.5	Loi de conservation – Théorème de Noether	89
6.4	Le cristal unidimensionnel et le théorème de Bloch	90
	Exercices	93
	Problème : Groupe de Galilée	94
	Problème : Colorant	96
	Problème : Cristal unidimensionnel	99
7	Oscillateur harmonique	101
7.1	L’oscillateur harmonique classique	101
7.2	Le spectre de l’oscillateur harmonique	102
7.3	L’oscillateur harmonique bidimensionnel	107
	Exercices	110
	Problème : États cohérents	111

8	Moment cinétique – Spin	113
8.1	Moment cinétique	113
8.1.1	Relations de commutation - Générateur des rotations	113
8.1.2	Quelques considérations sur le groupe des rotations	115
8.1.3	Le moment cinétique en mécanique quantique	118
8.1.4	Moment orbital et harmoniques sphériques	123
8.1.5	Opérateurs scalaires, vectoriels	125
8.2	Le spin	127
8.2.1	Effet Zeeman	127
8.2.2	Spin 1/2	130
8.2.3	Le modèle non relativiste de l'électron : hamiltonien de Pauli	132
8.2.4	Précession de Larmor	134
8.2.5	Expérience de Stern et Gerlach	135
	Annexe : Rotation d'un neutron ($S = 1/2$) d'un angle $\theta = 2\pi$: expérience	138
	Exercices	142
	Problème : Rotation moléculaire	143
	Problème : Moment quadrupolaire électrique	146
	Problème : Résonance magnétique	147
9	Addition des moments cinétiques	149
9.1	Inégalité triangulaire	150
9.2	Construction des vecteurs $ j_1, j_2; j, m\rangle$	151
9.3	Composition de deux spins 1/2	152
10	Introduction à la théorie des collisions	155
10.1	Ce que le chapitre discute et ce dont il ne parle pas...	155
10.2	Théorie des collisions en une dimension	157
10.2.1	Un problème de diffusion sur une ligne semi-infinie – déphasage	157
10.2.2	Diffusion unidimensionnelle – matrice S	160
10.2.3	Conclusion	162
10.3	Formulation générale	163
10.4	Diffusion dans la situation bidimensionnelle	164
10.4.1	Section efficace	164
10.4.2	Diffusion par un potentiel radial – ondes partielles et déphasages	166
10.5	Diffusion dans la situation tridimensionnelle	168
	Annexe : Fonction de Green	170
	Annexe : Diffusion de Bragg	172
	Exercices	174
	Problème : Matrices de transfert – Formule de Breit Wigner	176
	Problème : Interaction ponctuelle en dimension $d = 3$	180
11	Postulat de symétrisation	183
11.1	Postulat de symétrisation	184
11.1.1	Opérateur d'échange	184
11.1.2	Boson/fermion	184
11.1.3	Particules élémentaires/particules composites	185
11.1.4	Postulat de symétrisation pour 2 particules identiques	186
11.2	Fonction d'onde de N particules identiques	186
11.3	Bases d'états individuels	186
11.3.1	Problème à N particules identiques	187

11.3.2	Fermions identiques : principe de Pauli	187
11.3.3	Corrélations induites par le postulat de symétrisation	187
11.3.4	Facteurs d'occupation	188
11.3.5	État fondamental de N particules	189
11.3.6	Symétriser séparément les parties orbitale et de spin	190
11.4	Expériences de collisions entre noyaux de carbone	191
	Annexe : Section efficace de collision pour deux particules identiques	195
	Exercices	196
	Problème : Diffusion de deux particules identiques par une lame semi-réfléchissante	197
12	Atome d'hydrogène	201
12.1	Atome d'hydrogène	201
12.1.1	Séparation des variables	201
12.1.2	Les échelles atomiques	202
12.1.3	Équation de Schrödinger dans un potentiel coulombien	203
12.2	Atomes et classification de Mendeleïev	207
	Exercices	212
	Problème : Oscillateur harmonique 3d et atome d'hydrogène	214
13	Perturbations stationnaires	217
13.1	Méthode des perturbations	218
13.1.1	Valeur propre de H_0 non dégénérée	218
13.1.2	Valeur propre de H_0 dégénérée	219
13.2	Structure fine de l'atome d'hydrogène	221
13.2.1	Termes de correction de masse et de Darwin	223
13.2.2	Couplage spin-orbite	223
13.2.3	Structure fine	224
13.3	Structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$	225
	Exercices	227
	Annexe : La méthode variationnelle	228
	Annexe : Méthode WKB et approximation semiclassique	229
14	Perturbations dépendant du temps	235
14.1	Introduction : Atome soumis à une onde lumineuse	235
14.2	Perturbations dépendant du temps	236
14.3	Règle d'or de Fermi	239
14.4	Émission spontanée	242
15	Champ magnétique	245
15.1	Introduction	245
15.2	Champ magnétique homogène	245
15.2.1	Pourquoi la dimension $d = 2$ est-elle importante ?	246
15.3	Problème de Landau dans la jauge asymétrique	247
15.4	Effet Aharonov-Bohm	248
	Problème : Problème de Landau dans la jauge symétrique	249
	Problème : Quantification de la conductance deHall	250
16	En guise de conclusion	253
16.1	Qu'avons-nous appris ?	253
16.2	Pour aller plus loin	255

A Annexe : Formulaire	257
A.1 Compléments mathématiques	257
A.1.1 Quelques intégrales	257
A.1.2 Distribution δ de Dirac	257
A.1.3 Fonction Γ , Digamma ψ et fonction β d'Euler	257
A.1.4 Polynômes orthogonaux	258
A.1.5 Fonctions cylindriques	260
A.2 Constantes fondamentales	262
B Problème : Résistance d'un fil quantique unidimensionnel	263
C Problème : Temps de Wigner, relation de Krein-Friedel et capacité quantique	265
D Problème : Opérateur d'évolution et propagateur de l'équation de Schrödinger libre	269
E Problème : Formule de trace	273
F Problème : Théorème de projection et facteurs de Landé atomiques	277
G Problème : Effet Zeeman sur la structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$	281
H Problème : Atome d'hydrogène en champ magnétique	283
I Problème : Atome d'hydrogène en champs croisés	287
J Problème : Influence de l'extension spatiale du noyau sur les niveaux des ions hydrogénoïdes	289
K Problème : Interaction coulombienne dans l'atome d'Hélium – Mécanisme d'échange	293
L Problème : Isolant de Mott et antiferromagnétisme – Mécanisme de super-échange	295
M Solutions des exercices et problèmes	299
Bibliographie	303
Index	308

Chapitre 1

Introduction

1.1 Qu'est-ce que la mécanique quantique ?

On pourrait la définir comme le cadre théorique permettant de décrire le comportement de la matière (et de la lumière) aux échelles atomiques et subatomiques. Cependant, à peine énoncée cette définition paraît éminemment restrictive : elle semble ignorer les phénomènes quantiques macroscopiques, comme la superfluidité ou la supraconductivité qui ont aussi contribué au succès de la théorie quantique dans la seconde moitié du XXI^{ème} siècle. La question de savoir *quand* le recours à la mécanique quantique est nécessaire est déjà une question difficile (condition sur les échelles caractéristiques, la température,...). Toutefois j'en resterai pour l'instant à cette définition qui permet de toucher du doigt assez aisément la nécessité d'un abandon des concepts de la physique dite classique (j'entends par là la mécanique newtonienne et l'électromagnétisme) lorsque l'on s'intéresse aux échelles atomiques et subatomiques. En effet, les notions qui font le socle de la physique classique ont été forgées à partir de notre expérience immédiate. Or si nous pouvons espérer deviner les lois fondamentales qui régissent le mouvement des corps matériels en analysant le mouvement d'une boule de billiard, ou celui des planètes à l'aide d'un télescope, il n'y a *a priori* pas de raison évidente pour que ces lois s'appliquent encore dans le monde atomique et subatomique¹. Il n'est donc pas surprenant que la description du comportement des atomes requiert d'autres concepts que ceux utilisés pour analyser la dynamique d'un corps macroscopique.

Je souhaiterais tout d'abord revenir sur quelques considérations historiques afin de dresser un rapide tableau de l'état de la physique à la fin du XIX^{ème} siècle, à la veille de plusieurs grands bouleversements. Je pense qu'elles nous aideront à mieux saisir les paragraphes suivants qui seront consacrés à une description succincte de la structure des théories physiques et de la mécanique quantique en particulier.

1.2 Brèves considérations historiques

Faisons un bref état des lieux en cette fin de XIX^{ème} siècle. Il va de soi qu'une présentation de quelques pages ne peut être que très schématique. Je m'attache ici à évoquer les grandes

¹Aujourd'hui les progrès de la physique quantique nous permettent de "voir" les atomes à l'aide des microscopes à force atomique ou à effet tunnel. C'était loin d'être le cas à la fin du XIX^{ème} siècle et les propriétés du monde atomique ne pouvaient qu'être déduites indirectement d'observations aux échelles macroscopiques. La réalité des atomes était contestée par quelques grands noms de la physique (par exemple Ernst Mach), tenants d'une approche "continue" opposée à la description "atomiste". On peut considérer que la question de l'existence des atomes fut tranchée définitivement par la validation expérimentale, en 1908, par Jean Perrin (1870-1942), de la description du mouvement brownien proposée par A. Einstein en 1905. Le mouvement erratique d'une petite particule déposée à la surface de l'eau révèle les chocs incessants avec les molécules du liquide.

théories cadres que sont : *la mécanique newtonienne, l'électromagnétisme et la thermodynamique/physique statistique* (je ne ferai qu'effleurer cette dernière).

1.2.1 La mécanique newtonienne

On peut faire remonter les premiers balbutiements de la mécanique newtonienne au début du XVII^{ème} siècle avec la formulation du principe d'inertie par Galileo Galilei (1564-1642). La formulation de la théorie dans sa forme achevée fut donnée par Isaac Newton (1642-1727) en 1666 ou 1667. Elle fut rendue possible par l'invention du calcul différentiel, attribuée à Gottfried Wilhelm Leibniz (1646-1716) et I. Newton.

La mécanique newtonienne, en s'appuyant sur les notions de la cinématique (position, vitesse, accélération,...) et celle de force, permet de prédire le mouvement des corps solides à l'aide d'un certain nombre de lois universelles :

- Le principe d'inertie (Galilée) : les lois de la mécanique sont les mêmes dans tous les référentiels inertiels.
- Le principe d'action-réaction.
- La relation fondamentale de la dynamique (RFD) reliant l'accélération \vec{a} , *i.e.* une quantité cinématique, d'une particule de masse m , à la force \vec{F} exercée sur celle-ci, *i.e.* une quantité dynamique² : $m\vec{a} = \vec{F}$.
- On doit ajouter à ces trois principes une quatrième loi fondant la théorie newtonienne de la gravitation³ : la force d'attraction, $\vec{F}_G = -\frac{GMm}{r^2}\vec{u}_r$, exercée par une masse M à l'origine, sur une masse en $\vec{r} = r\vec{u}_r$.

La théorie newtonienne a connu des succès éclatants, principalement pour la description du mouvement des corps célestes. On peut mentionner la découverte de Neptune par Urbain Le Verrier (1811-1877) en 1846, grâce à l'analyse des aberrations de la trajectoire d'Uranus, Le Verrier pût prédire la position de la "nouvelle" planète. Sa prédiction, qu'on peut considérer comme l'apogée de la mécanique newtonienne, communiquée le 31 août 1846 devant l'académie des sciences de Paris, fut confirmée le 23 septembre par l'observation par Johann Galle.

1.2.2 L'électromagnétisme

Parallèlement à la théorie du mouvement des corps matériels, les phénomènes de natures électrique et magnétique étaient décrits par un certain nombre de lois finalement unifiées dans ce qui est aujourd'hui appelé l'électromagnétisme.

La théorie des phénomènes électriques s'est développée principalement dans la seconde moitié du XVIII^{ème} siècle. On peut citer les noms de Charles Augustin Coulomb (1736-1806), d'Alexandro Volta (1745-1827) et de Denis Poisson (1781-1842).

Les phénomènes magnétiques étaient décrits depuis longtemps (les aimants furent découverts par les grecs dès l'antiquité) mais ce n'est qu'en 1820 qu'eût lieu la prise de conscience d'une relation entre les phénomènes magnétiques et électriques, avec l'expérience⁴ de Hans Christian (Ersted) (1777-1851). Si ce dernier est l'initiateur de l'électromagnétisme, le rôle de fondateur

²Nous sommes tellement habitués à la RFD que nous en oublions à quel point celle-ci ne va pas de soi ! C'est si vrai que des propositions antérieures reliaient la force à la vitesse, ce qui est contredit par une analyse expérimentale précise.

³Il faut noter l'existence d'une controverse entre Newton et Robert Hooke (1635-1703) quant à la paternité de la loi en $1/r^2$.

⁴L'histoire raconte qu'Ersted s'aperçut pendant un cours qu'il donnait que l'aiguille d'une boussole était influencée par le courant électrique traversant un fil disposé dans son voisinage immédiat.

semble plutôt revenir à André Marie Ampère (1775-1836) pour ses nombreuses et décisives contributions (dont l'une n'est rien de moins que l'invention de la notion de courant électrique). On attache également à l'électromagnétisme, les noms de Jean-Baptiste Biot (1774-1862) et surtout de Michael Faraday⁵ (1791-1867).

La construction du bel édifice fut parachevée par James Clerk Maxwell (1831-1879) qui unifia l'ensemble des phénomènes dans les fameuses quatre équations qui portent aujourd'hui son nom, présentées devant la Royal Society en 1864. Il est aujourd'hui considéré comme un des précurseurs de la vision moderne de la physique, pour avoir donné une place centrale à la notion de symétrie dans une théorie physique. C'est en effet des considérations purement esthétiques (on dirait aujourd'hui "de symétrie") qui le conduisirent à ajouter un dernier terme décisif dans une des équations. Ces quatre équations⁶ aux dérivées partielles décrivent la dynamique des champs électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$:

$$\operatorname{div}\vec{B} = 0 \qquad \operatorname{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \qquad (1.1)$$

$$\operatorname{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \qquad \operatorname{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{j} + \epsilon_0\mu_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \qquad (1.2)$$

Il convient de remarquer que les quatre équations n'ont pas un statut équivalent. Le premier couple d'équations, eqs. (1.1), impose des contraintes sur les champs⁷, tandis que le second couple montre comment des sources (densité de charge ρ et densité de courant \vec{j}) les génèrent.

Mentionnons également le rôle déterminant de Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894) qui mit en évidence expérimentalement l'existence des ondes électromagnétiques, prédites par les équations de Maxwell, et prouva la nature électromagnétique des ondes lumineuses⁸.

1.2.3 La physique statistique et la thermodynamique

La dernière des théories cadres est la physique statistique élaborée par Ludwig Boltzmann (1844-1906). Basé sur l'idée d'ergodicité⁹, le postulat fondamental de la mécanique statistique permet d'étudier les systèmes à très grand nombre de degrés de liberté (par exemple les gaz) en introduisant les notions d'entropie statistique, de température, de pression... Contrairement à la mécanique newtonienne et à l'électrodynamique elle ne vise pas à décrire la dynamique des objets *élémentaires*, mais cherche au contraire à dégager des lois *fondamentales* des systèmes à très grands nombres de degrés de liberté.

La relation entre la physique statistique et les autres théories cadres est subtile puisque le choix de la dynamique microscopique (classique ou quantique) est indépendant de l'idée maîtresse de dégager des lois statistiques.

⁵Faraday était un autodidacte : apprenti relieur à 14 ans, c'est la lecture d'un article sur l'électricité dans l'Encyclopaedia Britannica qui aurait suscité sa vocation. Sa contribution décisive est probablement la découverte de l'induction ($\operatorname{rot}\vec{E} = -\partial_t\vec{B}$ dans sa version locale). Pour le physicien théoricien d'aujourd'hui, l'invention décisive de Faraday est la notion de *champ*.

⁶C'est à Oliver Heaviside (1850-1925) qu'on doit cette forme élégante des équations de Maxwell. Ce dernier les avaient présentées sous la forme de 20 équations. Notons l'existence d'une notation "covariante" encore plus compacte : $\partial_\mu\tilde{F}^{\mu\nu} = 0$ et $\partial_\mu F^{\mu\nu} = j^\nu$, où $F^{\mu\nu}$ est le tenseur électromagnétique, $\tilde{F}^{\mu\nu}$ son dual et j^μ le quadrivecteur densité de courant. Cette formulation a l'avantage de rendre explicite l'invariance de Lorentz.

⁷Ces deux équations montrent que les champs dérivent des potentiels scalaire et vecteur : $\vec{E} = -\operatorname{grad}V - \partial_t\vec{A}$ et $\vec{B} = \operatorname{rot}\vec{A}$.

⁸Du côté pratique, Hertz semble le véritable inventeur de la radio puisqu'il réussit à diffuser et recevoir des signaux électromagnétiques, avant Guglielmo Marconi (1874-1937).

⁹à l'échelle microscopique, la dynamique d'un système à grand nombre de degrés de liberté ($\mathcal{N}_A \sim 10^{23}$) est si complexe (chaotique) qu'elle le conduit à visiter uniformément son espace des phases accessible (tous les états d'énergie donnée pour un système isolé).

1.2.4 Les impasses de la théorie classique

Si on résume la situation il y a donc d'une part une théorie de la dynamique de la matière (la mécanique newtonienne); on pourrait parler de physique *corpusculaire*. D'autre part l'électromagnétisme est clairement de nature *ondulatoire* puisqu'elle décrit la dynamique des champs électrique et magnétique, ébranlements d'un milieu pas très bien défini pensait-on en cette fin de XIXième siècle (le mystérieux éther?). Comme Hertz l'a démontré expérimentalement, elle décrit les phénomènes lumineux : c'est une théorie du rayonnement. L'interaction entre matière et rayonnement est assurée d'une part par l'introduction de la force de Lorentz $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ dans la relation fondamentale de la dynamique, et d'autre part par les termes de sources donnant naissance aux champs, densité de charge ρ et densité de courant \vec{j} , dans les équations de Maxwell. En dépit des succès remarquables de ces deux théories, le bel édifice était remis en question à la fin du XIXième siècle par un certain nombre de problèmes, loin d'être secondaires comme nous allons le voir, qui ne trouvaient pas de solution dans ce cadre. ¹⁰

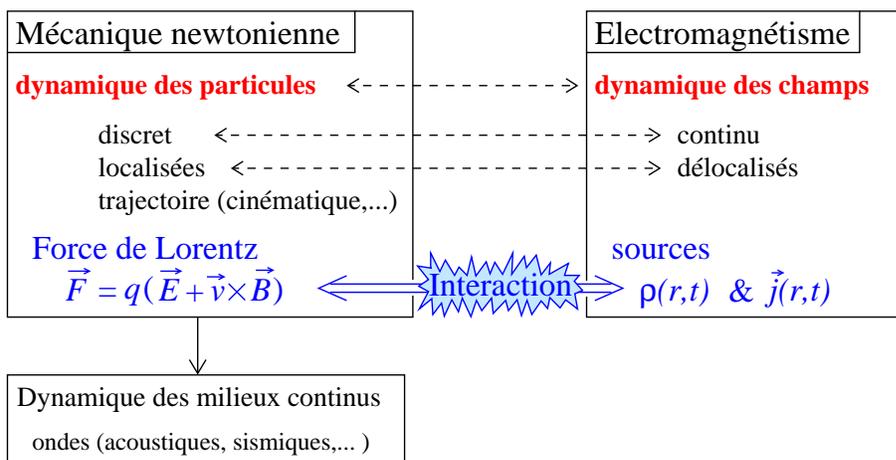


FIGURE 1.1 – La dichotomie (classique) corpuscule-onde.

Ces problèmes profonds de la physique classique portent sur les mécanismes d'*interaction matière-rayonnement*. La discussion de ces questions est inextricablement liée à l'exploration de la structure de la matière aux échelles atomique et subatomique.

La recherche des constituants élémentaires

Les atomes.— Bien que l'hypothèse atomique¹¹ soit très ancienne (elle remonte aux grecs), ce n'est qu'au tout début du XXIème siècle que l'existence des atomes fut mise en évidence de

¹⁰ Mentionnons une première difficulté : équations de Newton et équations de Maxwell ne sont pas invariantes sous le même groupe de translations d'espace-temps : le groupe de Galilée laisse les premières invariantes tandis que le groupe de symétrie des secondes est le groupe de Lorentz. Autrement dit les deux théories ne sont pas affectées de la même manière par les transformations spatio-temporelles, ce qui contredit l'idée fondamentale de l'invariance des lois de la physique lors des changements de référentiels inertiels.

L'incompatibilité entre groupe de symétrie des équations de Newton et de Maxwell fut résolue par l'élaboration, en 1905, d'une nouvelle mécanique (non quantique) permettant de décrire les corps aux très grandes vitesses (comparables à la vitesse de la lumière) : la théorie de la relativité restreinte d'Einstein qui remet en cause les conceptions sur la structure de notre espace-temps.

Le cœur de la théorie de la relativité restreinte, le *principe de relativité*, i.e. l'universalité des lois de la physique (mécanique et électromagnétisme) dans tous les référentiels inertiels, apparaît comme une réponse aux expériences d'Albert Michelson et Edward Morley (entre 1881 et 1885) montrant le caractère absolu de la vitesse de la lumière.

¹¹L'hypothèse atomique avance une limite à la description *continue* des milieux matériels aux échelles macroscopiques : la nature *discrète* des constituants élémentaires se manifeste aux échelles microscopiques.

manière indubitable par Jean Perrin¹² (1908), par son analyse du mouvement brownien¹³ et sa mesure du nombre d'Avogadro ($\mathcal{N}_A \simeq 6.023 \cdot 10^{23}$ atomes par mole).

Les électrons.— La recherche de l'élémentarité étant une course sans fin, l'existence des atomes établie, vint immédiatement la question de leur constitution. Les expériences d'ionisation des gaz raréfiés jouèrent un rôle important jusqu'à la démonstration de l'existence de l'électron par Joseph John Thomson (1856-1940) en 1897, par déviation de rayons cathodiques (faisceau d'électrons) d'une lampe à vide par un champ magnétique¹⁴. La mesure de la charge quantifiée de l'électron

$$q_e = -1.602\,176\,487 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (1.3)$$

sera réalisée en 1910 par Robert Andrews Millikan (1868-1953)¹⁵.

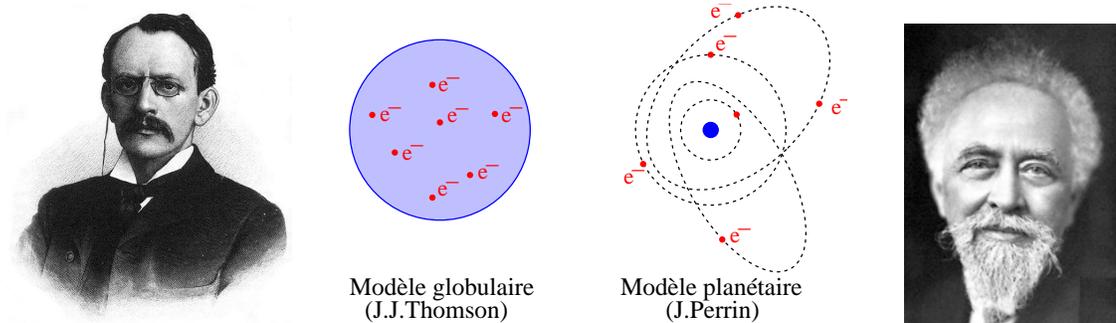


FIGURE 1.2 – Deux modèles d'atomes.

La structure de l'atome.— Deux modèles d'atomes sont alors sur le marché : d'une part un modèle *globulaire*, proposé par Thomson (1903), d'électrons se mouvant sur un fond continu chargé positivement (assurant la neutralité électrique de l'atome). D'autre part un modèle *planétaire*, dû à Perrin (1901)¹⁶, d'électrons attirés par un noyau chargé positivement via l'interaction coulombienne.

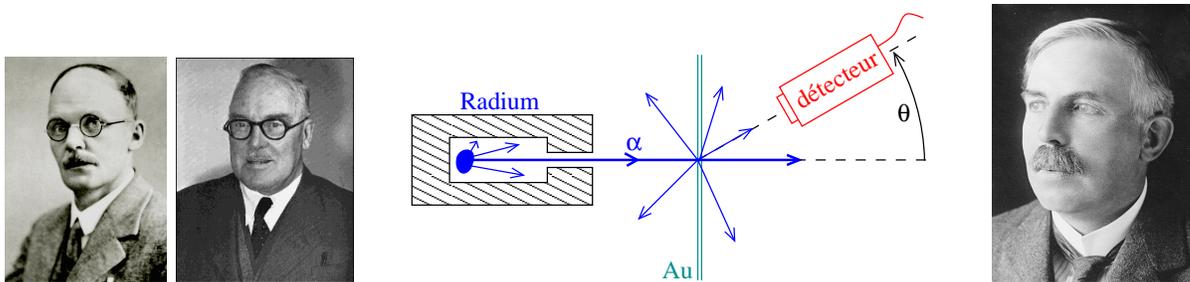


FIGURE 1.3 – Expérience de Geiger & Marsden analysée par Rutherford : bombardement d'une feuille d'or (d'épaisseur $\sim 100 \mu\text{m}$) par un faisceau de particules α .

¹²Ce qui lui vaut le prix Nobel de physique de 1926 : “for his work on the discontinuous structure of matter, and especially for his discovery of sedimentation equilibrium”.

¹³Le mouvement erratique d'un grain de pollen à la surface de l'eau trouve son origine dans les chocs incessants avec les molécules d'eau. Les *fluctuations* révèlent la nature *discrète* de la matière.

¹⁴Prix Nobel de physique ne 1906 “in recognition of the great merits of his theoretical and experimental investigations on the conduction of electricity by gases”.

¹⁵prix Nobel de physique de 1923 “for his work on the elementary charge of electricity and on the photoelectric effect.”

¹⁶cf. le chapitre 1 de l'ouvrage [4].

La question sera tranchée en 1909 par les expériences de Hans Geiger (1882-1945) & Ernest Marsden (1889-1970), puis leur interprétation par Ernest Rutherford (1871-1937)¹⁷ en 1911. Un faisceau de particules α (des noyaux d'Hélium) est envoyé sur une mince ($\sim 100\ \mu\text{m}$) feuille d'or. Si la plupart des particules α ne sont pas déviées, certaines sont diffusées dans des directions arbitraires ($\theta \in [0, \pi]$). L'observation de *rétrodiffusion* avait particulièrement frappé Rutherford car elle invalide immédiatement le modèle de J.J.Thomson : la rétrodiffusion des particules α fortement énergétiques ($\sim 4\ \text{MeV}$) ne peut s'expliquer que parce qu'elles rencontrent une concentration extrêmement forte de charges, le noyau atomique. Rutherford va plus loin et compare la distribution spatiale des particules α mesurée expérimentalement et vérifie qu'elle est reproduite par la *section efficace* (dite de Rutherford) décrivant la diffusion coulombienne (classique) de deux charges électriques ponctuelles (ici la particule α et le noyau d'or).

Les ions et les isotopes.— Francis William Aston (1877-1945)¹⁸ met au point en 1919 la technique de *spectroscopie de masse* consistant à dévier un faisceau d'atomes ionisés (appelés des ions) par un champ magnétique et à les trier en fonction de leur masse (d'où le nom de la technique). Il montre que d'une part que les masses des noyaux sont *quantifiées*¹⁹ en multiples entiers de la masse du proton (le noyau de l'atome d'hydrogène). D'autre part la masse du noyau d'un même élément chimique peut fluctuer de quelques unités. C'est l'existence de différents *isotopes* qui est derrière cette observation²⁰.

La radioactivité.— Un dernier élément important dans la poursuite de l'élémentarité a été la découverte du phénomène de *radioactivité* par Henri Becquerel (1852-1908)²¹ en 1896. Trois types de radioactivité furent découverts : l'émission α (un noyau d'Hélium), l'émission β (un électron) et l'émission γ (un photon). Notons que l'origine du phénomène de radioactivité est une *transition* entre deux états du noyau atomiques (ou deux noyaux de natures différentes).

Impasse n°1 : L'instabilité classique des atomes

Le problème qui paraît le plus grave est relatif à la question de la stabilité de la matière. L'expérience de Marsden & Geiger fournit donc l'image claire de la structure de l'atome d'électrons tournant autour d'un noyau chargé positivement. Or l'électron accéléré dans le champ électrique du noyau doit émettre du rayonnement électromagnétique. Il doit donc voir son énergie (mécanique) diminuer par émission d'énergie lumineuse. Le rayon de l'orbite de l'électron diminue et l'atome s'effondre sur lui-même. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, on trouve une durée de vie de $10^{-11}\ \text{s}$! *La physique classique prédit donc que les atomes ont une durée de vie finie*, extrêmement courte, ce qui est (heureusement pour nous) contredit par l'expérience.

¹⁷prix Nobel de Chimie en 1908, “for his investigations into the disintegration of the elements, and the chemistry of radioactive substances”.

¹⁸prix Nobel de Chimie en 1922, “for his discovery, by means of his mass spectrograph, of isotopes, in a large number of non-radioactive elements, and for his enunciation of the whole-number rule”.

¹⁹La quantification de la masse des noyaux n'est qu'approximative puisque, d'une part neutron et proton ont des masses différentes, et d'autre part l'énergie de liaison des nucléons corrige la masse.

²⁰Le nombre de neutrons dans le noyau varie d'un isotope à l'autre, par exemple dans le carbone 12 (6 protons et 6 neutrons) et le carbone 14 (6 protons et 8 neutrons). Les propriétés chimiques des isotopes sont identiques, puisqu'elles dépendent de la structure électronique, i.e. du nombre de protons, seule la masse varie (pas les propriétés chimiques).

Pour éviter tout anachronisme, notons que le neutron ne sera découvert qu'en 1932 par James Chadwick (1891-1974), prix Nobel de physique en 1935. Il vérifia ainsi l'intuition de Rutherford qui avait conjecturé l'existence du neutron dès 1920.

²¹prix Nobel de physique en 1903 “in recognition of the extraordinary services he has rendered by his discovery of spontaneous radioactivity”, avec Pierre et Marie Curie.

Impasse n°2 : Absorption et émission de lumière

L'absorption et l'émission de lumière par la matière révèlent un caractère discontinu qui ne s'explique pas dans le cadre classique.

Spectroscopie atomique.— Les expériences d'absorption où d'émission de la lumière par un gaz atomique montre que la lumière n'est absorbée/émise qu'à certaines fréquences *discrètes*²². Cet ensemble de fréquences constitue le *spectre* de l'atome et joue le rôle de sa "carte d'identité".

Cette observation sera à l'origine du modèle de l'atome de Bohr²³ : essentiellement le modèle d'atome planétaire auquel on ajoute une règle de quantification.

Effet photoélectrique.— Découvert par Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894) en 1887, l'effet photoélectrique est l'émission d'électrons par un métal soumis à un rayonnement ultraviolet.

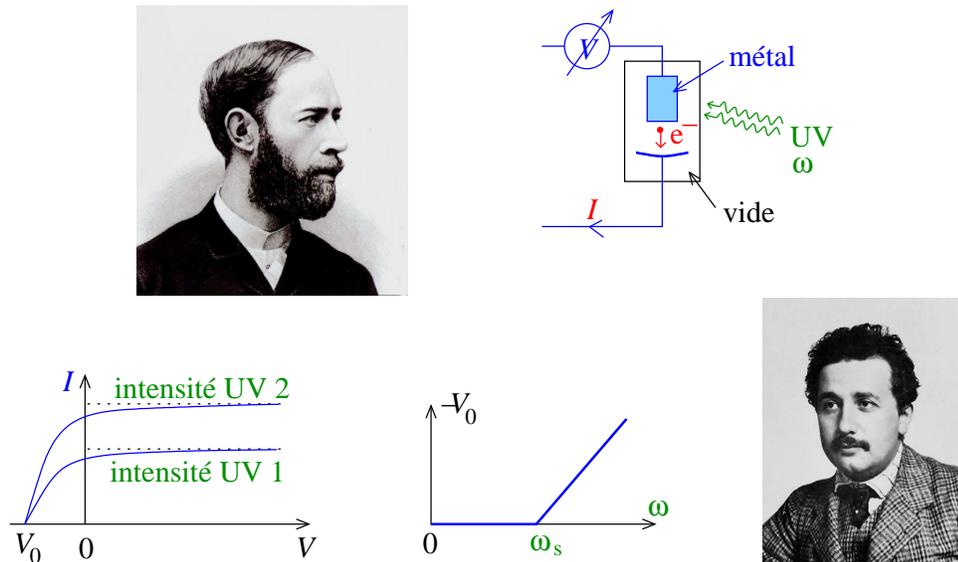


FIGURE 1.4 – Effet photoélectrique : émission d'électrons par un métal soumis à un rayonnement ultraviolet monochromatique de pulsation ω .

Décrivons l'expérience : un morceau de métal est placé dans le vide et éclairé par un rayonnement ultraviolet monochromatique de pulsation ω . Une différence de potentiel V est appliquée entre le métal et une cathode. Le courant I d'électrons arrachés de l'anode est mesuré en fonction de la tension V (figure 1.4, en bas à gauche). Lorsque la tension est inférieure à la *contre-tension* V_0 les électrons sont repoussés par la cathode et le courant électrique ne passe pas. V_0 fournit donc une mesure de l'énergie cinétique maximale des électrons arrachés : $E_c^{e^-} \sim -V_0$.

En augmentant l'intensité lumineuse du rayonnement monochromatique on augmente l'énergie déposée dans le métal. On pourrait penser qu'on augmente ainsi l'énergie cinétique des électrons arrachés, cependant il n'en est rien comme le montre la figure, puisque *la contre-tension V_0 est indépendante de l'intensité lumineuse*. Seul le flux d'électrons arrachés varie.

La contre-tension est tracée en fonction de la fréquence du rayonnement (figure 1.4, en bas à droite). On observe l'existence d'une *fréquence de seuil ω_s en deçà de laquelle la lumière n'est*

²²Il est intéressant de noter que dès 1905, Henri Poincaré (1854-1912) suggérait l'analogie entre l'existence des raies spectrales atomiques et les harmoniques de certaines équations différentielles apparaissant dans d'autres domaines de la physique (acoustique, théorie de l'élasticité, électromagnétisme) [12].

²³prix Nobel de physique 1922 "for his services in the investigation of the structure of atoms and of the radiation emanating from them".

pas absorbée. Au delà de cette fréquence la relation entre contre-tension (i.e. énergie cinétique des électrons) et fréquence est linéaire

$$E_c^{e^-} = \hbar \times (\omega - \omega_s) \quad (1.4)$$

où \hbar est une **constante universelle** (alors que ω_s dépend du métal, \hbar en est indépendante). L'existence du seuil, incompréhensible classiquement, suggère à Einstein²⁴ en 1905 que **l'énergie du rayonnement monochromatique ne peut être absorbée que par quanta** $E_{\text{quantum}} = \hbar \times \omega$. L'équation (1.4) s'interprète comme un bilan d'énergie : l'énergie déposée par le rayonnement monochromatique (un multiple *entier* de “paquets” $E_{\text{quantum}} = \hbar \times \omega$) se distribue pour partie en énergie cinétique de l'électron, et pour partie en énergie potentielle nécessaire pour l'arracher au métal, au minimum $\hbar \times \omega_s$, expliquant le seuil.

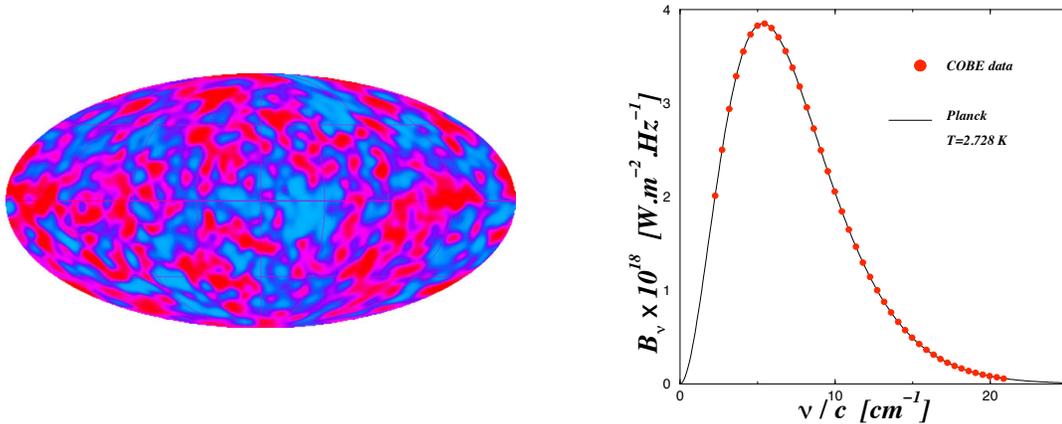


FIGURE 1.5 – *Fond cosmologique après soustraction du moment dipolaire (dû au mouvement du système solaire relativement à la matière distante dans l'univers) et la contribution de notre galaxie (voie lactée). (tiré de http://aether.lbl.gov/www/projects/cobe/COBE_Home/DMR_Images.html). À droite : Densité spectrale – Comparaison avec la loi de Planck.*

Impasse n°3 : Le rayonnement du corps noir

L'étude de la thermodynamique du rayonnement²⁵ montre que, classiquement, la densité d'énergie se comporte comme $u_{\text{RJ}}(\omega, T) \propto T\omega^2$ (loi de Rayleigh-Jeans), où T est la température, ce qui conduit à une densité infinie après intégration sur les fréquences (Ehrenfest évoque une “catastrophe ultraviolette” pour désigner cette divergence $\int_0^\infty d\omega u_{\text{RJ}}(\omega, T) = \infty$).

Expérimentalement il était connu que la densité par mode décroît exponentiellement :

$$u_{\text{Wien}}(\omega, T) \propto \omega^3 e^{-\hbar\omega/k_B T} \quad (1.5)$$

(loi de Wien) où \hbar est la constante *universelle* introduite plus haut (bien que les deux expériences soient indépendantes). k_B est une autre constante universelle appelée la constante de Boltzmann

²⁴Prix Nobel de physique de 1921 “for his services to theoretical physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect.”.

²⁵On parle de “corps noir” pour désigner du rayonnement électromagnétique en équilibre thermodynamique. C'est une situation courante, par exemple dans une étoile où les photons émis lors de la nucléosynthèse diffusent du cœur de l'étoile vers les couches externes. Les multiples processus d'émission/absorption conduisent à l'existence d'un équilibre entre matière et lumière. La distribution des fréquences du rayonnement est alors uniquement fonction de la température (notons que la température correspondant au rayonnement émis par l'étoile est celle des couches externes (qq milliers de K), et non du cœur beaucoup plus chaud, qq millions de K).

(cf. cours de physique statistique); elle permet d'établir la conversion entre température et énergie.

En 1900, introduisant pour la première fois (mais d'une manière apparemment obscure) l'idée que l'énergie lumineuse est quantifiée, Max Planck²⁶ propose la loi qui porte son nom²⁷ et qui interpole correctement entre les lois de Rayleigh-Jeans et de Wien, $u_{\text{Planck}}(\omega, T) \propto \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$, et décrit de façon satisfaisante les données expérimentales.

1.2.5 La constante fondamentale manquante : la constante de Planck \hbar

Faisons une petite pause dans nos considérations historiques pour faire une petite remarque *d'analyse dimensionnelle*. Les deux expressions (1.4) et (1.5) mettent en jeu une constante fondamentale \hbar . Nous avons remarqué que cette constante est *universelle* dans le sens où elle ne dépend pas de la nature du métal dans l'effet photoélectrique, ni de la nature du corps noir dans l'analyse de son rayonnement. Mettons fin à ce suspens insoutenable : la constante notée ci-dessus \hbar , permettant donc de **convertir une pulsation en énergie**, est *la constante de Planck* notée \hbar . Commençons par un soupçon d'analyse dimensionnelle :

$$[\hbar] = [\text{Energie}] \times [\text{Temps}] \quad (1.6)$$

$$= [\text{Longueur}] \times [\text{Impulsion}] \quad (1.7)$$

$$= [\text{Moment cinétique}] \quad (1.8)$$

La dimension de la constante de Planck est donc celle d'un moment cinétique. C'est aussi la dimension d'une autre grandeur physique importante introduite dans le formalisme lagrangien : l'*action*. La constante de Planck est parfois dénommée le *quantum d'action* (cf. l'annexe du présent chapitre pour un bref rappel des notions de mécanique analytique).

La valeur numérique de la constante de Planck peut être extraite des résultats expérimentaux mentionnés. La valeur aujourd'hui admise est :²⁸

$$\boxed{\hbar = 1.054\,571\,68(18) \times 10^{-34} \text{ J s}} \quad (1.9)$$

▣ **Exercice 1.1 (*)** : (a) Calculer l'action pour une particule libre de masse $m = 2 \text{ kg}$ se déplaçant à vitesse $v = 1 \text{ m/s}$ pendant $t = 1 \text{ s}$.

(b) Montrer que l'action de la terre pendant une révolution autour du soleil, l'orbite étant supposée circulaire, est $S_{\oplus} = \pi M_{\oplus} \sqrt{GM_{\odot} R}$ (on pourra commencer par retrouver la troisième loi de Kepler reliant la distance terre-soleil R à la période de révolution T pour une orbite circulaire : $(\frac{2\pi}{T})^2 R^3 = GM_{\odot}$). Calculer²⁹ S_{\oplus} en unité de \hbar .

(c) Calculer l'action d'un électron décrivant une orbite circulaire autour d'un proton (un atome d'hydrogène) pendant une période. On rappelle que le potentiel coulombien est $V(r) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{e^2}{r}$. On considèrera une orbite circulaire de rayon $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.53 \text{ \AA}$.

1.2.6 La mécanique quantique en quelques dates

La naissance de la théorie quantique puis de la mécanique quantique est attachée à de nombreux noms prestigieux : Max Planck (1858-1947), Arnold Sommerfeld (1868-1951), Albert Einstein

²⁶Prix Nobel de physique 1918 "in recognition of the services he rendered to the advancement of physics by his discovery of energy quanta".

²⁷Rappelons précisément la loi de Planck : la densité de modes du champ e-m est $\rho(\omega) = \omega^2/(c\pi)^3$. Soit $u(\omega, T)d\omega$ la contribution à la densité d'énergie moyenne (au sens de la physique statistique) des fréquences de l'intervalle $[\omega, \omega + d\omega]$. Elle est donnée par $u(\omega, T)d\omega = (\# \text{ de modes}) \times (\text{énergie}) \times (\text{proba d'occupation du mode})$, i.e. $u(\omega, T) = \frac{\hbar}{(c\pi)^3} \omega^3 \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$.

²⁸Les valeurs sont tirées du site du National Institute of Standards and Technology <http://www.nist.gov/>.

²⁹On donne $G \simeq 6.67 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}$, $M_{\odot} \simeq 2 \cdot 10^{30} \text{ kg}$, $M_{\oplus} \simeq 6 \cdot 10^{24} \text{ kg}$ et $R = 1 \text{ u.a.} \simeq 150 \cdot 10^6 \text{ km}$.

(1879-1955), Paul Ehrenfest (1880-1933), Max Born (1882-1970), Niels Bohr (1887-1962), Erwin Schrödinger (1887-1961), Louis de Broglie (1892-1987), Satyendranath Bose (1894-1974), Wolfgang Pauli (1900-1958), Werner Heisenberg (1901-1976), Enrico Fermi (1901-1954), Pascual Jordan (1902-1980), Paul A. M. Dirac (1902-1984), Eugène Wigner (1902-1995), John von Neumann (1903-1957)... et aussi le grand mathématicien David Hilbert (1862-1943).



FIGURE 1.6 – *Les pères fondateurs.*

On peut mentionner un certain nombre d'étapes importantes dans la construction de la théorie quantique :

I. Fondation

- 1897 : L'électron.– J. J. Thomson découvre l'électron.
- 1900 : La loi de Planck du corps noir.– M. Planck élabore une théorie du rayonnement du corps noir et propose ce qu'on appellera plus tard la "loi de Planck" (*cf.* note de bas de page n^o 27 page 9).
- 1905 : Effet photoélectrique et quantification de l'énergie du rayonnement e-m.– A. Einstein propose une théorie expliquant l'effet photoélectrique (*cf.* un § précédent). Il formule l'hypothèse de la quantification de l'énergie de la lumière : les quanta d'énergie sont interprétés comme des particules lumineuses, les photons.
- 1907 : A. Einstein développe sa théorie de la chaleur spécifique des solides.
- 1909 : Geiger & Marsden sondent expérimentalement la structure d'atomes d'or par bombardement de particules α (noyaux d'Helium).
- 1911 : Modèle d'atome de Rutherford.– Ernest Rutherford analyse le problème de diffusion coulombienne, explique le résultat de l'expérience de Geiger & Marsden et propose le

modèle d'atome planétaire³⁰.

- 1913 : Atome de Bohr.– N. Bohr fonde un premier modèle atomique. Sans abandonner les concepts classiques il introduit l'idée d'états stationnaires “quantifiés” : dans le modèle planétaire de l'atome d'hydrogène, seules certaines trajectoires quantifiées sont réalisables physiquement³¹. La théorie explique tout naturellement les raies spectrales des atomes, qui correspondent aux transitions entre trajectoires quantifiées.
- 1916 : Robert Andrews Millikan³² (1868-1953) publie ses travaux expérimentaux sur l'effet photoélectrique. C'est une vérification de la théorie proposée par Einstein en 1905 mais aussi une mesure de la constante de Planck.
- N. Bohr formule son principe de correspondance (assurant la transition quantique \rightarrow classique).
- Règle de quantification de Bohr-Sommerfeld.– Arnold Sommerfeld (1916) et M. W. Wilson (1915) généralisent la condition de quantification des trajectoires circulaires de Bohr. On parle de “règle de quantification de Bohr-Sommerfeld”. L'approche est suffisamment puissante pour permettre à Sommerfeld d'expliquer dans la foulée la structure fine de l'hydrogène (un effet relativiste qui se manifeste par le dédoublement des raies spectrales de l'atome, à de très petites échelles de fréquences, *cf.* section 13.2 du chapitre 13).
- 1922 : Diffusion Compton.– Arthur Holly Compton (1892-1962) réalise des expériences de diffusion de la lumière par des électrons (l'effet Compton). Alors qu'Einstein avait introduit la notion de quantum d'énergie, interprété comme un “grain” de lumière i.e. un photon, l'expérience suggère qu'on peut attribuer une impulsion³³ au photon.
- Otto Stern³⁴ et Walter Gerlach réalisent leur célèbre expérience montrant le dédoublement d'un jet d'atomes d'argent lors de son passage dans une région où règne un gradient de champ magnétique (*cf.* chapitre 8).
- 1924 : Nature ondulatoire des électrons.– L. de Broglie³⁵ propose la relation entre l'impulsion des particules et leur vecteur d'onde. Il étend ainsi aux particules de matière la dualité onde-corpuscule introduite par Einstein par son hypothèse des quanta de lumière³⁶.
- 1925 : Mécanique des matrices.– Au sein du groupe de Göttingen (Born, Heisenberg, Jordan, Pauli) W. Heisenberg³⁷ élabore la mécanique des matrices (l'essence de la future mécanique quantique).
- Le spin de l'électron.– George E. Uhlenbeck (1900-1988) et Samuel A. Goudsmit (1902-1978), élèves de Paul Ehrenfest à Leyden, proposent d'attribuer à l'électron un moment magnétique intrinsèque (le spin), dont la théorie est bâtie par Pauli. Cette théorie permet d'analyser l'expérience de Stern et Gerlach (1922).

³⁰dont la paternité revient plutôt à Jean Perrin en 1901, comme on l'a vu.

³¹Celles dont l'action est un multiple entier de $h = 2\pi\hbar$; *cf.* paragraphe page 231.

³²R. A. Millikan est aussi celui qui démontra expérimentalement la quantification de la charge électrique et donna une première valeur de la charge de l'électron en 1910.

³³Notons toutefois que l'attribution d'une impulsion au champ électromagnétique n'est pas nouvelle : pensons au vecteur de Poynting.

³⁴prix Nobel de physique 1943 “*for his contribution to the development of the molecular ray method and his discovery of the magnetic moment of the proton*”.

³⁵prix Nobel de physique 1929 “*for his discovery of the wave nature of electrons*”.

³⁶Cela serait travestir sa pensée de ne pas mentionner que de Broglie avait un point de vue sur la dualité onde-corpuscule qui diffère de celui exposé ici, comme il l'explique dans son livre [12].

³⁷prix Nobel de physique de 1932 “*for the creation of quantum mechanics, the application of which has, inter alia, led to the discovery of the allotropic forms of hydrogen*”.

- Le principe de Pauli.– W. Pauli³⁸ formule son “principe d’exclusion” : deux fermions ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique. C’est le principe d’exclusion de Pauli qui est à la base de la diversité des atomes et de leurs propriétés chimiques.
- La condensation de Bose-Einstein.– Satyendranath Bose analyse la statistique quantique des photons. Il envoie son travail à A. Einstein qui recommande son article et généralise l’idée pour l’appliquer à certains atomes. Il remarque la possibilité de la “condensation” d’un gaz de bosons : l’occupation de l’état quantique de plus basse énergie par toutes les particules, un phénomène quantique macroscopique qui se manifeste à très basse température. L’idée ne sera prise au sérieux que quelques années plus tard par Fritz London (1931) pour analyser le phénomène de superfluidité de l’Hélium³⁹.
- 1926 : L’équation de Schrödinger.– E. Schrödinger⁴⁰ publie sa célèbre équation⁴¹. Cette équation d’onde décrit le comportement d’une particule non relativiste soumise à un potentiel. Dans un premier temps il refuse l’interprétation probabiliste proposée par M. Born.
- 1927 : Synthèse.– L’argument des complémentarités de Bohr assure la cohérence de l’édifice. L’interprétation de Copenhague s’impose alors (la présentation moderne de la mécanique quantique).
- La nature ondulatoire de la matière est vérifiée par les expériences de diffusion d’électrons par un cristal⁴² par C. J. Davisson⁴³ et L. H. Germer (Compton avait montré qu’on peut attribuer une impulsion au photon ; Davisson & Germer montrent qu’on peut associer une longueur d’onde à l’électron).⁴⁴
- P. A. M. Dirac quantifie le champ électromagnétique.
- 1928 : Équation de Dirac.– P. A. M. Dirac propose une théorie quantique relativiste de l’électron. Pour cela il construit une équation d’onde pour des *fermions* qui reproduit le spectre d’énergie relativiste ($E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$ pour la particule libre). L’existence d’états d’énergie négative dans sa théorie conduit Dirac à postuler l’existence d’antiparticules (le positron pour l’électron)⁴⁵.

II. Développements

- 1928 : Théorème de Bloch.– (cf. § 6.4 page 90) Felix Bloch développe une théorie quantique du transport électronique dans un cristal parfait (un potentiel périodique).

³⁸prix Nobel de physique 1945 “for the discovery of the Exclusion principle, also called the Pauli principle”.

³⁹La superfluidité de l’Hélium met en jeu un liquide de bosons fortement corrélés. La condensation de Bose-Einstein ne sera observée dans des gaz atomiques dilués que dans les années 90, grâce aux progrès réalisés dans les techniques de refroidissement atomiques. On pourra aller voir la page <http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/>.

⁴⁰prix Nobel de physique 1933 avec Paul Dirac “for the discovery of new productive forms of atomic theory”.

⁴¹D’après Etienne Klein (France Culture, 21 octobre 2009), la genèse de la fameuse équation serait liée à une expérience sexuelle : Schrödinger aurait rapporté son équation d’un week end torride passé avec sa maîtresse.

⁴²L’histoire de ces expériences est tout à fait remarquable puisqu’elles résultent d’un “accident de laboratoire” (on pourra se référer à la description détaillée, p. 210 de l’ouvrage [31]).

⁴³prix Nobel de physique en 1937 avec G. P. Thomson “for their experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals”.

⁴⁴Cette expérience fondamentale résulte d’un accident de laboratoire ! Une bombonne de gaz avait explosé à côté de l’échantillon, clivant la surface du Nickel (i.e. réalisant une surface régulière à l’échelle atomique) rendant possible l’observation de la diffraction de Bragg. Un exemple à méditer à l’heure du pilotage d’une recherche de plus en plus “finalisée” par des financements de projets de court et moyen terme...

⁴⁵Génial retournement consistant à transformer une difficulté mathématique (l’occupation de l’infinité d’états d’énergies négatives) en invention du concept d’antiparticule !

- George Antonovich Gamow (1904-1968), Gurney & Condon expliquent la radioactivité α comme un processus tunnel pour une particule α traversant une barrière de potentiel la liant au noyau.
- Effet Raman⁴⁶ rapporté pour la première fois.
- 1930 : Le positron est mis en évidence expérimentalement par C. D. Anderson⁴⁷ en 1932 puis par P. M. S. Blackett⁴⁸ et G. P. S. Occhialini en 1933.
- Le phénomène de résonance magnétique découvert par Isidor Isaac Rabi (1898-1988)⁴⁹.
- 1933 : Ernst August Friedrich Ruska (1906-1988) réalise le premier microscope électronique en transmission (utilisant des électrons au lieu de photons). Cette invention lui vaudra le demi prix Nobel de physique en 1986 (*cf.* note de bas de page n^o74).
- 1934 : Une première théorie de la radioactivité β (i.e. de l'interaction faible) est proposée par Enrico Fermi (1901-1954)⁵⁰.
- 1935 : Le paradoxe EPR (A. Einstein – B. Podolsky – N. Rosen) et la question de la non séparabilité⁵¹.
- Observation du phénomène de superfluidité par Piotr Leonidovich Kapitza (1894-1984).
- 1941 : Théorie de la superfluidité par Lev Davidovich Landau (1908-1968)⁵².
- 1945 : Résonance magnétique nucléaire par Felix Bloch & Edwards Mills Purcell⁵³.
- 1946 : Théorie des semiconducteurs. Invention du transistor par John Bardeen, Walter Houser Brattain & William Bradford Shockley⁵⁴.

⁴⁶qui donnera naissance à une technique puissante de spectroscopie. Chandrasekhara Venkata Raman recevra le prix Nobel de physique en 1930 “*for his work on the scattering of light and for the discovery of the effect named after him*”.

⁴⁷1/2 prix Nobel 1936 “*for his discovery of the positron*”.

⁴⁸prix Nobel 1948 “*for his development of the Wilson cloud chamber method, and his discovery therewith in the fields of nuclear physics and cosmic radiation*”.

⁴⁹prix Nobel de physique 1944 “*for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei*”.

⁵⁰prix Nobel de physique 1938 “*for his demonstrations of the existence of new radioactive elements produced by neutron irradiation, and for his related discovery of nuclear reactions brought about by slow neutrons*”.

⁵¹**Théories à variables cachées.**— Einstein ne se satisfaisait pas de l'interprétation probabiliste. Il propose l'idée que la théorie quantique ne donne qu'une vision partielle. On n'aurait pas accès expérimentalement à toute l'information de la “bonne” théorie qui contiendrait des “variables cachées”.

Non séparabilité et paradoxe EPR.— Le paradoxe EPR pointe une difficulté conceptuelle liée au processus de mesure et à la projection du paquet d'onde. Afin de toucher du doigt cette difficulté, considérons deux photons émis par une source telle que leurs spins soient polarisés dans des directions opposées. Les photons s'éloignent l'un de l'autre. En effectuant la mesure de la polarisation d'un photon, on projette le paquet d'onde sur un état de polarisation aléatoire, ce qui fixe en même temps la polarisation de l'autre photon.

Le paradoxe est le suivant : on pourrait penser qu'une information doit être transmise d'un photon à l'autre entre le moment où la polarisation de l'un a été observée afin que l'autre polarisation soit fixée. Il y aurait alors un délai correspondant au temps mis par l'information pour passer d'un photon à l'autre. À l'inverse la mécanique quantique avance que la projection du paquet d'onde est un processus *non local* affectant *instantanément* la fonction d'onde des deux photons partout dans l'espace.

Violation des inégalités de Bell.— L'idée d'Einstein sera invalidée plus tard avec la découverte des inégalités de Bell (satisfaites par les théories à variables cachées locales) et l'observation de leur violation dans les années 80. L'expérience tranche donc en faveur de la mécanique quantique.

⁵²prix Nobel de physique 1962 “*for his pioneering theories for condensed matter, especially liquid helium*”.

⁵³lauréats du prix Nobel de physique 1952 “*for their development of new methods for nuclear magnetic precision measurements and discoveries in connection therewith*”.

⁵⁴prix Nobel de physique 1956 “*for their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect*”.

- 1947 : Mesure du déplacement de Lamb par Willis Eugene Lamb (1913-2008)⁵⁵. Il s'agit d'un décalage en énergie dans les spectres atomiques non prédit par la théorie quantique relativiste de Dirac. L'effet ne sera compris que dans le cadre de l'électrodynamique quantique (théorie quantique des champs appliquée au rayonnement électromagnétique).
- 1948 : Mesure du moment magnétique anormal de l'électron (autre écart à la théorie de Dirac) par Polykarp Kusch (1911-1993)⁵⁶.
- 1949 : Électrodynamique quantique développée par Richard P. Feynman, Julian Schwinger & Shin-Ichiro Tomonaga⁵⁷. Fournit des prédictions quantitatives pour le déplacement de Lamb et le moment magnétique anormal dont l'origine est dans le couplage aux fluctuations quantique du champ électromagnétique (existant dans le vide).
- 1950 : Mise au point de la technique du pompage optique par Alfred Kastler (1902-1984)⁵⁸ & Jean Brossel (1918-2003). Cette technique permettra de réaliser des gaz atomiques très froids.
- 1956 : Violation de la parité suggérée par Tsung-Dao Lee & Chen Ning Yang⁵⁹.
- 1957 : Observation de la violation de la parité (*cf.* chapitre 6, page 86).
- Théorie de la supraconductivité par John Bardeen, Leon Neil Cooper & John Robert Schrieffer⁶⁰.
- 1958 : Début de la théorie de la localisation.— Alors que les états stationnaires (d'énergie bien déterminée) dans un cristal sont délocalisés dans tout l'espace (théorème de Bloch), comme des ondes planes, Philip W. Anderson⁶¹ montre que la présence de désordre statique (impuretés ou défauts structurels) est susceptible de localiser l'onde électronique (et donc d'empêcher la conduction électrique).
- 1959 : Effet Aharonov-Bohm.— Yakir Aharonov (1932-) & David Bohm (1917-1992) soulignent que la dynamique d'une particule chargée est affectée par le potentiel vecteur et non le champ magnétique. Ils analysent une situation où l'électron explore une région où $\vec{B} = 0$ mais $\vec{A} \neq 0$ (classiquement il ne subirait aucune force) : la diffusion par un solénoïde impénétrable produit une figure d'interférences déplacée en variant le flux magnétique.
- Années 60 : Théorie GSW de l'interaction électro-faible.— l'interaction électromagnétique et l'interaction faible (responsable de la radioactivité β) sont unifiées dans la théorie électrofaible, par Sheldon L. Glashow, Abdus Salam & Steven Weinberg⁶². L'idée de brisure spontanée de symétrie est au cœur du modèle et propose une origine pour la masse des particules (mécanisme de Higgs-Anderson).

⁵⁵prix Nobel de physique 1955 “for his discoveries concerning the fine structure of the hydrogen spectrum” avec P. Kusch.

⁵⁶prix Nobel de physique 1955 “for his precision determination of the magnetic moment of the electron” avec W. E. Lamb.

⁵⁷prix Nobel de physique 1965 “for their fundamental work in quantum electrodynamics, with deep-ploughing consequences for the physics of elementary particles.”.

⁵⁸prix Nobel de physique 1966 “for the discovery and developments of optical methods for studying Hertzian resonances in atoms”.

⁵⁹prix Nobel de physique 1957 “for their penetrating investigation of the so-called parity laws which has led to important discoveries regarding the elementary particles”.

⁶⁰prix Nobel de physique 1972 “for their jointly developed theory of superconductivity, usually called the BCS-theory”.

⁶¹prix Nobel de physique 1977 avec Nevill F. Mott & John Hasbrouck van Vleck “for their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and disordered systems”.

⁶²prix Nobel de physique 1979 “for their contributions to the theory of the unified weak and electromagnetic interaction between elementary particles, including, inter alia, the prediction of the weak neutral current”.

- Réseau d'Abrikosov.– Alexei A. Abrikosov⁶³ découvre l'existence d'une nouvelle phase dans certains supraconducteurs (dits de type II) : organisation d'un réseau hexagonal de vortex magnétiques.
- 1962 : Invention du laser par Charles Hard Townes⁶⁴.
- 1965 : Violation de la symétrie de renversement du temps observée par Val Logsdon Fitch & James Watson Cronin⁶⁵.
- 1965 : John Stewart Bell (1928-1990) découvre les inégalités portant aujourd'hui son nom.
- 1979 : Théorie d'échelle de la localisation d'Anderson.– E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello & T. V. Ramakrishnan (dits "la bande des quatre", que le sinophile ne devra pas confondre avec la sinistre bande éponyme) montrent l'importance de la dimension du système en développant une "théorie d'échelle" pour la localisation d'Anderson. Ils prédisent l'existence d'une *transition de localisation* en dimension 3 mais la localisation complète du système en dimensions⁶⁶ 1 et 2 (pour un potentiel désordonné scalaire, en l'absence de champ magnétique). Ce travail relance l'intérêt de la communauté pour le phénomène de localisation d'Anderson et l'étude de la transition d'Anderson.
- Années 80 : Observation de la violation des inégalités de Bell à l'institut d'optique d'Orsay par l'équipe d'Alain Aspect (*cf.* note de bas de page n^o51 page 13).
- 1980 : Effet Hall quantique entier.– Klaus von Klitzing⁶⁷ observe la quantification de la conductivité Hall d'un gaz d'électrons bidimensionnel⁶⁸ : $\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}$ avec $n \in \mathbb{N}$. Cette quantification est si précise qu'elle est maintenant utilisée pour définir l'étalon de résistance.
- 1982 : Observation de l'effet Aharonov-Bohm.– Une équipe japonaise⁶⁹ observe l'effet Aharonov Bohm dans une expérience de diffusion d'électrons par un petit aimant toroïdal (pour éviter les champs de fuite hors du solénoïde).
- 1983 : Effet Hall quantique fractionnaire.– Daniel C. Tsui et Horst L. Störmer⁷⁰ observent la quantification de la conductivité de Hall d'un gaz d'électrons bidimensionnel pour une valeur fractionnaire $\sigma_{xy} = \frac{p}{q} \frac{e^2}{h}$ avec $p, q \in \mathbb{N}$ (dans l'article de 1983 la fraction $p/q = 1/3$ est observée). Cette observation sera expliquée par Robert B. Laughlin qui propose une théorie de l'effet Hall quantique fractionnaire conduisant à l'idée que les excitations du

⁶³prix Nobel de physique 2003 avec Vitaly L. Ginzburg et Anthony J. Leggett "for pioneering contributions to the theory of superconductors and superfluids".

⁶⁴prix Nobel de physique 1964 avec Nicolay Gennadiyevich Basov & Aleksandr Mikhailovich Prokhorov "for fundamental work in the field of quantum electronics, which has led to the construction of oscillators and amplifiers based on the maser-laser principle".

⁶⁵prix Nobel de physique 1980 "for the discovery of violations of fundamental symmetry principles in the decay of the neutral K-mesons".

⁶⁶la localisation unidimensionnelle avait été conjecturée par Mott en 1961 puis démontrée mathématiquement à la fin des années 70 ; le cas $d > 1$ est nettement plus ardu à traiter

⁶⁷prix Nobel de physique 1985 "for the discovery of the quantized Hall effect".

⁶⁸La technique d'épitaxie (MBE : molecular beam epitaxy) permet de déposer des atomes couche atomique par couche atomique. On fabrique ainsi une interface extrêmement régulière entre deux semiconducteurs (GaAs et GaAl_xAs_{1-x}). Un puits de potentiel se forme à l'interface qui piège les électrons. À basse température le degré de liberté perpendiculaire à l'interface est gelé ; on a ainsi obtenu un gaz d'électrons se déplaçant dans un plan (un métal bidimensionnel).

⁶⁹Akira Tonomura *al.*, "Observation of Aharonov-Bohm effect by electron holography, Phys. Rev. Lett. **48**(21), p. 1443 (1982)."

⁷⁰prix Nobel de physique 1998 avec Robert B. Laughlin "for their discovery of a new form of quantum fluid with fractionally charged excitations".

système ont des charges fractionnaires. L'effet est remarquable : des électrons fortement corrélés (en interaction coulombienne⁷¹) soumis à un très fort champ magnétique (qq T) à très basse température (qq 10mK) se comportent comme un système de particules de charges fractionnaires⁷².

- 1984 : Observation des bosons W et Z médiateurs de l'interaction électrofaible par Carlo Rubia et Simon van der Meer⁷³ (test de la théorie GSW des interactions électro-faibles).
- 1985 : Invention du microscope à effet tunnel par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer⁷⁴.
- Découverte des supraconducteurs à haute T_c par J. Georg Bednorz et K. Alexander Müller⁷⁵.
- Observation de l'effet Aharonov-Bohm dans un anneau métallique.– Sean Washburn & Richard A. Webb observent l'effet Aharonov-Bohm dans un anneau métallique (d'or) de dimension microscopique (un phénomène d'interférences quantiques mettant en jeu les électrons d'un métal).
- 1995 : Observation d'un condensat de Bose-Einstein dans un gaz d'atomes alcalins très froid (qq μK)⁷⁶.

On peut véritablement parler de “révolution quantique” puisque les fondateurs de la mécanique quantique ont été progressivement amenés à remplacer le cadre conceptuel, abandonner les notions servant de socle à la mécanique classique comme ce bref historique le montre. C'est une des difficultés principales de l'enseignement de la mécanique quantique : il faut laisser de côté un certain nombre de notions devenues intuitives à l'usage.

⁷¹contrairement au cas d'un métal, l'interaction est peu écrantée dans le fluide de Hall incompressible.

⁷²La charge fractionnaire des porteurs de charge a été observée : $q^* = q_e/3$ en 1997 (L. Saminadayar *et al*, Phys. Rev. Lett. **79**, p. 2526) et $q^* = q_e/5$ en 1999 (M. Reznikov *et al*, Nature **399**, p. 238)

⁷³prix Nobel de physique 1984 “*for their decisive contributions to the large project, which led to the discovery of the field particles W and Z, communicators of weak interaction*”.

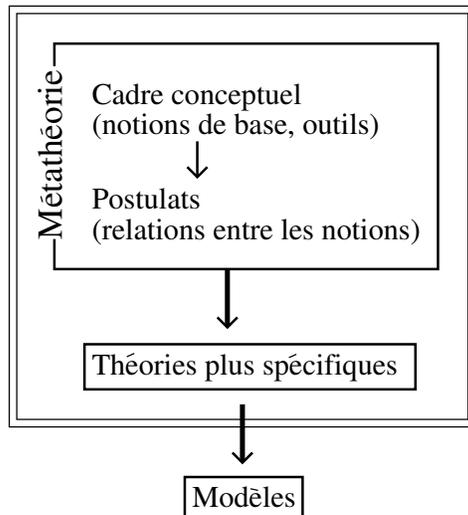
⁷⁴lauréats du prix Nobel de physique 1986 : “*for their design of the scanning tunneling microscope*” avec Ernst Ruska “*for his fundamental work in electron optics, and for the design of the first electron microscope*”.

⁷⁵prix Nobel de physique 1987 “*for their important break-through in the discovery of superconductivity in ceramic materials*”.

⁷⁶qui vaudra le prix Nobel de physique à Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle & Carl E. Wieman en 2001 “*for the achievements of Bose-Einstein condensation in dilute gases of alkali atoms, and for early fundamental studies of the properties of the condensates*”.

1.3 La structure des théories physiques

De quelle remise à plat des concepts parle-t-on ? Pour cela il est bon de revenir sur la structure des grandes théories physiques. Je parle des théories cadres évoquées plus haut ; on pourrait les appeler les “métathéories”, dans lesquelles s’imbriquent des théories plus spécifiques, au sein desquelles on construit des modèles⁷⁷.



Exemple : Mécanique newtonienne

- ★ Calcul différentiel
- ★ Cinématique (position \vec{r} , vitesse \vec{v} , accélération \vec{a}, \dots), impulsion \vec{p} , forces,...
- ★ État d’une masse ponctuelle décrit par (\vec{r}, \vec{p})
- ★ Principe d’inertie,
- ★ Action-réaction,
- ★ RFD
- Ex. : Théorie de la gravitation newtonienne.
- ★ Le modèle planétaire
- ★ une masse au bout d’un ressort
- ★ etc.

Toute théorie est donc basée sur un certain nombre de postulats (axiomes) qui doivent obéir à quelques règles transcendantes, telles que la conservation de l’énergie-impulsion d’un système isolé. D’autres choix axiomatiques conduiraient à des conclusions différentes. C’est donc la confrontation à l’expérience qui permet de valider la pertinence du choix des axiomes. *La justesse d’une théorie est donc moins dans sa construction que dans la validité de son application.* Par exemple, reconsidérons la proposition aristotélicienne de décrire la dynamique des corps en mouvement en postulant la proportionnalité entre *vitesse* et force : $\lambda \vec{v} = \vec{F}$. On sait que cette relation est démentie par l’expérience de la chute des corps (elle a aussi la désagréable propriété de ne pas respecter le principe de relativité). Cela ne la rend pas pour autant absurde et il est possible de trouver des situations décrites par cette relation : le cas d’une particule en milieu fortement visqueux.

Notons enfin que le statut d’une théorie peut varier comme le montre l’exemple de la théorie de la gravitation. Alors que dans le cadre newtonien la théorie de la gravitation apparaît comme une théorie spécifique décrivant l’action entre masses, dont nous n’avons pas vraiment besoin pour décrire le mouvement d’une particule chargée soumise à un champ électrique, la théorie de la relativité générale einsteinienne intègre la gravitation au cadre général.

Les différentes formulations des théories physiques

Il est intéressant de noter qu’une même théorie peut apparaître sous plusieurs formes, basées sur des concepts et des postulats différents. Les variantes de la théorie sont toutefois strictement équivalentes. Un exemple est fourni par la mécanique classique, qui peut être formulée dans le cadre newtonien basé sur les postulats rappelés ci-dessus. Elle peut également être formulée dans le cadre lagrangien ou encore hamiltonien ; le postulat permettant de déduire les équations du mouvement est alors le principe de moindre action de Pierre Louis Moreau de Maupertuis (1698-1759). L’existence de plusieurs formulations équivalentes et complémentaires est une des

⁷⁷Pour reprendre la terminologie de [30], on peut définir un modèle comme la mise en équations d’une théorie.

richesse de la physique théorique. Elles fournissent différents angles pour attaquer les problèmes. Nous évoquerons les différentes formulations de la mécanique quantique.

Les limites des théories - Le rôle des constantes fondamentales

Comme nous l'avons déjà illustré, le cadre délimite une zone hors de laquelle cela n'a pas de sens d'appliquer la théorie. Par exemple, personne ne remet en cause les succès de la théorie newtonienne qui est une excellente approximation, dans le domaine classique, de théories plus générales. Elle nous apparaît aujourd'hui cernée de plusieurs côtés. En allant vers les hautes énergies il convient de la remplacer par la théorie de la relativité restreinte einsteinienne. Du côté des champs de gravitation intenses, on doit lui substituer la théorie de la relativité générale (gravitation einsteinienne, 1916). Enfin, du côté des échelles microscopiques elle cède bien sûr la place à la mécanique quantique.

Dans la tentative de définition d'un domaine d'application des théories, les constantes fondamentales jouent un rôle très important. Rappelons que les constantes fondamentales associées aux quatre théories fondamentales sont : la vitesse de la lumière $c = 299\,792\,458\text{ ms}^{-1}$ (relativité restreinte et électromagnétisme), la constante de gravitation universelle $G = 6.6742(10) \times 10^{-11}\text{ m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-2}$, la constante de Boltzmann $k_B = 1.380\,6505(24) \times 10^{-23}\text{ JK}^{-1}$ (quantum d'entropie) pour la physique statistique et enfin la constante de Planck (quantum d'action) $\hbar = 1.054\,571\,68(18) \times 10^{-34}\text{ Js}$ pour la mécanique quantique.

Les constantes fondamentales permettent de définir des échelles de longueur, d'énergie,... qui définissent les frontières entre les théories. Par exemple, la vitesse de la lumière c permet de discriminer le domaine non relativiste (faible énergie cinétique $E_c \ll mc^2$) et le domaine ultrarelativiste ($E_c \gg mc^2$). La définition du domaine quantique n'est malheureusement pas aussi simple (nous y reviendrons à la fin du cours). On peut toutefois considérer qu'un critère serait de comparer l'action caractéristique du problème à \hbar :

$$\text{Action} \gg \hbar : \text{classique} \quad (1.10)$$

$$\text{Action} \sim \hbar : \text{quantique} \quad (1.11)$$

L'auteur de ces lignes espère que le lecteur aura fait l'exercice 1.1.

1.4 La mécanique quantique

1.4.1 Les concepts

Dans la mécanique newtonienne, l'état d'une particule ponctuelle est défini à un instant t par la donnée de sa position $\vec{r}(t)$ et de son impulsion $\vec{p}(t)$, ce qui détermine son évolution ultérieure, *i.e.* sa trajectoire. En revanche, la notion de trajectoire disparaît dans le cadre quantique et les notions de position et d'impulsion, qui ne peuvent plus être déterminées simultanément, prennent un statut assez différent comme nous le verrons. Comment décrire alors l'état une particule quantique (un quanton, pour employer une terminologie chère aux auteurs de [31]) telle qu'un électron ?

- L'état d'un quanton est décrit par une **fonction d'onde** $\psi(\vec{r}, t)$ (chapitre 2), une fonction complexe, ou de manière plus abstraite, un vecteur d'état⁷⁸, noté $|\psi\rangle$, d'un espace de

⁷⁸Nous verrons que la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ n'est qu'une représentation particulière d'un vecteur de l'espace de Hilbert \mathcal{H} , noté avec l'étrange notation de Dirac $|\psi\rangle$. Autrement dit : la fonction d'onde $\psi(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \psi \rangle$ correspond à la composante du vecteur $|\psi\rangle$ dans une base particulière, celle des vecteurs $\{|\vec{r}\rangle\}$: la décomposition du vecteur sur la base s'écrit naturellement $|\psi\rangle = \sum_{\vec{r}} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle$ (puisque \vec{r} est un indice continu, il serait plus correct de remplacer la somme par une intégrale dans cette décomposition).

Hilbert \mathcal{H} . Ce dernier est un espace vectoriel, en général de dimension infinie, construit sur le corps des complexes \mathbb{C} . L'espace vectoriel est muni du produit hermitien (produit scalaire), noté $\langle \varphi | \psi \rangle$, qui satisfait la propriété : $\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*$. Il s'exprime en terme des fonctions d'onde comme :

$$\langle \varphi | \psi \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int d\vec{r} \varphi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) \quad (1.12)$$

- **Interprétation probabiliste.**— La fonction d'onde représente une *amplitude de densité de probabilité*⁷⁹. $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r}$ mesure la probabilité de trouver le quanton à l'instant t dans le volume $d\vec{r}$ autour de \vec{r} . Une conséquence immédiate est la contrainte de **normalisation**

$$\int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (1.13)$$

qui exprime que “la probabilité d'être quelque part vaut 1”.

- Les quantités physiques, les **observables**, sont représentées par des opérateurs linéaires⁸⁰ (chapitre 3) agissant dans l'espace des états \mathcal{H} (i.e. sur les fonctions d'onde). Par exemple, l'opérateur de position agit comme la multiplication de la fonction d'onde par \vec{r} , tandis que l'opérateur d'impulsion comme l'action du gradient sur la fonction d'onde⁸¹ : $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$.

1.4.2 Les postulats

Le premier des postulats donne une prescription sur les fonctions d'onde d'un système de N *particules identiques*.

- **Le postulat de symétrisation.**— Des *particules identiques* étant *indiscernables*, la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ doit être symétrisée (chapitre 11). Si les particules sont des *bosons* (photons, mésons,...) la fonction d'onde doit être *symétrique* sous l'échange de deux particules :

$$\psi_{\text{bosons}}(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = + \psi_{\text{bosons}}(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (1.14)$$

Si les particules sont des *fermions* (électrons, protons, neutrons,...), la fonction d'onde est *antisymétrique* :

$$\psi_{\text{fermions}}(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = - \psi_{\text{fermions}}(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (1.15)$$

Nous verrons que la nature bosonique ou fermionique est déterminée par le moment cinétique intrinsèque de la particule (son spin).

⁷⁹L'idée que la fonction d'onde donne une information *probabiliste* n'a pas été acceptée facilement, par certains des pères fondateurs eux-mêmes. Remarquons que les expériences de radioactivité démontrent le caractère stochastique de l'observation d'un système quantique : l'émission des particules (détectées par exemple à l'aide d'un compteur Geiger) se produit à des instants aléatoires.

⁸⁰Cette règle paraît à première vue abstraite et encore plus *ad hoc* que les précédentes. Cependant on peut essayer d'en donner une justification heuristique en se souvenant que les expériences mettent en évidence une quantification des grandeurs physiques (par exemple l'existence des raies spectrales d'absorption/émission d'un gaz atomique s'interprète comme une quantification de l'énergie, ou l'expérience de Stern et Gerlach démontre la quantification du moment cinétique intrinsèque des atomes d'argent). Or un opérateur linéaire (une matrice) est précisément caractérisé par un ensemble discret de valeurs (les valeurs propres de la matrice).

⁸¹Une justification sera donnée au début du chapitre 3.

Les deux autres postulats expriment qu'il y a deux types d'évolution :

- Une évolution non déterministe, le **processus de mesure** (chapitre 3, § 4). Lorsqu'un quanton (microscopique) est sondé par un appareil de mesure (macroscopique) on conçoit que l'état du quanton n'en ressort pas indemne ! Le postulat s'énonce comme suit : considérons un quanton dans un état $|\psi\rangle$. Une mesure d'une observable \mathcal{A} , représentée par un opérateur A dont les valeurs propres et les vecteurs propres sont $\{a_n, |\varphi_n\rangle\}$, le résultat de la mesure est aléatoire et ne peut être qu'une des valeurs propres. La mesure donne la valeur propre a_n avec probabilité $\text{Proba}[\mathcal{A} \rightsquigarrow a_n] = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2$. Après la mesure l'état du système est $|\psi_{\text{final}}\rangle = |\varphi_n\rangle$. Pour évoquer la modification brutale et aléatoire de la fonction d'onde, on parle de **réduction du paquet d'onde**.
- Une évolution déterministe (d'un objet de nature probabiliste) : **l'évolution temporelle** (chapitre 5). L'évolution temporelle de la fonction d'onde est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)} \quad (1.16)$$

où $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est l'opérateur de Laplace. L'équation de Schrödinger joue en mécanique quantique le rôle de la relation fondamentale de la dynamique en mécanique newtonienne.

“Concepts” et “postulats” constituent ce qu'on appelle communément “les postulats de la mécanique quantique”. Les postulats n'ont été énoncés ici que dans le but de donner une vision d'ensemble de la structure de la théorie. Nous y reviendrons en détail aux chapitres 3, 5 et 11, et tâcherons de les introduire plus en douceur en donnant des motivations physiques.

▣ **Exercice 1.2** : Calculer la constante de normalisation \mathcal{N} de la fonction d'onde $\psi_n(x) = \mathcal{N} \sin(\frac{n\pi x}{a})$ définie sur $[0, a]$.

▣ **Exercice 1.3** : On définit le commutateur de deux opérateurs comme $[A, B] \stackrel{\text{def}}{=} AB - BA$. L'opérateur position agit sur les fonctions d'onde comme la multiplication par x et l'opérateur position comme la dérivation $p_x \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx}$. Calculer le commutateur $[x, p_x]$.

Les différentes formulations de la mécanique quantique

Différentes formulations de la mécanique quantique sont aujourd'hui à la disposition du mécanicien quantique :

- La version “standard” que nous exposons ici. On s'intéresse aux états quantiques, on étudie le spectre des opérateurs (en particulier celui représentant l'énergie, qui joue un rôle particulier dans l'évolution). Quantification de la formulation hamiltonienne de la mécanique analytique.
- La formulation *d'intégrale de chemin*, développée par R. Feynman [17]. Basée sur la formulation lagrangienne de la mécanique classique. Elle s'attache plutôt à l'analyse des amplitudes de probabilité de transition.
- Enfin, la *théorie quantique des champs* (ou plutôt le mal-nommé formalisme de “seconde quantification”) permet de considérer les problèmes dans lesquels le nombre de particules n'est pas conservé, ou lorsqu'elles se transforment. Crucial pour la physique des particules.

C'est la version de la métathéorie sur laquelle se développe le *modèle standard* des interactions fondamentales entre particules. Elle est également employée dans de nombreux autres domaines de la physique comme la matière condensée.

Théorie quantique du rayonnement

Nous avons vu que la motivation qui a conduit à la fondation de la mécanique quantique était de construire une théorie de l'interaction entre matière et rayonnement. Le lecteur a peut-être noté que la première théorie de Bohr est surtout une théorie de la matière (l'atome) : la dynamique du champ électromagnétique n'y est pas analysée. C'est l'existence des états stationnaires de l'atome qui impose aux processus d'absorption/émission de la lumière de ne se produire que par quanta. De même pour l'équation de Schrödinger : l'équation d'évolution telle que nous l'écrivons, équation (5.1), ne spécifie rien sur la nature du système, *i.e.* l'hamiltonien H , cependant, telle qu'elle fut écrite en 1926, l'équation (1.16), l'équation de Schrödinger décrit une particule *non relativiste*. Le développement d'une théorie du rayonnement requiert une théorie relativiste, ce qui présente des difficultés qui prendront quelque temps à être parfaitement maîtrisées, dans le cadre de la théorie quantique des champs. Les bases de cette dernière sont jetées par Dirac, Heisenberg, Pauli et Wigner dès 1928, mais la théorie parfaitement satisfaisante de l'interaction matière-rayonnement, l'électrodynamique quantique, ne sera vraiment développée⁸² qu'entre 1945 et 1950 notamment par Feynman, Schwinger et Tomonaga (*cf.* section 1.2.6 page 9).

1.5 Premières conséquences importantes

Il ne s'agit pas d'énumérer dans ce paragraphe toutes les conséquences des règles apparemment simples que nous venons d'énoncer, ce qui suffirait à nous occuper pendant tout un cycle universitaire, mais plutôt de mentionner quelques points particuliers.

1.5.1 La dualité onde-corpuscule

La mécanique quantique ne permet pas seulement de développer une "mécanique" des particules de matière (électron, proton, neutron,... ce qu'on appellerait aujourd'hui la matière leptonique et hadronique) mais également une théorie de la lumière. Elle abandonne complètement la dichotomie matière=corpuscule/rayonnement=onde : les deux notions corpusculaire et ondulatoire se fondent dans la dualité⁸³ éponyme décrivant *aussi bien* matière que lumière.

Comment cette dualité se manifeste-t-elle? Rappelons que deux notions à la base des théories ondulatoires sont celles de fréquence et de longueur d'onde. Une onde plane monochromatique $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}$ est caractérisée par sa pulsation ω et un vecteur d'onde \vec{k} . Or la formulation schrödingerienne montre que la mécanique quantique est une physique ondulatoire... mais pas seulement. Une particule libre est caractérisée par son énergie E et son impulsion \vec{p} . La correspondance entre les concepts corpusculaires et ondulatoires est assurée par les deux **importantes relations** suivantes :

- La relation de Planck-Einstein

$$E = \hbar\omega \tag{1.17}$$

(l'effet photoélectrique, spectres atomiques,...).

⁸²Deux grands succès de cette théorie sont le calcul du déplacement de Lamb et le calcul du moment magnétique anormal de l'électron. La prédiction de ce dernier est comparée à une (sinon la) des mesures les plus précises de toute la physique (une mesure en accord avec la théorie jusqu'à la douzième décimale).

⁸³Plutôt qu'une dualité onde-corpuscule, N. Bohr évoque la *complémentarité* des descriptions corpusculaire et ondulatoire.

- La relation de Broglie

$$\boxed{\vec{p} = \hbar \vec{k}} \quad (1.18)$$

(effet Compton⁸⁴, diffraction d'électrons⁸⁵,...)

Une **onde plane** quantique $\psi(\vec{r}, t) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t}$ décrit donc un flux de particules libres d'énergie et d'impulsion données par ces deux relations.

✎ **Exercice 1.4** : Écrire la relation de dispersion (relation entre ω et \vec{k}) pour une particule non relativiste de masse m , puis pour une particule relativiste.

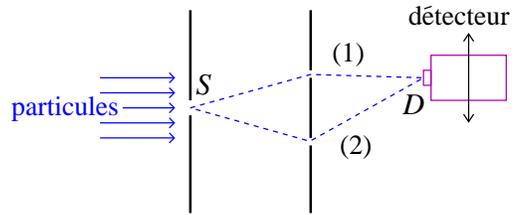
1.5.2 Le principe de superposition

Une conséquence immédiate du premier des postulats (l'état quantique est décrit par une fonction d'onde, *i.e.* un élément d'un espace vectoriel) : il est possible de construire des *combinaisons linéaires* de tels états. Soient deux états normalisés $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$, il est légitime de considérer

$$\psi(x) = \alpha \psi_1(x) + \beta \psi_2(x) \quad \text{où } \alpha, \beta \in \mathbb{C}. \quad (1.19)$$

✎ **Exercice 1.5** : Que doivent satisfaire α et β lorsque les états ψ_1 et ψ_2 sont orthogonaux ?

Les franges d'Young.— Cette idée nous permet d'expliquer l'expérience des franges d'Young représentée sur la figure. Un faisceau de particules, émis par un trou (la source "S"), est intercepté par un écran percé de deux trous. Après l'écran on dispose un détecteur de particules en "D" qu'on peut déplacer verticalement. Les particules suivent soit le chemin (1), associé à l'amplitude de probabilité $\psi_1(S \rightarrow D)$, soit le chemin (2) associé à l'amplitude $\psi_2(S \rightarrow D)$.



Si les particules sont émises avec une impulsion $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$ et se déplacent dans le vide, pour x au niveau du détecteur on aura : $\psi_1(S \rightarrow D) \propto e^{ik\ell_1}$ et $\psi_2(S \rightarrow D) \propto e^{ik\ell_2}$, où $\ell_{1,2}$ sont les longueurs des chemins. Finalement la probabilité de détecter une particule en x est

$$\text{Proba}[S \rightarrow D] = \frac{1}{2} |\psi_1(S \rightarrow D) + \psi_2(S \rightarrow D)|^2 \propto \cos^2[\pi(\ell_1 - \ell_2)/\lambda] \quad (1.20)$$

qui présente des franges d'interférence lorsque le détecteur est déplacé et que $\ell_1 - \ell_2$ varie. Cela ne serait évidemment pas le cas si nous n'avions pas additionné les amplitudes de probabilité, mais les probabilités.

Si le flux incident de particules est très faible, on détecte les particules une par une (manifestation de l'aspect corpusculaire). Cependant les particules sont détectées essentiellement aux endroits où $\text{Proba}[x]$ a ses maxima. En détectant un grand nombre de particules, on voit se construire⁸⁶ les maxima et les minima de $\text{Proba}[x]$, manifestation du caractère ondulatoire.

⁸⁴**L'effet Compton** (1922).— Diffusion d'un électron par de la lumière. L'expérience est analysée comme une expérience de collision entre particules (un photon et un électron), suggérant d'associer une impulsion $p = 2\pi\hbar/\lambda$ aux photons d'un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ .

⁸⁵**Expérience de Davisson et Germer** (1927).— Alors que l'effet Compton conduit à attribuer une impulsion aux quanta du rayonnement électromagnétique monochromatique, l'expérience de Davisson et Germer, montrant qu'un faisceau d'électrons est diffracté par un cristal en donnant lieu à une *figure d'interférences*, suggère d'attribuer une longueur d'onde à des particules de matière d'impulsion donnée.

⁸⁶On pourra aller voir la figure p. 53 de l'ouvrage [31] tirée de P. G. Merli, G. F. Missiroli & G. Pozzi, Am. J. Phys. **44**, 306 (1976).

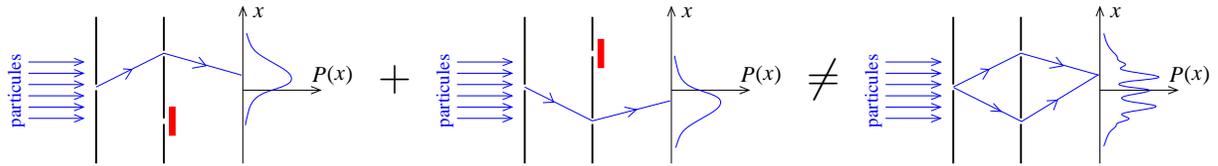


FIGURE 1.7 – *Expérience des franges d’Young* : on représente la probabilité $P(x)$ d’observer des particules sur l’écran dans trois situations. La figure illustre que **le principe de superposition ne s’applique pas aux probabilités** (ce qu’on aurait pu attendre classiquement) **mais aux amplitudes de probabilités**, d’où les franges d’interférences.

On trouvera une belle illustration expérimentale de la dualité onde-corpuscule dans la réalisation de l’expérience des trous d’Young avec des électrons⁸⁷.

Plus récemment les progrès dans les techniques de refroidissement atomique ont permis de réaliser des figures d’interférence avec des atomes⁸⁸ (figure 1.8).

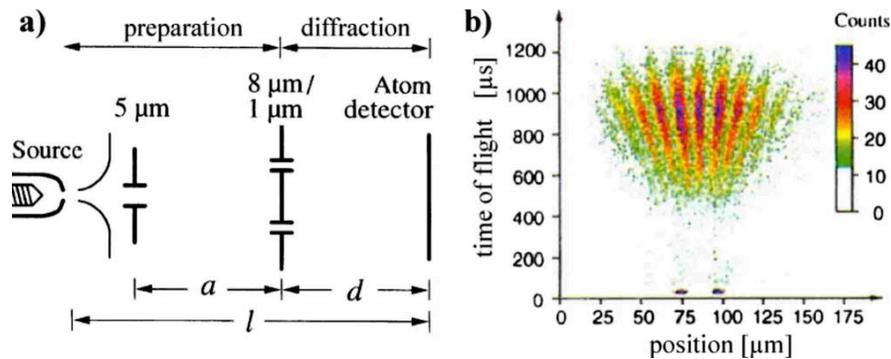


FIGURE 1.8 – *Expérience d’Young réalisée avec un gaz ultrafroid d’atomes d’Helium dans un état métastable*. Les distances source-trous et trous-écran sont respectivement $a = 1.05$ m et $d = 1.95$ m. Les trous, distants de $8 \mu\text{m}$, ont une largeur de $1 \mu\text{m}$. À droite : figure d’interférence. C. Kurtsiefer, T. Pfau & J. Mlynek, *Nature (London)* **386**, p. 150 (1997).

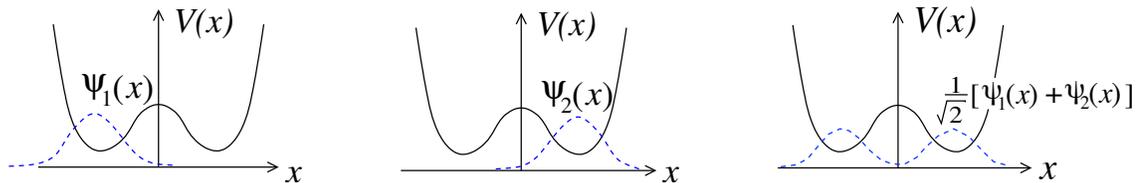


FIGURE 1.9 – *Un quanton piégé dans un double puits de potentiel*. On a dessiné en pointillés l’allure de la fonction d’onde $\psi_1(x)$ [resp. $\psi_2(x)$] décrivant l’état “quanton dans le puits gauche” (resp. droit). à droite : le principe de superposition nous autorise à considérer une fonction d’onde décrivant “le quanton à la fois dans le puits gauche et le puits droit”.

Un double puits.– Une autre conséquence surprenante du principe de superposition est fournie par l’exemple d’une particule dans un double puits de potentiel. Donnons nous une fonction

⁸⁷A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda & T. Kawasaki, *Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern*, *Am. J. Phys.* **57** (2), p. 117 (1989).

⁸⁸On pourra lire l’article de revue : A. Cronin, J. Schmiedmayer & D. E. Pritchard, “*Optics and interferometry with atoms and molecules*”, *Rev. Mod. Phys.* **81**, p. 1051 (2009).

d'onde $\psi_1(x)$, resp. $\psi_2(x)$, décrivant la particule dans le puits de gauche, resp. de droite (figure 1.9). Une combinaison linéaire de ces deux états décrit donc une situation où le quanton est à la fois dans le puits droit et dans le puits gauche. Nous verrons au chapitre 5 que lorsque les deux puits sont symétriques, l'état de plus basse énergie (état fondamental) est donné par $\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(x) + \psi_2(x))$ (une telle situation se produit par exemple dans la molécule d'ammoniac).

1.5.3 Particule libre dans une boîte : quantification

L'étude d'une particule confinée dans une région finie de l'espace est ce qu'on appelle un problème "d'états liés" (par exemple l'étude du mouvement d'une planète autour du soleil ou d'un électron autour du proton). Quelles sont les conséquences d'un traitement quantique ? Pour répondre à cette question nous allons étudier une situation unidimensionnelle. Nous considérons une particule *libre* astreinte à se déplacer dans le segment $[0, a]$ de \mathbb{R} . Cette situation est réalisée pour un potentiel nul dans $[0, a]$ et infini hors de l'intervalle. Classiquement la particule (de masse m) d'énergie E effectue des allers-retours dans le puits, à vitesse constante $v = \pm\sqrt{2E/m}$. Sa fonction d'onde est donc soit une onde plane e^{ikx} décrivant une particule libre se déplaçant dans le sens des $x > 0$, d'impulsion $p = mv = +\hbar k = \sqrt{2mE}$, soit une onde plane e^{-ikx} décrivant une particule allant dans le sens opposé, d'impulsion $p = -\hbar k$. Écrivons

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (1.21)$$

On a $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Hors de l'intervalle $[0, a]$, le potentiel $V = \infty$ impose à la fonction d'onde de s'annuler $\varphi(x) = 0$ (probabilité nulle de trouver le quanton hors de l'intervalle $[0, a]$).

• *Raccordement et équation de quantification.* – Nous raccordons $\varphi(x) = 0$ pour $x \in]-\infty, 0] \cup [a, +\infty[$ avec (1.21). Il faut donc imposer

$$\varphi(0) = \varphi(a) = 0 \quad (1.22)$$

Nous obtenons deux relations :

$$A + B = 0 \quad (1.23)$$

$$A e^{ika} + B e^{-ika} = 0 \quad (1.24)$$

Ce système n'admet de solution non triviale que lorsque le déterminant est nul. Ceci conduit à l'équation

$$\sin(ka) = 0 \quad (1.25)$$

Cette condition nous montre que les solutions de la forme (1.21) ne sont solutions du problème que si k est solution de (1.25). Cette équation est appelée "*équation de quantification*" : seules certaines valeurs discrètes de k (et donc de E) correspondent à des solutions physiques (normalisables)⁸⁹ :

$$k_n = n \frac{\pi}{a}, \quad n \in \mathbb{N}^* \text{ et donc } \boxed{E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}} \quad (1.26)$$

Ce phénomène n'est pas fondamentalement nouveau : la lectrice (ou le lecteur) aura probablement déjà rencontré le phénomène analogue dans l'étude des modes propres de vibrations de la corde vibrante pincée à ses deux extrémités.

⁸⁹Insistons : classiquement toutes les valeurs de $E \in \mathbb{R}^+$ sont permises.

• *Les fonctions d'onde.* – En revenant au système (1.23,1.24) pour $k = k_n$ on obtient les coefficients de la fonction d'onde (comme l'équation de Schrödinger est linéaire, il reste toujours au moins un coefficient arbitraire, ce qui correspond au choix de la constante multiplicative globale). Dernière étape importante : **nous normalisons la fonction d'onde**, afin qu'elle satisfasse (1.13). Dans le cas qui nous intéresse :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (1.27)$$

Conclusion. – Quelles idées générales peut-on retirer ? Premièrement : un problème d'états liés est caractérisé par un spectre *discret* de valeurs de l'énergie. Chaque valeur de l'énergie est associée à un *état quantique*. Cela explique l'existence des raies spectrales atomiques, correspondant à des transitions entre différents états quantiques. Deuxièmement : l'état de plus basse énergie (le fondamental) n'a pas une énergie nulle. Nous constatons que la particule confinée dans une région finie de dimension a acquiert au moins une énergie (cinétique puisque $V = 0$) de l'ordre de

$$E_c \gtrsim \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1.28)$$

On peut donner un ordre de grandeur de cette énergie :

- 1) pour une masse $m = 1$ kg confinée dans $a = 1$ m, on trouve $\frac{\hbar^2}{ma^2} \simeq 6 \times 10^{-50}$ eV
- 2) pour un électron confiné dans $a = 1$ Å, $\frac{\hbar^2}{ma^2} \simeq 6$ eV.
- 3) Ces énergies sont-elles grandes ou petites ? Convertir un eV en Kelvin. On donne $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K.

1.5.4 États liés – États de diffusion

États liés - quantification. – Nous venons de voir que l'étude des états liés conduit à une quantification des différentes quantités physiques : l'impulsion, l'énergie...

États de diffusion - continuum. – Une autre situation physique est celle où la particule n'est pas confinée dans une région finie de l'espace par le potentiel : les états quantiques décrivant cette situation sont délocalisés dans tout l'espace. Ils sont appelés des états de diffusion. Nous verrons que dans ce cas l'énergie n'est pas quantifiée : de tels états existent pour des énergies variant continûment dans certains intervalles de \mathbb{R} . Un exemple est le problème libre : les solutions de l'équation de Schrödinger libre (éq. (1.16) pour $V = 0$) sur \mathbb{R} sont les ondes planes

$$\varphi_k(x) = A e^{ikx} \quad (1.29)$$

d'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. L'onde plane est indicée par un paramètre continu $k \in \mathbb{R}$. Le spectre des énergies est bien un spectre continu : $E \in \mathbb{R}^+$.

C'est une propriété générale⁹⁰ : les états liés sont associés à un spectre de l'énergie discret, les états de diffusion à un spectre continu. Nous reviendrons sur ce point.

⁹⁰en l'absence de champ magnétique.

Conseils bibliographiques

Ces notes ne constituent pas exactement un cours exhaustif de mécanique quantique : certains sujets ne sont traités que rapidement. *Elles ne sauraient dispenser de la lecture d'ouvrages plus complets.* Parmi la foulditude de livres écrits sur le sujet, voici une petite liste :

- Un ouvrage de référence (volumineux) est celui de Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë [8]. Formalisme (trop ?) impeccablement décrit. Un classique (très) français.
- Le livre d'Albert Messiah [33]. Bien qu'un des tout premiers livres de mécanique quantique français écrit dans les années 50, il reste indémodable et déjà très profond.
- Une bible, très complète mais ardue et peu pédagogique : Lev Landau et Evgueni Lifchitz [28]. Le style russe.
- Je conseille vivement le livre de Richard Feynman [16]. Le style anglo-saxon n'est peut-être pas assez formel pour un enseignement à la française, mais c'est toujours un plaisir de lire ce génial pédagogue.
- Une présentation originale et profonde est donnée dans le livre introductif de Jean-Marc Lévy-Leblond et Françoise Balibar dans [31]. Le livre ne couvre toutefois qu'une petite partie de notre programme.
- Un excellent livre paru récemment est celui de Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard [6].
- Mentionnons le remarquable livre de Claude Aslangul [4, 5] qui donne une perspective historique extrêmement fouillée.
- Un livre de présentation/réflexion sur les concepts de la mécanique quantique : [35].

Annexe : Rappels de mécanique analytique

On pourra trouver une présentation succincte et claire (sinon pédagogique) dans l'ouvrage [27].
Action.— Considérons la trajectoire d'une particule de masse m , $\vec{r}(\tau)$ avec $\tau \in [0, t]$, évoluant dans un potentiel $V(\vec{r})$. L'action est une fonctionnelle⁹¹ de la trajectoire définie comme : $S[\vec{r}(\tau)] \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^t d\tau \left[\frac{m}{2} \left(\frac{d\vec{r}(\tau)}{d\tau} \right)^2 - V(\vec{r}(\tau)) \right]$. On montre qu'elle est minimum lorsque la trajectoire est solution des équations du mouvement.⁹²

⁹¹Une fonctionnelle $F[f(x)]$ est une application ayant pour entrée une fonction $f(x)$ et pour sortie un nombre. Par exemple $F[f(x)] = \int dx f(x)^2$.

⁹²Notons que cette quantité est introduite pour formuler le *principe de moindre action* dans le formalisme lagrangien. La démarche est alors inverse à ce que nous décrivons : on introduit S puis on *postule* qu'elle est minimum pour les trajectoires physiques et on en déduit l'équation du mouvement.

Chapitre 2

Équation de Schrödinger

2.1 Équation d'onde – premières applications

Nous allons étudier l'équation de Schrödinger, gouvernant l'évolution de la fonction d'onde pour une particule quantique (non relativiste) de masse m soumise à un potentiel indépendant du temps $V(x)$. Pour simplifier nous considérons le cas unidimensionnel.

2.1.1 Construction de l'équation d'onde

En 1926, Schrödinger a proposé une équation d'onde afin de rendre compte des aspects ondulatoires qui se manifestent dans les expériences. Comment construire une équation d'onde, *i.e.* une relation entre les dérivées partielles de la fonction d'onde $\frac{\partial\psi}{\partial t}, \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}, \dots, \frac{\partial\psi}{\partial x}, \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, \dots$?

Problème libre et ondes planes.— Considérons tout d'abord le problème libre. Dans ce cas l'équation d'onde doit admettre des solutions de type onde plane, $\psi(x, t) = \tilde{\psi}(k) e^{ikx - i\omega t}$, décrivant **un état de la particule d'énergie $E = \hbar\omega$ et d'impulsion $p = \hbar k$** . Nous souhaitons décrire des particules de masse m non relativistes. D'après le principe de correspondance, l'équation doit conduire à la relation de dispersion $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$ (c'est-à-dire $E = \frac{p^2}{2m}$) ; autrement dit, lorsqu'on injecte dans l'équation d'onde l'onde plane $\psi(x, t) = \tilde{\psi}(k) e^{ikx - i\omega t}$, on doit aboutir à

$$\left(\omega - \frac{\hbar k^2}{2m}\right) \tilde{\psi}(k) = 0 \quad (2.1)$$

La prescription est donc simplement de procéder à la substitution $\omega \longrightarrow i\frac{\partial}{\partial t}$ et $k \longrightarrow -i\frac{\partial}{\partial x}$ dans la relation de dispersion. L'équation d'onde doit finalement être

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) = -\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x, t) \quad (2.2)$$

Ce qui ne va pas de soi dans cette construction est le sens que l'on doit attribuer à l'onde $\psi(x, t)$. Nous rappelons qu'elle s'interprète comme l'amplitude de densité de probabilité pour trouver le quanton en x à l'instant t . L'équation de Schrödinger a la forme d'une équation de diffusion (*cf.* exercice 5.3 sur le paquet d'onde gaussien). Contrairement aux équations d'onde de la physique classique (optique, acoustique,...), c'est une équation complexe ; la fonction d'onde $\psi(x, t)$ est donc elle aussi nécessairement complexe.

Nous noterons l'onde plane solution de l'équation d'onde (2.2), *i.e.* avec $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$, comme $\phi_k(x, t) = A \exp i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t)$.

Principe de correspondance.— En construisant l'équation d'onde nous admettons qu'il doit exister un "principe de correspondance" entre le monde classique et le monde quantique qui fait correspondre à la relation de la mécanique classique $E = \frac{p^2}{2m}$, la relation de dispersion quantique.

Équation de Schrödinger dépendant du temps.– Nous souhaitons généraliser cette construction en présence d'un potentiel. Partons de l'expression de l'énergie $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ et procédons aux substitutions $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ et $p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Nous obtenons l'équation (1.16), écrite ici en dimension 1 :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \psi(x, t)} \quad (2.3)$$

qui décrit un quanton non relativiste de masse m soumis à un potentiel $V(x, t)$.

Remarque : l'équation de Schrödinger ne se démontre pas !– Dans le raisonnement qui précède, la nature “ondulatoire” de l'objet mathématique décrivant l'état du système (la fonction d'onde) nous a conduit à rechercher une équation d'onde. Nous avons utilisé d'une part le principe de correspondance, qui assure une transition de la mécanique quantique à la mécanique newtonienne, et d'autre part la dualité onde-corpuscule (les relations de Planck-Einstein et de L. de Broglie). Pour le lecteur (la lectrice) qui ne sera pas satisfait(e) par ce raisonnement rappelons que cette démarche *ne constitue pas une démonstration*; elle visait à formuler un *postulat* d'évolution. Un postulat est un axiome “raisonnable” déduit de certains principes généraux (comme l'exigence d'invariance de la théorie sous les translations d'espace-temps et les changements de référentiels inertiels, i.e. les transformations du groupe de Galilée). L'amélioration du raisonnement aboutissant à l'équation de Schrödinger (2.3) est donc à rechercher dans un choix d'autres principes, plus fondamentaux que ceux qui nous ont servi de point de départ.

2.1.2 Densité et courant de probabilité

Nous avons vu que si le quanton est dans un état quantique décrit par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, le sens du module carré de cette dernière est celui d'une densité de probabilité : $\rho_\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$. à toute densité ρ_ψ il est naturel¹ d'associer un *densité de courant de probabilité* \vec{J}_ψ telle que les deux quantités satisfassent une équation de conservation :

$$\frac{\partial \rho_\psi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_\psi = 0 \quad (2.4)$$

Cette équation est une écriture *locale* de la **conservation de la probabilité** (ou de la conservation du nombre de particules). La question est maintenant d'exprimer la densité de courant en fonction de $\psi(\vec{r}, t)$. Pour cela on calcule $\partial \rho_\psi / \partial t = \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi$ en utilisant l'équation de Schrödinger. On extrait :

$$\boxed{\vec{J}_\psi = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi \right)} \quad (2.5)$$

D'après ce qui a été écrit ci-dessus (l'impulsion \vec{p} est associée à l'opérateur $-i\hbar \vec{\nabla}$) la densité de courant a la structure $\psi^* \frac{\vec{p}}{m} \psi$ finalement pas si surprenante.

Onde plane : Pour l'onde plane $\phi(\vec{r}, t) = A \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\hbar \vec{k}^2}{2m} t)$, on a $\rho_\phi = |A|^2$ et $\vec{J}_\phi = \frac{\hbar \vec{k}}{m} |A|^2$. Cette dernière relation a la forme d'un produit entre la vitesse de la particule $\vec{v} = \hbar \vec{k} / m$ et la densité $\vec{J}_\phi = \rho_\phi \vec{v}$.

2.1.3 $V(x, t) \rightarrow V(x)$: Équation de Schrödinger stationnaire

Nous allons résoudre l'équation de Schrödinger pour des **potentiels indépendants du temps** dans quelques situations particulières puis nous tâcherons de dégager quelques idées générales.

¹C'est une idée générale en physique. En mécanique newtonienne, afin de discuter la dynamique d'une particule, à la notion de position on associe la notion de vitesse (ou d'impulsion). De même dès qu'un problème physique fait intervenir une densité (de particules, de probabilité, d'énergie, d'entropie,...) on lui associe naturellement une densité de courant caractérisant le flot de cette quantité.

Pour un problème stationnaire, l'énergie est conservée, ce qui nous suggère de rechercher une solution associée à une énergie E (c'est-à-dire une fréquence $\omega = E/\hbar$) bien déterminée, i.e. de la forme

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.6)$$

Un tel état est appelé “état stationnaire”. En effet, la densité de probabilité $|\psi(x, t)|^2$ est alors indépendante du temps (d'où la dénomination d'état stationnaire).

Conservation de la probabilité pour un état stationnaire. – Notons que puisque la densité $\rho_\psi = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2$ est indépendante du temps, l'équation de conservation prend la forme

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_\psi = 0 \quad (2.7)$$

Dans le cas **unidimensionnel** $J_\psi = \text{cste}$.

Équation de Schrödinger stationnaire. – On montre aisément que la partie spatiale de la fonction d'onde satisfait :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (2.8)$$

Les états stationnaires sont à l'équation de Schrödinger ce que les modes propres sont à une corde vibrante.

Exercice 2.1 : Continuité de la solution de l'équation de Schrödinger. – Soit $V(x)$ une fonction connue, finie sur un intervalle $[a, b]$ (mais pas nécessairement continue).

a) Question préliminaire. – Montrer que la solution de l'équation différentielle $y'(x) + V(x)y(x) = 0$ est continue sur $[a, b]$.

b) Soit $\varphi(x)$ la solution de l'équation de Schrödinger stationnaire (2.8). Montrer que $\varphi(x)$ et $\varphi'(x)$ sont continues sur $[a, b]$.

c) On note $\mathcal{C}^n([a, b])$ l'ensemble des fonctions dérivables n fois sur l'intervalle $[a, b]$ (\mathcal{C}^0 correspond aux fonctions continues mais non dérivables). Montrer que si $V(x) \in \mathcal{C}^n([a, b])$ alors $\varphi(x) \in \mathcal{C}^{n+2}([a, b])$.

2.1.4 Stratégie générale pour résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire

1. On commence par résoudre l'équation stationnaire plus simple, i.e. trouver tous les couples $\{E_n, \varphi_n(x)\}$ qui satisfont (2.8). L'hermiticité de l'opérateur hamiltonien implique que les E_n sont réelles et que les $\varphi_n(x)$ forment une base orthogonale.
2. Les solutions de (2.3) peuvent alors être écrites comme des combinaisons linéaires d'états stationnaires :

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.9)$$

où les coefficients c_n se déduisent des conditions initiales, i.e. de la façon dont $\psi(x, 0)$ se décompose sur les $\varphi_n(x)$: en utilisant l'orthonormalisation des $\varphi_n(x)$ on voit que $c_n = \langle \varphi_n | \psi(0) \rangle = \int dx \varphi_n(x)^* \psi(x, 0)$.

Nous reviendrons plus en détail sur la résolution de (2.3) et l'étape 2 dans le chapitre 5 et les suivants. Dans la fin du chapitre et le chapitre 3 nous nous concentrons sur l'étape 1 et la résolution de (2.8).

2.1.5 Potentiels constants par morceaux

La résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour un potentiel arbitraire peut se révéler délicate techniquement. Seules certaines classes de potentiels admettent des solutions exactes (on dit alors que le problème est intégrable) : le potentiel harmonique, le potentiel de Pöschl-Teller, le potentiel de Morse².

Une classe de potentiels pour lesquels l'équation de Schrödinger est facile à résoudre (du moins en principe) est le cas des potentiels constants par morceaux discuté rapidement dans le chapitre précédent. Considérons un intervalle $[a, b]$ dans lequel $V(x) = V_0$.

► Si **classiquement** la particule est **autorisée** à se mouvoir dans l'intervalle, pour $E > V_0$, l'équation de Schrödinger admet une **solution de type onde plane** (propagative) :

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = -k^2\varphi(x) \quad \text{avec } E = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.10)$$

$$\Rightarrow \varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (2.11)$$

► En revanche, si l'intervalle est **interdit** d'accès **classiquement**, pour $E < V_0$, la **solution est évanescence** :

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = +q^2\varphi(x) \quad \text{avec } E = V_0 - \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (2.12)$$

$$\Rightarrow \varphi(x) = \tilde{A} e^{qx} + \tilde{B} e^{-qx} \quad (2.13)$$

Stratégie générale → quantification ou continuum. – Pour des potentiels constants par morceaux, la stratégie générale est la suivante :

- **Étape 1 : Résolution de l'équation différentielle dans chaque intervalle où $V(x) = cste$.** – Les solutions sont de la forme (2.11) ou (2.13)

- **Étape 2 : Normalisabilité de la fonction d'onde.** – On s'assure que tous les termes permettent la normalisation de la fonction d'onde (*i.e.* on élimine les termes qui explosent à l'infini).

- **Étape 3 : Raccordement.** – On assure la **continuité de la fonction d'onde $\varphi(x)$** (aux interfaces entre intervalles où elle n'est pas encore assurée).

Si le potentiel est fini, on impose la **continuité de la dérivée de la fonction d'onde $\varphi'(x)$** . (*c.f.* exercice 2.1)

Les problèmes avec potentiels constants par morceaux sont donc simples à résoudre dans le sens où nous remplaçons la résolution d'une équation différentielle du second ordre par un système d'équations algébriques³.

- **Étape 4 : Pour un problème d'états liés : équation de quantification.** – Dans un problème d'état lié, on a obtenu autant d'équations (linéaires) qu'il y a de coefficients. Les équations peuvent être mises sous la forme d'un système d'équation algébrique : $\mathcal{M}(E)V = 0$ où V est un vecteur regroupant les coefficients et $\mathcal{M}(E)$ une matrice (dépendant de l'énergie et des paramètres du problème). L'équation de Schrödinger n'admet donc de solution non triviale *que pour des valeurs discrètes de l'énergie*, solutions de $\det \mathcal{M}(E) = 0$. Cette équation est appelée *équation de quantification*.

²Ces trois exemples, discutés par exemple dans le §23 de [28], correspondent à la situation où l'hamiltonien possède une structure particulière, dite supersymétrique [23], à l'origine de l'intégrabilité.

³Même lorsque le nombre d'intervalles est grand, la méthode est plus simple qu'il n'y paraît car seuls sont couplés les coefficients associés à des intervalles voisins. On peut introduire un formalisme de matrices de transfert qui utilise cette remarque (*cf.* annexe 10.5).

- **Étape 4' : Pour un problème de diffusion.** – Le nombre de coefficients est supérieur au nombre d'équations. $\forall E$ on peut construire une solution de l'équation de Schrödinger. Le spectre des énergies est continu.
- **Étape 5 : Les fonctions d'onde.** – Enfin l'ultime étape consiste à trouver les coefficients lorsque l'énergie appartient au spectre des énergies, puis à normaliser les fonctions d'onde.

On pourra la mettre en pratique la méthode dans l'exercice qui suit où sur le cas de la barrière de potentiel discuté ci-dessous.

Barrière de potentiel – Effet tunnel. – Considérons par exemple le potentiel $V(x) = V_0 > 0$ sur $[0, a]$ et nul partout ailleurs. Pour toute énergie $E > 0$, l'équation de Schrödinger admet deux solutions linéairement indépendantes. Considérons une situation physique où le quanton est incident de la gauche. La solution d'énergie $E < V_0$ décrivant cette situation est :

$$\varphi_g(x) = e^{ikx} + r e^{-ikx} \quad \text{si } x < 0 \quad (2.14)$$

$$= A e^{qx} + B e^{-qx} \quad \text{si } 0 < x < a \quad (2.15)$$

$$= t e^{ik(x-a)} \quad \text{si } a < x \quad (2.16)$$

avec $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V_0 - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$ (il sera pratique d'introduire la notation $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ ainsi $k^2 = k_0^2 - q^2$). Nous insistons sur le fait que k et q ne sont introduits que pour paramétrer l'énergie de manière commode.

Puisque l'équation de Schrödinger est *linéaire*, elle ne permet de déterminer la solution qu'à une constante multiplicative globale près (fixée par la condition de normalisation). Ci-dessus, nous avons fixé le coefficient de l'onde incidente égal à 1 pour simplifier la discussion. r et t sont respectivement les *amplitudes de probabilité* de réflexion et de transmission, comme nous allons le voir en définissant des probabilités de réflexion et de transmission. Ces coefficients sont obtenus en appliquant les étapes de la méthode générales exposée ci-dessus.

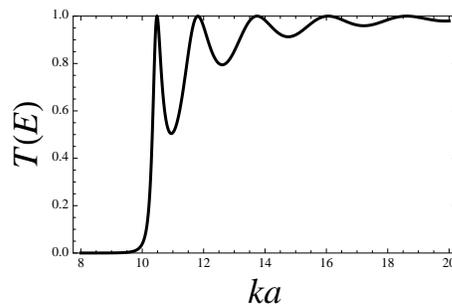


FIGURE 2.1 – Probabilité de transmission en fonction de ka pour $k_0 a = 10$. Le régime tunnel correspond à $k < k_0$; dans ce cas la transmission présente le comportement exponentiel (2.18) en fonction de l'énergie.

▣ **Exercice 2.2 :** Vérifier que le courant de probabilité associé à l'état $\varphi_g(x)$ dans les **trois** régions est donné par : $J_{\varphi_g} = \frac{\hbar k}{m}(1 - |r|^2)$ pour $x < 0$, $J_{\varphi_g} = \frac{\hbar q}{m} 2 \operatorname{Im}(B^* A)$ pour $0 < x < a$ et $J_{\varphi_g} = \frac{\hbar k}{m} |t|^2$ pour $x > a$. Identifier les courants incident J_i , réfléchi J_r et transmis J_t (attention aux signes).

Les probabilités de réflexion et de transmission s'expriment donc comme

$$R = \left| \frac{J_r}{J_i} \right| \quad \text{avec} \quad T = \left| \frac{J_t}{J_i} \right| \quad (2.17)$$

Attention, en général c'est bien le rapport des courants de probabilité qui mesure la probabilité de réflexion/transmission, et non le rapport des amplitudes apparaissant dans la fonction d'onde ; ici cette remarque ne joue pas de rôle (car $V = 0$ de part et d'autre de la barrière) mais elle est importante lorsque le potentiel n'est pas le même à gauche et à droite (*cf.* exercice 2.21 sur le franchissement de la marche de potentiel).

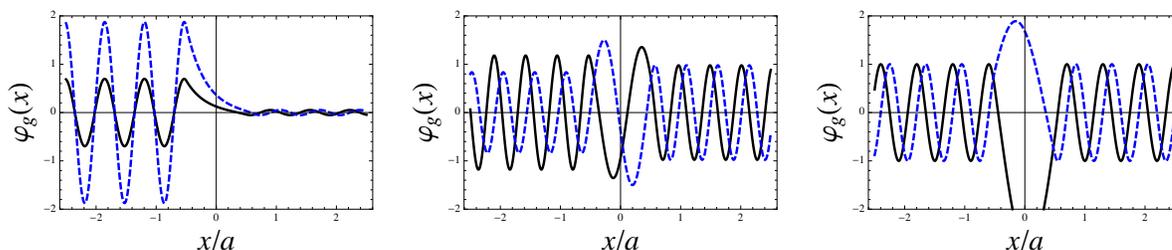


FIGURE 2.2 – Fonction d'onde pour trois valeurs de k avec $k_0a = 10$. Ligne continue noire : $\text{Re}[\varphi_g(x)]$; Ligne bleue en pointillés : $\text{Im}[\varphi_g(x)]$. Figure de gauche : $ka = 9.5$, régime de l'effet tunnel ; la fonction d'onde s'amortit exponentiellement dans la barrière. Figure du milieu : $ka = 12$, l'onde est partiellement transmise. Figure de droite : $ka = \sqrt{\pi^2 + (k_0a)^2}$, l'onde est entièrement transmise pour la première transparence.

✎ **Exercice 2.3** : Écrire les équations de raccordement pour la fonction d'onde. En déduire les amplitudes r et t en fonction de k_0 et a . Justifier que les probabilités de réflexion et de transmission sont données par $R = |r|^2$ et $T = |t|^2$. Donner l'expression de T dans la limite $qa \gg 1$.

✎ **Exercice 2.4** : Sur les trois figures 2.2 : interpréter la différence d'amplitude et le déphasage entre $\text{Re}[\varphi_g(x)]$ et $\text{Im}[\varphi_g(x)]$ à droite et à gauche de la barrière.

Effet tunnel ($E < V_0$).– Dans la limite où la barrière est épaisse ($k_0a \gg 1$), la fonction d'onde décroît exponentiellement en pénétrant dans la barrière (*cf.* figure 2.1) et l'amplitude de transmission se comporte comme

$$t \sim e^{-qa} \quad (2.18)$$

pour $qa \gg 1$. Classiquement la traversée de la barrière est interdite pour $E < V_0$ alors que nous trouvons ici une probabilité de transmission finie. Ce phénomène est appelé *effet tunnel*.

Microscope à effet tunnel.– L'effet tunnel a des conséquences très importantes du point de vue technologique mais aussi fondamental. Il est la base d'un type de microscopes permettant de sonder les échelles atomiques : le microscope à effet tunnel (STM), inventé et réalisé par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer. C'est cette invention qui permet aujourd'hui de "voir"⁴ des atomes déposés sur des surfaces métalliques, mais aussi de les déplacer (*cf.* figure 2.3).

✎ **Exercice 2.5** (**): Comment interpréter les petites ondes à l'intérieur du cercle d'atomes sur la figure 2.3 ?

✎ **Exercice 2.6** (*): Déduire (sans calcul) des résultats de l'exercice 2.3 les expressions de r et t pour $E > V_0$. Montrer que pour certaines valeurs de l'énergie, la probabilité de transmission vaut exactement 1. Comparer la longueur d'onde de Broglie et la largeur de la barrière à ces énergies.

⁴Bien entendu on ne "voit" pas les atomes en les éclairant avec de la lumière ! Le principe du microscope à effet tunnel consiste à balayer une surface à l'aide d'une pointe très fine maintenue à distance constante de la surface. En enregistrant les déplacements de la pointe on peut reconstituer le relief. La dépendance exponentielle du courant tunnel (*i.e.* de la probabilité de transmission) avec la distance permet de contrôler très précisément la distance entre la surface et la pointe.

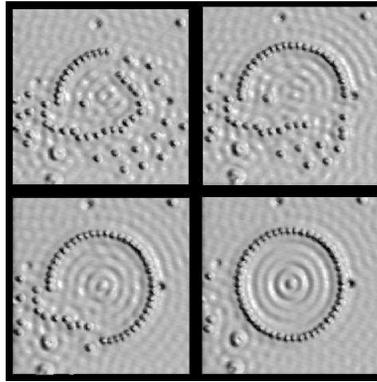


FIGURE 2.3 – Atomes de fer sur une surface de cuivre déplacés à l'aide de la pointe d'un STM. Site de IBM <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html>. La "taille d'un atome" est de l'ordre d'1 Å, ce qui indique l'échelle de la figure.

Les énergies pour lesquelles $|t| = 1$ et $r = 0$ sont appelées des *transparences* (on parle également de phénomène de résonance). Elles correspondent à $qa = n\pi$ qui exprime un accord de phase après un aller-retour au niveau de la barrière.

2.2 Fonction d'onde dans l'espace des impulsions

Les solutions harmoniques (ondes planes) jouent un rôle central dans un grand nombre de problèmes physiques ou mathématiques (la résolution d'équations différentielles linéaires à coefficients constants par exemple). La transformation de Fourier est l'outil mathématique permettant de décomposer une fonction quelconque comme une somme (continue) de fonctions harmoniques.

Pour donner un exemple concret en physique, si on mesure un signal électromagnétique $E(t)$, une information cruciale est de connaître sa décomposition sur des ondes planes : $E(t) = \sum_{\omega} \tilde{E}_{\omega} e^{-i\omega t}$. Dans de nombreuses situations, c'est l'analyse spectrale, *i.e.* des \tilde{E}_{ω} , qui révèle des informations physiques sur le système interagissant avec le champ électromagnétique (par exemple sur la température d'une étoile émettant le rayonnement, ou sur la nature des atomes d'un gaz).

Le(a) lecteur(rice) pourra consulter l'annexe (page 40) pour se rafraîchir la mémoire sur la transformation de Fourier.

2.2.1 Normalisation des ondes planes

- Rappelons que la condition de normalisation d'une base de solutions $\{\varphi_n(x)\}$ de l'équation de Schrödinger stationnaire : $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) = \delta_{n,m}$. Ceci ne peut s'appliquer qu'au cas où le spectre est discret, *i.e.* pour des états liés.

✎ **Exercice 2.7** : Reprenons le problème du puits infini. Nous rappelons que les états stationnaires sont $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ pour $n \in \mathbb{N}^*$. Vérifier que les $\psi_n(x)$ forment une base orthonormée pour les fonctions continues définies sur $[0, a]$. *I.e.* vérifier que $\int_0^a dx \psi_n(x) \psi_m(x) = \delta_{n,m}$.

- Un spectre d'états de diffusion est indiqué par un paramètre réel continu, que nous notons α .

La normalisation prend alors naturellement la forme :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_{\alpha}^*(x) \varphi_{\alpha'}(x) = \delta(\alpha - \alpha') \quad (2.19)$$

▣ **Exercice 2.8** : Dans le cas des ondes planes $e^{ipx/\hbar}$, en utilisant (2.57) montrer que la bonne constante de normalisation est :

$$\boxed{\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}} \quad (2.20)$$

Rappelons que cette fonction d'onde décrit un état quantique d'impulsion p .

2.2.2 Fonction d'onde dans l'espace des impulsions

Introduisons la transformée de Fourier de la fonction d'onde :

$$\tilde{\psi}(p) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} \quad (2.21)$$

Forts des considérations précédentes sur la normalisation des ondes planes, nous voyons que cette transformée de Fourier peut s'interpréter comme le produit scalaire, défini par l'éq. (1.12), entre l'état ψ et l'état ϕ_p :

$$\boxed{\tilde{\psi}(p) = \langle \phi_p | \psi \rangle} \quad (2.22)$$

Cette remarque nous aide à préciser le sens physique de $\tilde{\psi}(p)$. Rappelons nous que le produit scalaire $\langle \chi | \psi \rangle$ a le sens d'une amplitude de probabilité pour observer le système dans l'état χ , alors qu'il se trouve dans l'état ψ . Nous en concluons que **$\tilde{\psi}(p)$ est l'amplitude de (densité de) probabilité pour que le quanton ait une impulsion p** . C'est bien clair : $\tilde{\psi}(p)$ est la composante de $\psi(x)$ sur l'onde plane $\phi_p(x)$, état d'impulsion bien déterminée.

Réciproquement la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'une décomposition sur les ondes planes :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tilde{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} \quad (2.23)$$

2.2.3 Analyse dimensionnelle de la fonction d'onde

Base discrète.— Dans le chapitre d'introduction, nous avons attribué à la fonction d'onde $\psi(x)$ le sens d'une amplitude de densité de probabilité. La condition de normalisation s'écrit $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1$. $|\psi(x)|^2 dx$ est la probabilité de trouver le quanton dans l'intervalle $[x, x+dx[$; la fonction d'onde a donc la dimension $[\psi] = [\text{longueur}]^{-1/2}$.

Base continue.— Lorsqu'on considère une base continue de fonctions d'onde $\{\varphi_{\alpha}(x)\}$, indexée par un paramètre continu α , $|\varphi_{\alpha}(x)|^2 dx d\alpha$ est la probabilité de trouver le quanton dans l'intervalle $[x, x+dx[$ pour une valeur du paramètre dans l'intervalle $[\alpha, \alpha+d\alpha[$. La fonction d'onde a alors le sens d'une densité (par unité de α) d'amplitude de densité de probabilité. On a $[\varphi_{\alpha}] = [\text{longueur}]^{-1/2} [\alpha]^{-1/2}$, ce qu'on vérifie aisément à l'aide de (2.19).

2.2.4 Inégalité de Heisenberg

Moyennes et fluctuations des résultats de mesures de la position et de l'impulsion.— Considérons un quanton dans un état quantique $\psi(x)$. Une mesure de la position du quanton

donne un résultat dans $[x, x + dx[$ avec probabilité $|\psi(x)|^2 dx$. Si on réalise un grand nombre de mesures, *toujours à partir du même état quantique*, la position moyenne sera donnée par

$$\langle x \rangle_\psi = \int dx |\psi(x)|^2 x \quad (2.24)$$

La valeur moyenne quantique de toute fonction de x se calcule de manière évidente comme

$$\langle f(x) \rangle_\psi = \int dx f(x) |\psi(x)|^2. \quad (2.25)$$

Les fluctuations des résultats de mesure sont caractérisées par l'écart-type Δx_ψ (la racine carrée de la variance), donné par

$$\Delta x_\psi^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle x^2 \rangle_\psi - \langle x \rangle_\psi^2 \quad (2.26)$$

On peut également définir une quantité similaire caractérisant les fluctuations des résultats de mesures de l'impulsion : Δp_ψ . Pour calculer $\langle p \rangle_\psi$ et $\langle p^2 \rangle_\psi$ il est naturel d'utiliser la fonction d'onde dans l'espace des impulsions :

$$\langle p \rangle_\psi = \int dp |\tilde{\psi}(p)|^2 p \quad (2.27)$$

Il est intéressant de chercher à exprimer l'impulsion moyenne à l'aide de la fonction d'onde dans l'espace réel. Pour cela on utilise la relation de Parseval-Plancherel (2.41) et la propriété (2.40) :

$$\langle p \rangle_\psi = \frac{\hbar}{i} \int dx \psi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx}, \quad (2.28)$$

ce qui revient à *sandwicher* l'opérateur jouant le rôle de l'impulsion introduit plus haut, $p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$, entre $\psi^*(x)$ et $\psi(x)$, puis à intégrer. De même on obtient $\langle p^2 \rangle_\psi = \hbar^2 \int dx \left| \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2$.

Théorème : Inégalité de Heisenberg.

$$\boxed{\Delta x_\psi \Delta p_\psi \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (2.29)$$

Si nous modifions l'état $\psi(x)$ afin de minimiser les fluctuations de la position de la particule ($\Delta x \rightarrow 0$), celles sur l'impulsion ($\Delta p \rightarrow \infty$) augmentent corrélativement, et vis-versa. On ne peut pas trouver de situation (d'état quantique) où impulsion et position seraient connues avec une précision absolue ($\Delta x = 0$ et $\Delta p = 0$). Dans la description ondulatoire de Schrödinger, c'est une simple *propriété liant une fonction et sa transformée de Fourier*⁵, comme nous le constatons dans l'exercice qui suit dans lequel l'inégalité est démontrée. On la rencontre dans la physique ondulatoire, quelle que soit la nature du phénomène (optique, acoustique,...) [34].

✎ **Exercice 2.9 (*) : démonstration de (2.29).** – On considère la fonction normée $\psi(x)$ (i.e. $\int dx |\psi(x)|^2 = 1$). On suppose que $\psi(x)$ est telle que $\langle x \rangle_\psi = 0$ et $\langle p \rangle_\psi = 0$ (ce second choix est assuré en considérant une fonction d'onde réelle)⁶. La largeur de la fonction $\psi(x)$ peut se définir comme : $\Delta x_\psi^2 \stackrel{\text{def}}{=} \int dx x^2 |\psi(x)|^2$

a/ Montrer que la largeur de la transformée de Fourier est alors :

$$\Delta k_\psi^2 = \int dx \left| \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2$$

⁵Dans le prochain chapitre, nous verrons que dans le cadre de la théorie de Heisenberg (la mécanique des matrices) l'inégalité de Heisenberg découle de la relation de commutation fondamentale $[x, p_x] = i\hbar$.

⁶La justification physique de ces choix est donnée dans la note de bas de page 11, page 59.

b/ On considère le polynôme en λ

$$P(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \int dx \left| x \psi(x) + \lambda \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2$$

Quel est le signe de $P(\lambda)$? En déduire que

$$\Delta x_\psi \Delta k_\psi \geq \frac{1}{2}.$$

Cette inégalité exprime que, si la fonction $\psi(x)$ est étroite, sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}(k)$ est large, et vis-versa.

À propos des malentendus sur les inégalités de Heisenberg.— On parle souvent de “principe d’incertitude” pour désigner les inégalités de Heisenberg. Essayons de dissiper un certain nombre de confusions et malentendus véhiculés par cette dénomination populaire mais malencontreuse. Tout d’abord, attaquons-nous à “principe” : il ne s’agit pas d’un “principe”, puisque nous le démontrons ! L’inégalité n’a rien de mystérieux et coïncide avec une propriété bien connue de la transformation de Fourier : cf. annexe page 40, eq. (2.37). *Elle découle donc directement du choix d’une description “ondulatoire”.*

Concentrons-nous maintenant sur “incertitude” : cela nous laisserait penser qu’il y a une “incertitude” quantique prohibant une connaissance précise des propriétés physiques (à la fois la position et la vitesse). L’inégalité de Heisenberg souligne au contraire que la **nature des objets quantiques** (la fonction d’onde décrivant l’état de la particule) **ne permet pas de définir simultanément une position et une vitesse** (les attributs d’une particule ponctuelle). Autrement dit on ne peut pas concevoir d’expérience qui mesurerait simultanément ces deux grandeurs physiques.

Repensons à la (trop) brève description que nous avons donnée des expériences fondatrices de l’idée de dualité onde-corpuscule. Nous avons vu que la nature corpusculaire est révélée par une tache sur un écran, mais dans ce cas nulle information sur l’impulsion. D’autre part la mesure de l’impulsion (i.e. de la longueur d’onde) peut être effectuée par une expérience de diffraction ou d’interférence dans laquelle l’onde est délocalisée. L’analyse de la situation expérimentale permettant ces mesures nous suggère bien que ces grandeurs, x et p , sont incompatibles. Les exercices 2.24 et 2.25, page 47, proposent une analyse plus détaillée de cette idée. Le dernier exercice décrit un appareil de mesure plus astucieux.

Inégalité de Heisenberg temporelle.— La forme la plus générale de solution de l’équation de Schrödinger est une superposition d’états stationnaires. Si on oublie un instant la dépendance en espace⁷, la fonction d’onde a une dépendance temporelle qui peut être décomposée sur des ondes planes :

$$\psi(t) = \int dE \tilde{\psi}(E) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.30)$$

Si nous appelons Δt la largeur de la fonction $\psi(t)$ et ΔE la largeur de la fonction $\tilde{\psi}(E)$, nous en déduisons l’inégalité de Heisenberg temporelle :

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (2.31)$$

Durée de vie et largeur d’un niveau.— Considérons un atome d’hydrogène. L’étude du mouvement de l’électron autour du proton est un problème d’état lié (sauf si l’atome est ionisé)

⁷Écrivons les choses plus proprement en prenant en compte la dépendance en x . Nous avons noté les états stationnaires $\varphi_E(x)$. Une superposition de tels états s’écrit donc $\psi(x,t) = \int dE g(E) \varphi_E(x) e^{-iEt/\hbar}$. (2.31) relie la largeur de $g(E)$ à la largeur temporelle de $\psi(x,t)$ à x fixé (cf. exercice 5.3).

et l'énergie de liaison entre l'électron et le proton est quantifiée. Mis dans un de ses états excités, l'atome va se désexciter à cause du couplage au champ électromagnétique : il émet un photon par *émission spontanée*. Chaque niveau excité E_n est caractérisé par un taux de désexcitation Γ_n (ou une durée de vie $1/\Gamma_n$). La relation (2.31) nous indique donc que le niveau d'énergie E_n ne peut pas être défini à mieux que $\hbar\Gamma_n/2$. Dans une expérience de spectroscopie, les raies spectrales ont une largeur finie qui ne peut donc pas être réduite en deçà de la largeur intrinsèque $\hbar\Gamma_n/2$. Nous reviendrons sur cette remarque à la fin du cours, au chapitre 14.

☺ Les idées importantes :

- Dualité onde-corpuscule ; TRÈS important : les relations de Planck-Einstein et de Broglie.
- Résolution des problèmes où le potentiel est constant par morceaux.
EN PARTICULIER : le problème du puits infini unidimensionnel.
- États liés : confinement \Rightarrow équation de quantification & quantification de l'énergie.
- États de diffusion \Rightarrow spectre continu (solution $\forall E$).
- Aspects ondulatoires dans le franchissement d'une barrière de potentiel par un quanton.
- Le sens physique de $\tilde{\psi}(p)$.
- L'inégalité de Heisenberg.
- La transformation de Fourier.
- Les propriétés (2.49) et(2.57).

Annexe : Transformation de Fourier

Rappel : Séries de Fourier (transformation de Fourier discrète)

Si on considère une fonction $\psi(x)$ sur un intervalle fini $[-L/2, L/2]$ (ou une fonction périodique sur \mathbb{R} , de période L), il est possible de l'écrire sous la forme d'une série :

$$\psi(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \tilde{\psi}_n e^{ik_n x} \quad \text{où } k_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi n}{L} \quad (2.32)$$

où les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\psi}_n = \int_{-L/2}^{+L/2} \frac{dx}{L} \psi(x) e^{-ik_n x} \quad (2.33)$$

☞ **Exercice 2.10** : Calculer les coefficients de Fourier de la fonction définie par $\psi(x) = x$ sur $x \in [-L/2, L/2]$ et périodique : $\psi(x + L) = \psi(x)$.

Si on augmente L , le spectre des fréquences $k_n = 2\pi n/L$ devient alors de plus en plus dense. La décomposition des fonctions $\psi(x)$ définies sur \mathbb{R} se fait en prenant la limite $L \rightarrow \infty$. On doit alors combiner des ondes planes pour des fréquences $k \in \mathbb{R}$.

Transformation de Fourier

Soit $\psi(x)$ une fonction sommable⁸, sa transformée de Fourier est définie comme :

$$\tilde{\psi}(k) = \mathcal{F}[\psi(x)] \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{-ikx} \quad (2.34)$$

La transformée de Fourier inverse

$$\psi(x) = \mathcal{F}^\dagger[\tilde{\psi}(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \tilde{\psi}(k) e^{ikx} \quad (2.35)$$

correspond à la décomposition de la fonction $\psi(x)$ sur une base de fonctions harmoniques e^{ikx} , tout comme un vecteur d'un espace vectoriel peut se décomposer sur une certaine base (rappelons que l'espace des fonctions forme un espace vectoriel). La transformée de Fourier $\tilde{\psi}(k)$ s'interprète comme la composante de $\psi(x)$ sur le vecteur e^{ikx} .

On pourra trouver des informations sur la transformation de Fourier des fonctions et des distributions dans la référence [7] (tome 2).

Quelques propriétés

- Linéarité : Soit $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$ et f et g deux fonctions

$$\mathcal{F}[\alpha f(x) + \beta g(x)] = \alpha \tilde{f}(k) + \beta \tilde{g}(k) \quad (2.36)$$

- Si la fonction $\psi(x)$ a une largeur Δx , la largeur de sa transformée de Fourier est inversement proportionnelle : $\Delta k \sim 1/\Delta x$. Pour $a \in \mathbb{R}^+$

$$\mathcal{F}[\psi(x/a)] = a \tilde{\psi}(ka) \quad (2.37)$$

Comme nous allons voir, cette propriété va jouer un rôle particulièrement important (cf. l'inégalité de Heisenberg).

⁸une fonction sommable, $\psi(x) \in \mathcal{L}^1(\mathbb{R})$, est une fonction Lebesgue intégrable telle que $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)| < \infty$. Cette condition assure l'existence de la transformée de Fourier et que $\mathcal{F}^\dagger[\tilde{\psi}(k)] = \psi(x)$ presque partout. La théorie des distributions, en introduisant des objets plus singuliers comme la distribution de Dirac ou la valeur principale, permet de manipuler la transformée de Fourier de fonctions qui ne sont pas sommables (comprises alors comme des distributions).

✎ **Exercice 2.11** : à titre d'illustration, calculer les transformées de Fourier des fonctions :

$$\pi_a(x) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & \text{si } |x| < a/2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.38)$$

$$\psi(x) = e^{-|x|/a} \quad (2.39)$$

- Transformée de Fourier d'une gaussienne : Si $\psi(x) = e^{-x^2/2}$ alors $\tilde{\psi}(k) = e^{-k^2/2}$.
- La dérivation :

$$\mathcal{F}\left[\frac{d\psi(x)}{dx}\right] = ik\tilde{\psi}(k) \quad (2.40)$$

Cette relation suggère l'intérêt de la transformation de Fourier pour résoudre les équations différentielles linéaires à coefficients constants : dans l'espace de Fourier, l'équation différentielle prend la forme d'une équation algébrique.

• **Égalité de Parseval-Plancherel** : Soit deux fonctions $\psi(x)$ et $\chi(x)$. On note leurs transformées de Fourier $\tilde{\psi}(k)$ et $\tilde{\chi}(k)$. Alors⁹

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x)^* \chi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \tilde{\psi}(k)^* \tilde{\chi}(k)} \quad (2.41)$$

• **Produit de convolution** :

$$(f * g)(x) = (g * f)(x) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' f(x-x') g(x') \quad (2.42)$$

On montre que le produit de convolution est remplacé par un simple produit dans l'espace de Fourier.

$$\mathcal{F}[(f * g)(x)] = \sqrt{2\pi} \tilde{f}(k) \tilde{g}(k) \quad (2.43)$$

✎ **Exercice 2.12** : Démontrer toutes ces propriétés.

✎ **Exercice 2.13** (*) : Pour illustrer l'intérêt de l'équation (2.43), calculer la convolution de deux gaussiennes $g_a(x)$ et $g_b(x)$ où $g_a(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} e^{-x^2/(2a^2)}$.

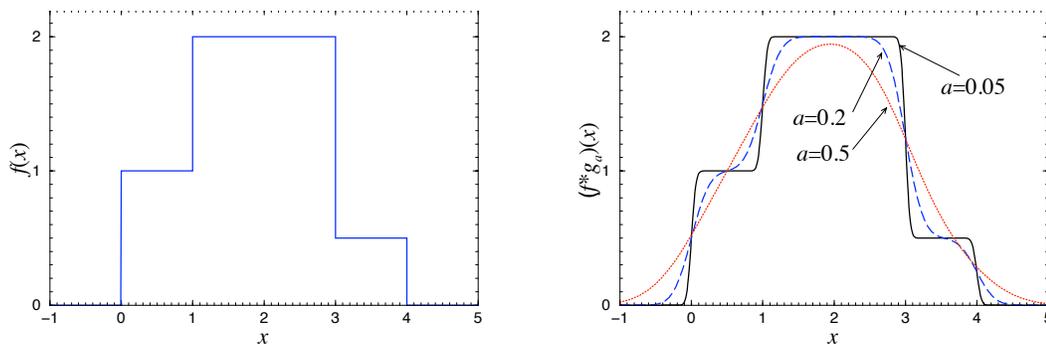


FIGURE 2.4 – Illustration de l'effet de la convolution : convolution de la fonction $f(x)$, représentée sur la figure de gauche, par une gaussienne $g_a(x)$ de largeur a .

⁹Nous verrons au chapitre 3 que cette relation correspond à écrire le produit scalaire de deux manières.

Annexe : Distributions

J'introduis dans cette annexe deux distributions qui seront utiles dans le texte : la distribution δ de Dirac et la valeur principale. Cette petite introduction ne vise pas à la rigueur mathématique mais plutôt à "faire sentir" ces notions pour une audience d'apprentis physiciens. Pour une présentation plus rigoureuse, le lecteur pourra se reporter à des ouvrages de mathématique [39, 7] ou [25] pour une présentation plus rapide.

Distribution $\delta(x)$ de Dirac

Définitions.— Nous introduisons une fonction $\varphi(x)$ rapidement décroissante à l'infini, de largeur $\Delta x \sim 1$ et de hauteur 1 telle que

$$\int_{\mathbb{R}} dx \varphi(x) = 1. \quad (2.44)$$

Nous utilisons cette fonction pour fabriquer une fonction de largeur ϵ et de hauteur $1/\epsilon$:

$$\delta^\epsilon(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\epsilon} \varphi\left(\frac{x}{\epsilon}\right), \quad (2.45)$$

telle que $\int_{\mathbb{R}} dx \delta^\epsilon(x) = 1$.

▣ **Exercice 2.14 :** Dessiner l'allure de $\varphi(x)$ et $\delta^\epsilon(x)$ en supposant que $\varphi(x)$ a son maximum en $x = a$ et décroît rapidement vers $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \varphi(x) = 0$ de part et d'autre de façon monotone. Quelle est la position du maximum de $\delta^\epsilon(x)$?

On peut vérifier que plusieurs candidates possibles sont (i) la fonction porte $\pi_{1/2}(x) = \theta(1/2 - |x|)$; (ii) la fonction en toile de tente $\frac{1}{2}e^{-|x|}$; (iii) la fonction sinus cardinal $\frac{1}{\pi} \frac{\sin x}{x}$; (iv) la lorentzienne $\mathcal{L}(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{x^2+1}$; (v) ou encore la gaussienne $g_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$.

Nous considérons maintenant une autre fonction $f(x)$ supposée régulière à l'origine (il suffit qu'elle soit continue et bornée). Nous calculons maintenant

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int dx \delta^\epsilon(x) f(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int du \varphi(u) f(\epsilon u) \quad (2.46)$$

Si nous pouvons intervertir limite et intégrale¹⁰ nous obtenons $f(0) \int du \varphi(u)$, i.e.

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int dx \delta^\epsilon(x) f(x) = f(0) \quad (2.47)$$

On admet qu'il est possible de définir $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta^\epsilon(x)$ indépendamment de l'intégrale. Nous fabriquons ainsi un objet singulier : "infini en $x = 0$ et nul partout ailleurs" ! Cet objet n'est pas une fonction mais une *distribution*, appelée la distribution de Dirac :¹¹

$$\delta(x) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta^\epsilon(x). \quad (2.48)$$

¹⁰On utilise le théorème de convergence dominée : soit $f_n(x)$, $n \in \mathbb{N}$, une suite de fonctions. Soit une fonction sommable $\psi(x)$, i.e. telle que $\int dx |\psi(x)| < \infty$. Si $|f_n(x)| < |\psi(x)| \forall n$ alors $\lim_{n \rightarrow \infty} \int dx f_n(x) = \int dx \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x)$.

¹¹Attention avec cette formulation imprécise, le point important n'est pas qu'elle soit infinie en zéro, ce qui est très imprécis, mais que $\int dx \delta(x) = 1$ bien qu'elle soit nulle partout. I.e. le poids de la distribution est concentré en $x = 0$.

L'objet de la théorie mathématique des distributions [39] est de montrer qu'il est possible de donner un sens précis à cette objet. Pour ce qui nous intéresse il suffit de se souvenir de la propriété fondamentale

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) f(x) = f(0)} \quad (2.49)$$

Notons qu'en l'absence d'intégrale on peut écrire

$$\delta(x) f(x) = \delta(x) f(0). \quad (2.50)$$

Une translation de l'argument de la fonction nous donne

$$\int dx \delta(x - a) f(x) = f(a). \quad (2.51)$$

Cette propriété nous montre l'intérêt de la distribution de Dirac pour un physicien, et l'origine physique de la terminologie. Elle nous permet de définir la densité d'une quantité physique concentrée en un point. Par exemple si nous considérons une particule ponctuelle de masse m placée sur une ligne en $x = a$, la densité de masse correspondante s'écrit $\mu(x) = m \delta(x - a)$. La notion est évidemment très utile pour écrire une densité de charges en électromagnétisme.

Propriétés.— Nous discutons maintenant quelques propriétés que nous pouvons aisément prouver en utilisant (2.49). Nous vérifions que la distribution est paire

$$\delta(-x) = \delta(x). \quad (2.52)$$

Lors d'une dilatation d'un facteur $1/\lambda$, où $\lambda \in \mathbb{R}^*$, la distribution est transformée selon

$$\delta(\lambda x) = \frac{1}{|\lambda|} \delta(x). \quad (2.53)$$

Cette propriété nous montre que si nous attribuons une dimension à la variable x , par exemple une longueur $[x] = L$, alors la distribution a la dimension inverse $[\delta(x)] = 1/L$.

Dans certaines situations, il peut arriver que la distribution de Dirac ait pour argument une fonction $f(x)$. Notons x_i les racines de la fonction, $f(x_i) = 0$. Dans ce cas on peut écrire

$$\delta(f(x)) = \sum_{x_i \text{ t.q. } f(x_i)=0} \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|} = \frac{1}{|f'(x)|} \sum_{x_i \text{ t.q. } f(x_i)=0} \delta(x - x_i) \quad (2.54)$$

▣ **Exercice 2.15** : Montrer que $\delta(x^2) = \frac{1}{|x|} \delta(x)$. Indication : Considérer $f(x) = x^2 - x_0^2$. Vérifier que le "peigne de Dirac" peut s'écrire : $\delta\left(\frac{\sin \pi x}{\pi}\right) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - n)$.

La distribution de Dirac nous permet de manipuler la dérivée d'une fonction discontinue. Considérons l'exemple de la fonction de Heaviside

$$\theta(x) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 1/2 & \text{si } x = 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (2.55)$$

Au sens des fonctions, $\theta(x)$ n'est pas continue en $x = 0$ et donc *a fortiori* n'est pas dérivable en ce point. Nous pouvons toutefois donner un sens à sa dérivée au sens des distributions. Pour cela nous introduisons la fonction $\theta^\epsilon(x) \stackrel{\text{def}}{=} [e^{-x/\epsilon} + 1]^{-1}$ (on pourra tracer cette fonction pour différentes valeurs du paramètre ϵ). On peut facilement vérifier que sa dérivée, $\frac{d}{dx} \theta^\epsilon(x) = \delta^\epsilon(x)$,

définit une fonction $\delta^\epsilon(x)$ tendant vers $\delta(x)$ à la limite $\epsilon \rightarrow 0$. La théorie des distributions permet de permuter limite et dérivation, si bien que

$$\boxed{\theta'(x) = \delta(x)} \quad (2.56)$$

Enfin la dernière propriété importante est obtenue en considérant la transformée de Fourier de la distribution de Dirac. Pour cela nous revenons à la fonction $\delta^\epsilon(x)$, de largeur $\Delta x \sim \epsilon$ et de hauteur $1/\epsilon$. Sa transformée de Fourier $\tilde{\delta}^\epsilon(k)$ est donc une fonction de largeur $\Delta k \sim 1/\epsilon$ et de hauteur 1 (on a en effet $\tilde{\delta}^\epsilon(k=0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \delta^\epsilon(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$). À la limite $\epsilon \rightarrow 0$ nous obtenons $\tilde{\delta}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. Ce résultat nous montre que la distribution de Dirac se décompose sur les ondes planes e^{ikx} comme

$$\boxed{\delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx}} \quad (2.57)$$

C'est une deuxième propriété importante et utile de la distribution de Dirac. Elle nous servira en particulier à normaliser les ondes planes et plus généralement les bases d'états continues (prochain chapitre).

▣ **Exercice 2.16** : À l'aide de cette dernière relation, vérifier que (2.35) est bien la transformation inverse de (2.34), c'est-à-dire : $\mathcal{F}^\dagger[\mathcal{F}[\psi(x)]] = \psi(x)$.

▣ **Exercice 2.17** : La distribution de Dirac dans l'espace tridimensionnelle est définie comme $\delta(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \delta(x)\delta(y)\delta(z)$. On rappelle l'équation de Poisson reliant le potentiel électrostatique et la densité de charges $\Delta V(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(\vec{r})$. Dédurre que

$$\Delta \frac{-1}{4\pi r} = \delta(\vec{r}) \quad (2.58)$$

Valeur principale

Il arrive souvent que l'intégrale $\int_{-A}^{+A} \frac{dx}{x}$ apparaisse dans les calculs. L'intégrale est mal définie : elle est divergente, cependant nous aimerions écrire que l'intégrale est nulle puisque nous intégrons une fonction impaire. La partie principale va nous permettre de formuler cela rigoureusement. Soit $f(x)$ une fonction régulière et A, B deux réels positifs. Nous définissons la distribution "Partie principale" (ou "valeur principale") $\mathcal{PP}\frac{1}{x}$ (ou $\text{vp}\frac{1}{x}$) par

$$\int_{-A}^{+B} dx f(x) \mathcal{PP}\frac{1}{x} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_{-A}^{-\epsilon} + \int_{+\epsilon}^{+B} \right) dx f(x) \frac{1}{x}, \quad (2.59)$$

pour toute fonction $f(x)$ régulière. La motivation de cette définition est claire : nous enlevons l'intervalle responsable de la divergence de l'intégrale $[-\epsilon, +\epsilon]$. En coupant le voisinage de l'origine de manière symétrique, nous donnons un sens à l'intégrale, comme nous l'illustrons maintenant :

$$\left(\int_{-A}^{-\epsilon} + \int_{+\epsilon}^{+B} \right) dx \frac{1}{x} = \ln(\epsilon/A) + \ln(B/\epsilon) = \ln(B/A). \quad (2.60)$$

Pris séparément, chaque morceau d'intégrale diverge logarithmiquement, cependant les deux divergences se compensent.

En écrivant la valeur principale comme " $\mathcal{PP}\frac{1}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\theta(|x|-\epsilon)}{x}$ ", nous rapprochons notre définition de celle de la distribution de Dirac.

De la même manière que nous avons introduit plusieurs définitions possibles de la distribution de Dirac, nous pouvons proposer d'autres définitions de la partie principale, par exemple

$$\mathcal{PP}\frac{1}{x} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{x}{x^2 + \epsilon^2} \quad (2.61)$$

ce qui est une manière d'écrire que, lorsque $|x| \gtrsim \epsilon$ on a " $\mathcal{PP}\frac{1}{x} \simeq \frac{1}{x}$ " mais pour $|x| \lesssim \epsilon$, la divergence est régularisée " $\mathcal{PP}\frac{1}{x} \simeq \frac{x}{\epsilon^2}$ ".

▣ **Exercice 2.18** : Vérifier que la valeur de l'intégrale $\int_{-A}^{+B} dx \mathcal{PP}\frac{1}{x}$ est la même pour les deux définitions.

Nous utilisons cette nouvelle définition pour donner un sens à l'intégrale $\int_0^\infty dk e^{ikx}$. Pour cela nous introduisons un régulateur $e^{-\epsilon k}$ avec $\epsilon \rightarrow 0^+$:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dk e^{ikx - \epsilon k} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\epsilon - ix} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{ix}{x^2 + \epsilon^2} + \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \right) \quad (2.62)$$

Nous reconnaissons deux définitions possibles pour la partie principale et la distribution de Dirac. D'où

$$\boxed{\int_0^\infty dk e^{ikx} = i \mathcal{PP}\frac{1}{x} + \pi \delta(x)} \quad (2.63)$$

ce que nous préférons parfois écrire de manière plus compacte

$$\mathcal{PP}\frac{1}{x} - i \pi \delta(x) = \frac{1}{x + i0^+} \quad (2.64)$$

où la notation assez courante " 0^+ " nous rappelle le régulateur $\epsilon \rightarrow 0^+$.

Exercices

☞ **Exercice 2.19 (*) : Invariance de jauge.**— En présence d'un champ magnétique $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ et d'un champ électrique $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}$, l'équation de Schrödinger pour une particule de charge q prend la forme $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{\nabla} - i\frac{q}{\hbar}\vec{A})^2 + q\phi\right]\psi(\vec{r}, t)$. Déduire l'expression du courant de probabilité en présence des potentiels scalaire et vecteur.

On fait subir la transformation suivante à la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) e^{-i\chi(\vec{r}, t)}$. Montrer que $\tilde{\psi}(\vec{r}, t)$ obéit à une équation de Schrödinger de la même forme, pour des nouveaux potentiels \tilde{A} et $\tilde{\phi}$. Quels sont les champs \vec{E} et \vec{B} correspondants ? À quoi correspond la transformation des potentiels ?

☞ **Exercice 2.20 : États liés d'un puits de potentiel.**— On considère un puits de potentiel : $V(x) = -V_0$ pour $|x| \leq a/2$ et $V(x) = 0$ pour $|x| \geq a/2$.

a) Symétrie de parité.— Soit $\psi(x)$ une solution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour un potentiel pair $V(x) = V(-x)$. Montrer que $\tilde{\psi}(x) = \psi(-x)$ est également solution. Montrer qu'il est possible de construire une solution paire et/ou impaire.

Nous étudions les états liés ($E < 0$) du problème. On introduit la notation $\frac{2mE}{\hbar^2} = -q^2 = -k_0^2 + k^2$ où $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$.

b) Solutions paires.— Donner l'expression de la fonction paire solution de l'équation de Schrödinger dans les différents intervalles. Justifier que la condition de raccordement est

$$\boxed{\left. \frac{d}{dx} \ln \psi(x) \right|_{a/2^-} = \left. \frac{d}{dx} \ln \psi(x) \right|_{a/2^+}} \quad (2.65)$$

Imposer la condition de raccordement et déduire l'équation de quantification. La résoudre graphiquement. Tracer l'allure des premières fonctions d'onde paires.

c) Solutions impaires.— Mêmes questions.

d) Que deviennent les solutions des deux équations de quantification dans la limite du puits profond $k_0 a \rightarrow \infty$?

e) Dans la limite inverse du puits peu profond, $k_0 a \rightarrow 0$, existe-t-il toujours des solutions paires/impaires ?

☞ **Exercice 2.21 : Marche de potentiel.**— Soit le potentiel $V(x) = V_0 \theta(x)$ décrivant une marche de potentiel.

a) Discuter la nature du spectre et les dégénérescences des états (on distinguera les cas $E < V_0$ et $E > V_0$).

b) On s'intéresse aux états de diffusion d'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < V_0$. Montrer qu'ils sont de la forme $\psi(x) = e^{+ikx} + r e^{-ikx}$ pour $x < 0$ et $\psi(x) = B e^{-qx}$ pour $x > 0$. Préciser l'expression de q en fonction de E . Calculer B et r et vérifier en particulier que $|r| = 1$, ce qu'on interprètera. Tracer soigneusement l'allure de $|\psi(x)|^2$.

c) On considère maintenant les états de diffusion d'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > V_0$, incidents de la gauche, i.e. de la forme $\psi(x) = e^{+ikx} + A e^{-ikx}$ pour $x < 0$ et $\psi(x) = B e^{+iKx}$ pour $x > 0$. Exprimer K en fonction de E . Calculer A et B (on pourra réutiliser les résultats de la question b). Déduire que les probabilités de transmission et de réflexion sont données respectivement par $T = \frac{4kK}{(k+K)^2}$ et $R = \left(\frac{k-K}{k+K}\right)^2$. Discuter les limites $E/V_0 \rightarrow \infty$ et $E \rightarrow V_0^+$.

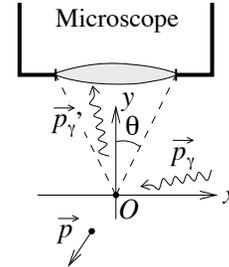
Indication : Les probabilités de transmission et réflexion sont définies par les équations (2.17).

☞ **Exercice 2.22 :** Soit une fonction d'onde gaussienne $\psi(x) = \frac{1}{(\pi a^2)^{1/4}} e^{-x^2/2a^2}$. Calculer Δx_ψ , Δp_ψ puis vérifier que le produit satisfait l'inégalité de Heisenberg.

▣ **Exercice 2.23** : Mêmes questions pour les états stationnaires du puits infini : $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ pour $x \in [0, a]$ et nulle ailleurs.

▣ **Exercice 2.24 (**)** : **Un point de vue expérimental sur l'inégalité de Heisenberg : le microscope de Bohr.**— Observer un système à l'aide d'un appareil optique signifie que l'on sonde le système avec des photons. Nous allons voir que ce processus de mesure induit une perturbation sur l'état du système, dont on ne peut pas faire abstraction.

a/ *Incertitude sur l'impulsion de la particule.*— On envoie de la lumière sur une particule initialement immobile placée au centre d'un repère. On imagine que le processus de mesure ne met en jeu qu'un seul photon d'impulsion initiale \vec{p}_γ qui interagit avec la particule. Si le photon est observé, son impulsion \vec{p}'_γ après l'interaction doit se trouver dans le cône d'ouverture 2θ (d'après la relation de Broglie on a $|\vec{p}'_\gamma| = h/\lambda$).



Dans quel intervalle l'impulsion p_x de la particule après l'interaction est-elle alors comprise ? Autrement dit quelle est l'incertitude Δp_x associée à cette mesure ? Comment minimiser cette incertitude ?

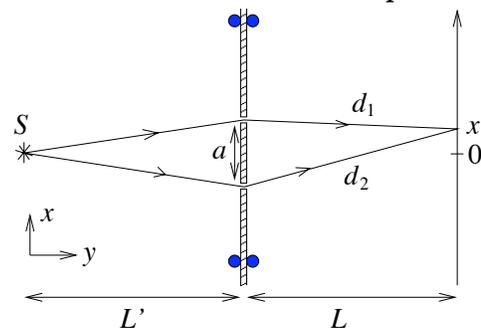
b/ *Pouvoir de résolution : incertitude sur la position de la particule.*— Lorsqu'on observe une source lumineuse, la diffraction fait correspondre à un objet ponctuel une tache, c'est pourquoi l'appareil (un microscope) ne permet pas de distinguer des détails sur des échelles de distance inférieures à $\delta = \lambda/\sin\theta$, appelé pouvoir de résolution. Quelle est l'incertitude Δx sur la position de la particule ?

c/ *Relation de Heisenberg.*— Déduire la valeur de $\Delta x \Delta p_x$.

A.N. : La longueur d'onde de la lumière diffusée est $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$ et l'ouverture angulaire $\theta = 10^\circ$. La vitesse de la particule passant devant l'appareil de mesure est $v_x = 1 \text{ m/s}$. Calculer $\Delta p_x/p_x$ pour (i) un grain de poussière de masse $m_g = 10^{-10} \text{ kg}$ puis (ii) un électron de masse $m_e = 10^{-30} \text{ kg}$.

▣ **Exercice 2.25 (**)** : **Une expérience de pensée sur la dualité onde-corpuscule.**

a/ *Expérience d'interférences.*— Une source ponctuelle émet de la lumière interceptée par une plaque percée par deux trous distants de a . On admet que les deux trous se comportent comme deux sources ponctuelles cohérentes et synchrones. L'intensité lumineuse reçue sur l'écran distant de L des trous est donc de la forme $I(x) = |A \cos kd_1 + A \cos kd_2|^2$. Calculer l'interfrange i_f de la figure d'interférences observée sur l'écran (on supposera que $L \gg a$).



b/ *Par quel trou passe le photon ?*— Dans un second temps on modifie l'expérience pour permettre une détection du chemin suivi par un photon : la plaque est montée sur des roulements pour pouvoir se déplacer librement de haut en bas. On place le détecteur de photons en $x = 0$ et on mesure simultanément les déplacements de la plaque. Quelle est la variation d'impulsion $\delta \vec{p}$ du photon lorsqu'il passe par le trou du haut ? Et par celui du bas ? (On supposera que $L' \rightarrow \infty$, ainsi l'impulsion du photon avant le passage par un trou est $\vec{p} = \vec{u}_y h/\lambda$).

c/ *La variation d'impulsion du photon est transférée à la plaque.* Pour savoir par quelle trou est passé le photon il faut donc mesurer si la plaque a une impulsion $P_x = \pm \delta p_x$, ce qui nécessite

une précision $\Delta P_x < \delta p_x$. D'après l'inégalité de Heisenberg

$$\Delta P_x \Delta X_p > \hbar \quad (2.66)$$

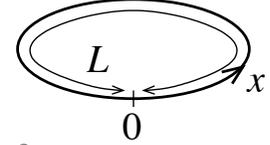
l'incertitude maximum admise sur l'impulsion est associée à une incertitude ΔX_p minimum sur la position de la plaque. Que vaut-elle ?

d/ Pourquoi la mesure du chemin emprunté par le photon (i.e. la localisation spatiale) est-elle incompatible avec l'observation des franges d'interférences (i.e. la mesure de la longueur-d'onde-impulsion) ?

Problème : Courant permanent

A. Équation de Schrödinger sur un anneau

On considère une particule libre se déplaçant sur un anneau de périmètre L , ce qui revient à étudier l'équation de Schrödinger sur l'intervalle $[0, L]$.



1/ Quelles sont les conditions aux limites satisfaites par la fonction d'onde ?

2/ Montrer que les fonctions d'onde décrivant les états stationnaires sont de la forme $\psi_n(x) = C e^{2i\pi n x/L}$ pour $n \in \mathbb{Z}$. Que vaut la constante de normalisation C ?

3/ Donner les énergies correspondantes et discuter les dégénérescences.

B. Équation de Schrödinger en présence d'un champ magnétique

Le Hamiltonien en présence d'un champ magnétique est obtenu en faisant la substitution $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}$ où e est la charge de l'électron et \vec{A} le potentiel vecteur. L'équation de Schrödinger dépendant du temps pour une particule soumise à un champ magnétique $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ et à un potentiel V s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{\nabla} - i\frac{e}{\hbar} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (2.67)$$

On rappelle que $\vec{\nabla}$ est l'opérateur gradient.

1/ Si l'état de la particule est décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$, on lui associe la densité de courant de probabilité $\vec{J}_\psi = \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \vec{D} \psi - (\vec{D}^* \psi^*) \psi \right] = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\psi^* \vec{D} \psi \right)$ où nous avons introduit $\vec{D} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\nabla} - i\frac{e}{\hbar} \vec{A}$, appelé "dérivée covariante". Calculer $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_\psi$ et montrer que \vec{J}_ψ satisfait une équation de conservation avec la densité de probabilité.

2/ *Anneau traversé par un flux magnétique.* – On rappelle que le flux magnétique traversant un circuit \mathcal{C} est égal à la circulation du potentiel vecteur le long du circuit : $\Phi(\mathcal{C}) = \int_{\mathcal{C}} d\vec{l} \cdot \vec{A}$.

On revient au problème de la question **A** d'un anneau de périmètre L , maintenant traversé par un flux magnétique ϕ . Il existe différents choix possibles pour le potentiel vecteur (choix de jauge) ; vérifier que le potentiel vecteur dans l'anneau peut être choisi constant, égal à $A = \phi/L$.

C. Spectre de l'anneau traversé d'un flux magnétique

D'après les questions précédentes on voit que l'équation de Schrödinger dans l'anneau s'écrit : $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d}{dx} - i\frac{e}{\hbar} A \right)^2 \psi(x) = E \psi(x)$, avec $A = \phi/L$.

1/ Vérifier que les fonctions d'ondes introduites dans la partie **A** sont encore solutions de l'équation de Schrödinger. Déduire les nouvelles valeurs des énergies correspondantes, qu'on exprimera en fonction du rapport $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \phi/\phi_0$ où $\phi_0 = h/e$ est le quantum de flux.

2/ Tracer le spectre $\{E_n(\phi)\}$ en fonction de α (on tracera les premiers niveaux $E_0, E_1, E_{-1}, E_2, E_{-2}, \dots$). Comment le spectre est-il modifié lorsqu'on ajoute un quantum de flux à travers l'anneau : $\alpha \rightarrow \alpha + 1$?

3/ *A. N.* : Donner la valeur du quantum de flux en Gauss. μm^2 (on rappelle 10^4 Gauss = 1 T). On suppose que le flux à travers l'anneau vaut $\phi = \phi_0$ pour un champ $B = 1$ Gauss. Quelle est la surface de l'anneau ?

D. Courant permanent d'un électron dans l'état ψ_n

On va voir que la présence du flux magnétique induit un courant dans l'anneau. La nature non dissipative de ce courant est à l'origine de la dénomination "courant permanent" (bien évidemment, si on coupe le champ magnétique, le courant disparaît !). Nous allons vérifier que le courant permanent associé à un état propre $|\psi_n\rangle$ peut s'exprimer comme une dérivée de l'énergie propre E_n associée. Cette relation est un cas particulier du théorème de Feynman-Hellmann.

D'après le **B**, le courant électrique associé à un état ψ est : $I_\psi = \frac{e\hbar}{m} \text{Im}(\psi^* D_x \psi)$ où $D_x \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dx} - i\frac{e}{\hbar}A$ est la dérivée covariante.

1/ Vérifier par analyse dimensionnelle que I_ψ a bien la dimension d'un courant pour le problème unidimensionnel.

2/ Calculer le courant, noté $I_n(\phi)$, associée aux états $\psi_n(x)$ en présence du potentiel vecteur $A = \phi/L$.

3/ Vérifier que : $I_n(\phi) = -\frac{\partial E_n(\phi)}{\partial \phi}$. En écrivant $E_n(\phi) = \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle$, retrouver cette relation de manière plus directe.

4/ *A. N.* : Calculer le courant I_0/α dans un anneau de périmètre $L = 10 \mu\text{m}$.

E. Courant permanent de N électrons

On utilise le résultat de la question précédente pour calculer le courant permanent dû à N électrons dans un anneau. On négligera le spin de l'électron qui sera traité comme un "fermion sans spin". (Cette partie du problème requiert de connaître le principe de Pauli qui sera exposé au chapitre 11. L'idée en est toutefois simple : les électrons sont des fermions, donc l'état fondamental à N électrons est obtenu en "empilant" les particules dans les états quantiques à un électron, comme la figure 11.3 p. 190 le montre).

1/ Dessiner les niveaux d'énergie $E_n(\alpha)$ pour $\alpha \in [-1/2, +1/2]$.

2/ **N pair.**— Illustrer sur le schéma précédent l'occupation des états pour un flux donné t.q. $\alpha \in [0, 1/2]$. En déduire le courant permanent des N électrons, noté I_N .

3/ **N impair.**— même question.

4/ Le spectre (l'ensemble des $E_n(\alpha)$) est invariant sous $\alpha \rightarrow -\alpha$ et $\alpha \rightarrow \alpha + 1$. On en déduit que le courant *total* est également périodique mais antisymétrique : $I_N(\alpha) = -I_N(-\alpha)$. Représenter $I_N(\alpha)$ lorsque N est pair puis lorsque N est impair.

5/ Dans les expériences le courant est mesuré sur un très grand nombre d'anneaux. Si on suppose que les deux parités de N sont équiprobables, montrer que $\bar{I} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(I_{N \text{ pair}} + I_{N \text{ impair}})$ a une période moitié en fonction du flux. Illustrer ce résultat.

Magnetization of mesoscopic copper rings : Evidence for persistent currents L. P. Lévy, G. Dolan, J. Dunsmuir, and H. Bouchiat Phys. Rev. Lett. 64, 2074-2077 (1990)

Chapitre 3

Formalisme de Dirac – Postulats (1)

3.1 Introduction

Comme nous l’avons évoqué dans l’introduction, il existe une formulation plus abstraite de la mécanique quantique que celle donnée par Schrödinger sous forme d’équation d’onde. Cette formulation est celle proposée par W. Heisenberg sous le nom de “mécanique des matrices”.

Nous avons déjà fait appel à différentes représentations de la fonction d’onde :

- Une représentation dans l’espace physique : $\psi(x)$ représente l’amplitude de (densité de) probabilité pour se trouver en x .
- Une représentation dans l’espace des impulsions : $\tilde{\psi}(p)$ représente l’amplitude de (densité de) probabilité pour que le quanton ait une impulsion p .

Ces deux fonctions contiennent exactement la même information. Nous pourrions aller plus loin et chercher encore d’autres représentations... ou même nous passer d’une représentation particulière. C’est l’objet des notations de Dirac. De même qu’il est préférable de travailler avec la notion de vecteur plutôt qu’avec la donnée de ses coordonnées, ce qui fait appel à un choix particulier de base, nous allons voir que les fonctions d’onde $\psi(x)$ et $\tilde{\psi}(p)$ ne sont que les “coordonnées” du vecteur d’état ψ dans des bases particulières.

Plan des prochains paragraphes.– Dans la première partie du chapitre nous discutons les conséquences des trois premiers postulats redéfinissant les concepts, que nous avons énoncés dans la section 1.4. Dans la section suivante nous discuterons les postulats de mesure et dans le chapitre 5 le postulat d’évolution.

3.2 Prélude : espace des fonctions d’onde

L’ensemble \mathcal{F} des fonctions forme un espace vectoriel construit sur le corps des nombres complexes \mathbb{C} . Pour cela \mathcal{F} est muni de la loi d’addition interne $\psi(\vec{r}) + \chi(\vec{r})$, où ψ et $\chi \in \mathcal{F}$, et de la loi de multiplication externe $\alpha\psi(\vec{r})$ où $\alpha \in \mathbb{C}$.

Par la suite je raisonne sur les fonctions d’onde en dimension un pour alléger les notations. La généralisation ne présente pas de difficulté.

Produit scalaire.– L’espace vectoriel \mathcal{F} est muni du produit hermitien défini par l’équation (1.12).

Bases discrètes.— $\{u_n(x)\}$ est une base discrète de fonctions d'onde orthonormées si

$$\int dx u_n^*(x) u_{n'}(x) = \delta_{n,n'} \quad (3.1)$$

On a la relation de fermeture (ou de “complétude”)

$$\sum_n u_n(x) u_n^*(x') = \delta(x - x') \quad (3.2)$$

Décomposition d'un état dans la base : si on considère une fonction d'onde quelconque $\psi(x)$, il existe une décomposition unique $\psi(x) = \sum_n \psi_n u_n(x)$ où les composantes ψ_n sont données par $\psi_n = \langle u_n | \psi \rangle = \int dx u_n^*(x) \psi(x)$.

▮ **Exercice 3.1 :** Soient deux fonctions d'onde $\psi(x)$ et $\chi(x)$, vérifier que le produit scalaire s'exprime à l'aide de leurs composantes dans la base $\{u_n(x)\}$ comme $\langle \psi | \chi \rangle = \sum_n \psi_n^* \chi_n$.

Bases continues.— Nous aurons toutefois à considérer également des bases orthonormées, dont les vecteurs de base sont indicés par un paramètre continu, que nous notons α . Dans ce cas rappelons que la normalisation s'écrit comme :

$$\int dx u_\alpha^*(x) u_{\alpha'}(x) = \delta(\alpha - \alpha') \quad (3.3)$$

L'analogie de (3.2) est bien sûr

$$\int d\alpha u_\alpha(x) u_\alpha^*(x') = \delta(x - x') \quad (3.4)$$

Exemple 1 de base continue : ondes planes.— Un premier exemple de bases continues est celui des ondes planes $\phi_p(x)$, avec $p \in \mathbb{R}$, données par l'équation (2.20) et décrivant un quanton d'impulsion p . On a $\int dx \phi_p^*(x) \phi_{p'}(x) = \delta(p - p')$.

Exemple 2 de base continue : quanton localisé spatialement.— On peut également considérer la base des fonctions d'onde décrivant un quanton localisé en $x_0 \in \mathbb{R}$:

$$\xi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) \quad (3.5)$$

De manière évidente $\int dx \xi_{x_0}^*(x) \xi_{x'_0}(x) = \delta(x_0 - x'_0)$.

▮ **Exercice 3.2 :** Donner l'expression des fonctions d'onde des deux bases précédentes dans l'espace réciproque : $\tilde{\phi}_{p_0}(p)$ et $\tilde{\xi}_{x_0}(p)$. Interprétation ?

Opérateurs linéaires.— Les **observables** physiques (quantités physiques) sont représentées par des opérateurs linéaires hermitiques agissant dans \mathcal{F} . Un opérateur A fait correspondre à un état ψ un nouvel état $\psi' = A\psi$. Discutons deux exemples importants.

- **L'opérateur de position \hat{x} .**— Lorsque la particule se trouve localisée spatialement, une unique valeur x_0 est associée à la position ($\Delta x_{\xi_{x_0}} = 0$). Agissant sur l'état quantique décrit par la fonction d'onde $\xi_{x_0}(x)$, l'opérateur \hat{x} peut donc être remplacé par x_0 : $(\hat{x}\xi_{x_0})(x) = x_0 \xi_{x_0}(x)$ (autrement dit $\xi_{x_0}(x)$ est un état propre de l'opérateur \hat{x} pour la valeur propre x_0). On a donc $(\hat{x}\xi_{x_0})(x) = x_0 \delta(x - x_0) = x \delta(x - x_0) = x \xi_{x_0}(x)$. Cette dernière égalité nous montre, puisque les $\xi_{x_0}(x)$ forment une base, que l'action de l'opérateur position sur une fonction d'onde quelconque correspond à la multiplication par x :

$$\boxed{(\hat{x}\psi)(x) = x \psi(x)} \quad (3.6)$$

- **L'opérateur d'impulsion \hat{p} .**— De la même manière, l'état “onde plane” $\phi_p(x)$ est caractérisé par une unique valeur de l'impulsion : p (i.e. $\Delta p_{\phi_p} = 0$). Agissant sur ϕ_p , l'opérateur \hat{p} peut être substitué par p : $(\hat{p}\phi_p)(x) = p\phi_p(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$, d'où

$$\boxed{(\hat{p}\psi)(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x)} \quad (3.7)$$

Principe de correspondance.— Maintenant que nous avons déterminé l'action des opérateurs position et impulsion dans l'espace de Hilbert, le principe de correspondance nous permet de construire n'importe quelle autre fonction des variables canoniquement conjuguées. Par exemple l'opérateur représentant l'énergie est donné en remplaçant x et p dans la fonction de Hamilton par les opérateurs $H(x, p) \rightarrow H(\hat{x}, \hat{p})$. En cas d'ambiguïté, si un l'énergie contient un terme xp qui donnerait un terme non hermitien (cf. ci-dessous), on symétrisera le résultat, i.e. $xp \rightarrow \frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x})$.

▣ **Exercice 3.3 :** Quelle est l'action de l'opérateur “énergie” (l'hamiltonien) $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$ sur la fonction d'onde $(\hat{H}\psi)(x)$? Quelle forme prend l'équation $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = (\hat{H}\psi)(x, t)$?

▣ **Exercice 3.4 :** Comment agissent \hat{x} et \hat{p} sur les fonctions d'onde dans l'espace des impulsions ? Dédurre l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde dans l'espace des impulsions $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(p, t) = (\hat{H}\tilde{\psi})(p, t)$. La résoudre dans le cas libre.

3.3 Formalisme de Dirac

3.3.1 Espace de Hilbert et vecteurs d'état

Espace de Hilbert.— Comme nous l'avons annoncé, nous allons maintenant nous passer du choix d'une représentation particulière. Les états quantiques sont décrits par des vecteurs d'un espace des états, l'espace de Hilbert \mathcal{H} . La fonction d'onde $\psi(x) \in \mathcal{F}$ doit donc être comprise comme l'ensemble des “composantes” d'un vecteur $\psi \in \mathcal{H}$ (la coordonnée spatiale x joue le rôle d'indice).

Produit scalaire.— L'espace vectoriel des états, construit sur le corps des complexes, est muni d'un produit hermitien. Soit $\psi, \chi \in \mathcal{H}$, le produit scalaire est noté $\langle \psi | \chi \rangle$ et satisfait la propriété

$$\boxed{\langle \psi | \chi \rangle = \langle \chi | \psi \rangle^*} \quad (3.8)$$

Autrement dit : soient $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ et $\chi_1, \chi_2 \in \mathcal{H}$, le produit scalaire est *linéaire* par rapport au second argument

$$\langle \psi | \alpha\chi_1 + \beta\chi_2 \rangle = \alpha\langle \psi | \chi_1 \rangle + \beta\langle \psi | \chi_2 \rangle \quad (3.9)$$

et *antilinéaire* par rapport au premier

$$\langle \alpha\chi_1 + \beta\chi_2 | \psi \rangle = \alpha^* \langle \chi_1 | \psi \rangle + \beta^* \langle \chi_2 | \psi \rangle \quad (3.10)$$

Remarquons que ces propriétés découlent de la définition (1.12). Comme tout bon produit scalaire, il permet de définir une norme (positive) $\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle$ et d'autre part $\langle \psi | \psi \rangle = 0$ ssi ψ est le vecteur nul de l'espace de Hilbert.

Interprétation physique du produit scalaire.— Le produit scalaire $\langle \psi | \chi \rangle$ s’interprète comme l’amplitude de probabilité pour qu’étant dans l’état χ , le système soit observé dans l’état ψ . (Cette interprétation s’éclaircira avec la présentation des postulats de mesure).

Normalisation : L’interprétation physique impose de considérer des vecteurs normés $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Gardons toutefois en mémoire que les bases continues sont normalisées selon la condition : $\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$, où α est un paramètre continu indiquant les états (l’impulsion dans le cas des ondes planes).

Conséquence : Considérons un système dans un état quantique $|\psi\rangle = a|u_1\rangle + b|u_2\rangle$ où les deux états $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$ sont orthogonaux (on doit donc avoir $|a|^2 + |b|^2 = 1$). *Les coefficients a et b sont les amplitudes de probabilité de se trouver respectivement dans les états $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$.*

Vecteur dual – Ket et Bra.— Nous avons introduit la notation $\langle \phi | \varphi \rangle$ pour le produit scalaire de deux vecteurs d’état. De même que le produit scalaire $V^\dagger W$ entre deux vecteurs colonne V et W de \mathbb{C}^N se sépare en un vecteur ligne complexe conjugué (*son dual*) et le vecteur colonne, l’idée simple de Dirac est de noter simplement le vecteur φ comme $|\varphi\rangle$ (un “ket”) et son dual comme $\langle \varphi|$ (un “bra”)¹. Le produit scalaire est donc le produit d’un bra par un ket :

$$\underbrace{\langle \phi | \varphi \rangle}_{\text{Bracket}} \equiv \underbrace{\langle \phi |}_{\text{Bra}} \times \underbrace{|\varphi \rangle}_{\text{Ket}} \quad (3.11)$$

Il va sans dire qu’il n’y a rien à comprendre dans cette équation.

Espace de Hilbert de dimension finie.— En général l’espace de Hilbert est de dimension infinie. S’il est de dimension finie, N , il est isomorphe à \mathbb{C}^N . Introduisons une base orthonormée $\{|n\rangle\}_{n=1, \dots, N}$, alors les opérateurs peuvent être représentés par des matrices $N \times N$ à coefficients complexes dans cette base.

▣ **Exercice 3.5 :** *Considérons un espace de Hilbert de dimension 3 dont une base est $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$.*

a/ Écrire le vecteur colonne associé à $|\psi\rangle = \mathcal{N}(|u_1\rangle - 2i|u_3\rangle)$. Calculer \mathcal{N} pour que le vecteur soit normé. Quel objet est associé au bra $\langle \psi|$?

b/ On introduit $|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(i|u_1\rangle + |u_2\rangle)$. Calculer le produit scalaire $\langle \psi | \chi \rangle$.

c/ Écrire la matrice représentant l’opérateur $A = i|u_1\rangle\langle u_3| + |u_2\rangle\langle u_2| - i|u_3\rangle\langle u_1|$. Vérifier que la matrice est hermitique. Diagonaliser la matrice.

3.3.2 Opérateurs linéaires et observables

Opérateurs linéaires.— Un opérateur linéaire² A fait correspondre un vecteur à un autre vecteur : $|\psi'\rangle = |A\psi\rangle \equiv A|\psi\rangle$. Il doit satisfaire :

$$A(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle) = \alpha A|\psi_1\rangle + \beta A|\psi_2\rangle \quad (3.12)$$

Éléments de matrice.— Les éléments de matrice de l’opérateur A sont obtenus en le “sandwichant” entre un bra et un ket : $\langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle$.

Produit d’opérateurs.— L’opérateur produit entre deux opérateurs A et B se définit comme : $(AB)|\psi\rangle = A(B|\psi\rangle)$.

¹Les termes “bra” et “ket” viennent de la section du mot anglais “bracket” (crochet) désignant le produit scalaire. Le lecteur (ou la lectrice) troublé(e) par la notation de Dirac pourra toujours se souvenir de l’analogie avec les vecteurs colonnes de l’espace vectoriel \mathbb{C}^N , muni du produit scalaire $V^\dagger W$. La structure est la même.

²Dans \mathbb{C}^N , il s’agit d’une matrice.

Dernière remarque : Un opérateur fait correspondre à un ket un autre ket. L'objet obtenu en multipliant un ket par un bra (attention à l'ordre!) $|\psi\rangle\langle\chi|$ est donc un opérateur (alors que $\langle\psi|\chi\rangle$ est un nombre). En effet, faisons agir $|\psi\rangle\langle\chi|$ sur un vecteur :

$$(|\psi\rangle\langle\chi|)|\varphi\rangle = |\psi\rangle\langle\chi|\varphi\rangle \equiv \langle\chi|\varphi\rangle|\psi\rangle \quad (3.13)$$

La dernière permutation est licite car $\langle\chi|\varphi\rangle$ est un nombre. Le résultat est bien un vecteur, QED. Cette petite manipulation fait commencer à sentir la puissance des notations de Dirac.

Projecteur.— Soit $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, l'opérateur

$$\Pi_\psi \stackrel{\text{def}}{=} |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.14)$$

est le projecteur sur le vecteur³ $|\psi\rangle$.

▣ **Exercice 3.6** : Vérifier que Π_ψ est idempotent ($\Pi_\psi^2 = \Pi_\psi$).

Relation de fermeture.— Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{H} , i.e. $\langle u_n|u_{n'}\rangle = \delta_{n,n'}$, l'identité peut évidemment être représentée comme une somme de projecteurs sur les vecteurs de base :

$$\boxed{\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = 1} \quad (3.15)$$

Nous verrons que ce type de relation est très utile⁴. Ces relations sont le pendant de (3.1,3.2).

Commutateur.— Soient deux opérateurs A et B agissant dans \mathcal{H} , nous définissons le commutateur comme :

$$[A, B] \stackrel{\text{def}}{=} AB - BA \quad (3.16)$$

Si le commutateur est nul on dit que “les opérateurs commutent” : $[A, B] = 0 \Rightarrow AB = BA$.

▣ **Exercice 3.7** : Démontrer la relation (très utile) : $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$.
Déduire des relations analogues pour $[ABC, D]$ puis $[AB, CD]$.

Conjugaison hermitique.— Soit A un opérateur agissant dans \mathcal{H} . L'opérateur conjugué hermitique est noté A^\dagger . Il est défini par :

$$\langle\psi|A\varphi\rangle = \langle A^\dagger\psi|\varphi\rangle \quad (3.17)$$

Autrement dit :

$$\boxed{\langle\psi|A|\varphi\rangle^* = \langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle} \quad (3.18)$$

Si on note $\langle\psi_1|A|\psi_2\rangle = A_{12}$ l'élément de matrice, la conjugaison hermitique agit comme la transposition + la conjugaison complexe : $(A^\dagger)_{12} = (A_{21})^*$.

• *Propriétés.*— Soient $\alpha \in \mathbb{C}$, $|\psi\rangle, |\chi\rangle \in \mathcal{H}$ et A, B et C des opérateurs. On a : $(A^\dagger)^\dagger = A$, $(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger$, $(\alpha A)^\dagger = \alpha^* A^\dagger$

³On peut s'en convaincre très facilement si on repense à l'analogie avec \mathbb{C}^N .

⁴Dans le cas d'une base continue $\{|u_\alpha\rangle\}$, la relation de fermeture prend naturellement la forme : $\int d\alpha |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha| = 1$.

- La conjugaison hermitique agit donc sur les objets suivants comme :

$$\alpha \leftrightarrow \alpha^* \quad (3.19)$$

$$|\psi\rangle \leftrightarrow \langle\psi| \quad (3.20)$$

$$A \leftrightarrow A^\dagger \quad (3.21)$$

$$|\psi\rangle\langle\chi| \leftrightarrow |\chi\rangle\langle\psi| \quad (3.22)$$

$$ABC \leftrightarrow C^\dagger B^\dagger A^\dagger \quad (3.23)$$

▣ **Exercice 3.8** : Conjuguer $\alpha \langle\phi|A|\psi\rangle\langle\chi|BC$.

▣ **Exercice 3.9** : Exprimer $[A, B]^\dagger$ comme un commutateur des opérateurs conjugués.

Opérateur hermitique (ou auto-adjoint).— A est appelé un opérateur hermitique si $A = A^\dagger$. Les **observables** physiques sont représentées par des opérateurs hermitiques (pour une justification physique, cf. note de bas de page 80 de la page 19 et le chapitre sur la mesure).

Spectre d'un opérateur (*rappels du cours d'algèbre linéaire*).— Soit A un opérateur. $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ est un vecteur propre associé à la valeur propre $\lambda \in \mathbb{C}$ s'ils satisfont l'équation $A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$. Le spectre des valeurs propres est obtenu en trouvant les racines du polynôme caractéristique $P(\lambda) = \det(A - \lambda\mathbb{I})$. Si $\dim\mathcal{H} = N$, $P(\lambda)$ est un polynôme de degré N en λ qui admet N racines complexes. La matrice qui représente l'opérateur A est dite diagonalisable s'il est possible de trouver N vecteurs propres.

Opérateur hermitique : Soit A un opérateur. Il est dit hermitique (ou auto-adjoint) si $A = A^\dagger$.

Opérateur unitaire : Un opérateur U est unitaire si son inverse coïncide avec son hermitique conjugué $U^{-1} = U^\dagger$. Ces opérateurs jouent un rôle important dans les espaces vectoriels construits sur le corps des complexes puisqu'ils réalisent les *changements de bases*.

Exemple : Diagonalisons la matrice $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, i.e. trouvons les couples $(\lambda \in \mathbb{R}, X \in \mathbb{C}^2)$ qui satisfont

$$\sigma_x X = \lambda X \quad (3.24)$$

Le polynôme caractéristique est $P(\lambda) = \det(\sigma_x - \lambda\mathbb{I}) = \lambda^2 - 1$ (\mathbb{I} désigne la matrice identité 2×2). Il possède deux racines $\lambda_\pm = \pm 1$.

1. Cherchons le vecteur propre X_+ associé à $\lambda = \lambda_+$. Écrivons⁵ $X^\text{T} = (x, y)$, le système (3.24) donne deux équations identiques (évidemment puisque $\det(\sigma_x - \lambda_+\mathbb{I}) = 0$) : $y = x$. Le vecteur propre est donc $X_+^\text{T} = (1, 1)$.
2. De même, pour $\lambda = \lambda_-$, on trouve $X_-^\text{T} = (1, -1)$. Les deux vecteurs sont orthogonaux, $X_-^\text{T} X_+ = 0$, car la matrice σ_x est hermitique.

Finalement, **on normalise les vecteurs** :

$$X_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad X_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

▣ **Exercice 3.10** : Diagonaliser la matrice $\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix}$. Étudier les limites $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$.

⁵Le vecteur X est un vecteur colonne. X^T désigne la transposition, i.e. le vecteur ligne correspondant.

☞ **Exercice 3.11** : Soit A un opérateur hermitique. Montrer que ses valeurs propres sont réelles et qu'il existe une base de vecteurs propres orthogonaux (autrement dit, toute matrice hermitique peut être diagonalisée à l'aide d'une matrice unitaire).

☞ **Exercice 3.12** : **Représentation spectrale d'un opérateur.**— Soit A un opérateur hermitique dont les valeurs propres et les vecteurs propres sont notés a_n et $|\varphi_n\rangle$. Montrer que A peut s'écrire :

$$A = \sum_n a_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \quad (3.26)$$

☞ **Exercice 3.13** : Soit $f(x)$ une fonction. Utiliser la relation de l'exercice précédent pour montrer que l'opérateur $f(A)$ admet les mêmes vecteurs propres que A . Quelles sont les valeurs propres de $f(A)$?

Retour sur les représentations en espace et en impulsion.— Nous allons alléger les notations introduites ci-dessus : nous notons le vecteur décrivant le quanton localisé en x_0 comme $|x_0\rangle$ [qui correspond à la fonction d'onde $\xi_{x_0}(x)$]. D'autre part nous notons $|p\rangle$ le vecteur représentant l'état d'impulsion p [associé à la fonction d'onde $\phi_p(x)$].⁶

D'après notre interprétation physique du produit scalaire, $\langle x|\psi\rangle$ a le sens de "l'amplitude de probabilité pour qu'étant dans l'état $|\psi\rangle$, le quanton soit observé dans l'état $|x\rangle$, *i.e.* en x ." C'est donc la fonction d'onde :

$$\boxed{\psi(x) = \langle x|\psi\rangle} \quad (3.27)$$

De même $\langle p|\psi\rangle$ désigne "l'amplitude de probabilité pour qu'étant dans l'état $|\psi\rangle$, le système soit observé dans l'état $|p\rangle$, *i.e.* avec une impulsion p ." C'est donc la fonction d'onde dans l'espace des impulsions :

$$\boxed{\tilde{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle} \quad (3.28)$$

Donnons une relecture de la relation entre la fonction d'onde $\psi(x)$ et sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}(p)$. Nous partons du vecteur $|\psi\rangle$ et nous introduisons la relation de fermeture $\int dx |x\rangle \langle x| = 1$:

$$|\psi\rangle = \underbrace{1}_{\int dx |x\rangle \langle x|} |\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle \quad (3.29)$$

Nous multiplions l'équation à gauche par $\langle p|$:

$$\langle p|\psi\rangle = \int dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \tilde{\psi}(p) = \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \psi(x) \quad (3.30)$$

où nous avons utilisé l'expression de l'onde plane $\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$. Dans les notations de Dirac, la transformée de Fourier prend bien le sens du passage des coordonnées dans la base $\{|x\rangle\}$ aux coordonnées dans la base $\{|p\rangle\}$.

☞ **Exercice 3.14** : **Vecteurs propres des opérateurs \hat{x} et \hat{p} .**— En utilisant les fonctions d'onde associées aux états $|x\rangle$ et $|p\rangle$, vérifier qu'ils sont vecteurs propres des opérateurs position et impulsion :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad (3.31)$$

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad (3.32)$$

⁶La simplification de notation consiste donc, pour l'état localisé spatialement en $|\xi_x\rangle \longrightarrow |x\rangle$, et pour l'état localisé dans l'espace des impulsions $|\phi_p\rangle \longrightarrow |p\rangle$. Cette simplification de notation se fait au prix d'une petite ambiguïté typique chez les physiciens, qui consiste à spécifier le sens physique d'une quantité ($|x\rangle$ ou $|p\rangle$) à l'aide de la lettre utilisée pour la variable en principe muette (x ou p).

Éléments de matrice des opérateurs.— Un opérateur A agit sur les éléments $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert \mathcal{H} . Il est représenté par un opérateur A_x agissant sur les fonctions d'onde $\psi(x) \in \mathcal{F}$, ou encore par un opérateur \tilde{A}_p agissant sur les fonctions d'onde dans l'espace des impulsions⁷ $\tilde{\psi}(p) \in \tilde{\mathcal{F}}$. Par exemple, l'opérateur impulsion $A \rightarrow \hat{p}$ est représenté par la dérivation, $A_x \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx}$, dans \mathcal{F} et par la multiplication par p , $\tilde{A}_p \rightarrow p$, dans $\tilde{\mathcal{F}}$.

Le calcul d'un élément de matrice peut être effectué dans n'importe laquelle des représentations. Par exemple, à l'aide des fonctions d'onde $\psi(x)$ ou $\tilde{\psi}(p)$, il faut intervenir A_x ou \tilde{A}_p :

$$\langle \chi | A | \psi \rangle = \int dx \chi^*(x) A_x \psi(x) = \int dp \tilde{\chi}^*(p) \tilde{A}_p \tilde{\psi}(p) \quad (3.33)$$

on a introduit une relation de fermeture et utilisé $\langle x | A | \psi \rangle \equiv \langle x | A \psi \rangle = (A\psi)(x) = A_x \psi(x)$ (en général on utilisera une notation unique pour A , A_x et \tilde{A}_p afin d'alléger).

Ex.1 : position.—

$$\langle \chi | \hat{x} | \psi \rangle = \int dx \chi^*(x) x \psi(x) = i\hbar \int dp \tilde{\chi}^*(p) \frac{d\tilde{\psi}(p)}{dp} \quad (3.34)$$

Ex.2 : énergie cinétique.—⁸ $\hat{H}_{\text{cin}} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$:

$$\langle \chi | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \psi \rangle = \int dx \chi^*(x) \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \int dp \tilde{\chi}^*(p) \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p) \quad (3.35)$$

▣ **Exercice 3.15 (*)** : Calculer $\langle \psi | H_{\text{cin}} | \psi \rangle$ pour la fonction d'onde gaussienne $\psi(x) = \mathcal{N} \exp -\frac{x^2}{2a^2}$ (déterminer d'abord la constante de normalisation \mathcal{N}).

Relation de commutation canonique (entre les opérateurs \hat{x} et \hat{p}).— Les opérateurs \hat{x} et \hat{p} satisfont :

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar} \quad (3.36)$$

Tout couple d'opérateurs “canoniquement conjugués”⁹ vérifie une relation analogue.

Démonstration : Cette relation doit être vérifiée pour toutes les représentations des opérateurs. Nous avons défini plus haut leur action sur les fonctions d'onde. Faisons agir le commutateur sur une fonction d'onde quelconque :

$$([\hat{x}, \hat{p}]\psi)(x) = \langle x | [\hat{x}, \hat{p}] | \psi \rangle \equiv ([\hat{x}, \hat{p}]\psi)(x) = -x i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x) + i\hbar \frac{d}{dx} (x\psi(x)) \quad (3.37)$$

$$= -i\hbar x \frac{d\psi(x)}{dx} + i\hbar \psi(x) + i\hbar x \frac{d\psi(x)}{dx} = i\hbar \psi(x) \quad (3.38)$$

Cette relation est vraie $\forall \psi(x)$, ce qui permet d'en déduire l'égalité entre opérateurs. QED.

▣ **Exercice 3.16 (*)** : Démontrer la relation de commutation canonique (3.36) en utilisant les représentations des opérateurs dans l'espace des fonctions d'onde en impulsion $\tilde{\psi}(p)$ (représentations obtenues dans l'exercice 3.4).

⁷Par commodité, nous avons introduit deux notations, \mathcal{F} et $\tilde{\mathcal{F}}$, pour désigner la même chose : l'espace des fonctions $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$.

⁸L'expression de l'opérateur A en fonction de x et p est donnée par le principe de correspondance.

⁹La définition des variables canoniquement conjuguées vient de la mécanique analytique. Si un système dynamique est décrit par son lagrangien $L(q, \dot{q})$, le moment conjugué de q est défini comme $p \stackrel{\text{def}}{=} \partial L / \partial \dot{q}$. La fonction hamiltonienne est $H(p, q) = p\dot{q} - L$.

Une autre construction de la théorie quantique aurait pour point de départ d'imposer la relation de commutation $[q, p] = i\hbar$ entre variables canoniquement conjuguées (alors que nous l'avons ici déduite dans le cadre de la description ondulatoire de Schrödinger et des considérations sur les fonctions d'onde et leurs transformées de Fourier).

Limite classique.— En mécanique quantique, les quantités physiques “position” et “impulsion” sont représentées par des objets non commutant. Toutefois lorsque nous faisons¹⁰ $\hbar \rightarrow 0$ nous retrouvons des objets commutants, comme en physique classique. Cette limite correspond à la limite classique.

Par exemple, si nous considérons l'exemple du puits infini de largeur a , nous avons vu que l'impulsion est quantifiée $p_n = n\hbar\pi/a$ ainsi que l'énergie $E_n = \frac{p_n^2}{2m}$, $n \in \mathbb{N}^*$. Si nous prenons la limite classique $\hbar \rightarrow 0$, nous devons simultanément faire tendre le nombre quantique n vers l'infini pour garder p_n fini, et nous perdons la quantification.

▣ **Exercice 3.17 : Inégalité de Heisenberg (2.29).**— Soit $|\psi\rangle$ un état quantique quelconque. Pour simplifier, on suppose que¹¹ $\langle \hat{x} \rangle_\psi = 0$ et $\langle \hat{p} \rangle_\psi = 0$. On définit le polynôme $P(\lambda) = \|(\hat{x} + i\frac{\lambda}{\hbar}\hat{p})|\psi\rangle\|^2$. Exprimer $P(\lambda)$ en fonction de $\langle \hat{x}^2 \rangle_\psi$ et $\langle \hat{p}^2 \rangle_\psi$. En déduire (2.29).

3.3.3 Produits tensoriels

Considérons deux systèmes quantiques dont les espaces de Hilbert sont notés \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 . L'état des deux systèmes est défini par la donnée de deux vecteurs d'état : celui du système 1, $|\phi\rangle_1 \in \mathcal{H}_1$, ainsi que celui du système 2, $|\chi\rangle_2 \in \mathcal{H}_2$. On construit un *vecteur produit tensoriel*, noté $|\psi\rangle = |\phi\rangle_1 \otimes |\chi\rangle_2$, décrivant l'état du système complet. L'espace des vecteurs spécifiant l'état des deux systèmes est *l'espace produit tensoriel*, que nous notons $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Nous avons introduit la notion de vecteur produit tensoriel en considérant des vecteurs du type $|\psi\rangle = |\phi\rangle_1 \otimes |\chi\rangle_2$, cependant il est clair que tous les vecteurs de \mathcal{H} n'ont pas cette forme factorisée. En effet on peut toujours considérer des combinaisons linéaires de tels vecteurs :

$$|\psi\rangle = \alpha|\phi\rangle_1 \otimes |\chi\rangle_2 + \beta|\phi'\rangle_1 \otimes |\chi'\rangle_2 \quad (3.39)$$

Produit scalaire.— Soit $|\psi\rangle = |\phi\rangle_1 \otimes |\chi\rangle_2$ et $|\psi'\rangle = |\phi'\rangle_1 \otimes |\chi'\rangle_2$, alors

$$\langle \psi | \psi' \rangle = ({}_1\langle \phi | \otimes {}_2\langle \chi |)(|\phi'\rangle_1 \otimes |\chi'\rangle_2) = \langle \phi | \phi' \rangle \langle \chi | \chi' \rangle \quad (3.40)$$

Opérateurs.— Soient A_1 un opérateur agissant dans \mathcal{H}_1 et A_2 agissant dans \mathcal{H}_2 . Nous notons $\mathbb{I}_{1,2}$ l'opérateur identité dans $\mathcal{H}_{1,2}$. À partir de A_1 et A_2 nous pouvons construire des opérateurs agissant dans \mathcal{H} tels que :

$$A_1 \otimes \mathbb{I}_2 \quad , \quad \mathbb{I}_1 \otimes A_2 \quad (3.41)$$

$$A = A_1 \otimes \mathbb{I}_2 + \mathbb{I}_1 \otimes A_2 \quad \text{ou} \quad B = A_1 \otimes A_2 \quad \text{etc} \quad (3.42)$$

Dans la pratique on omettra les opérateurs identités.

Bien sûr on a $(A_1 \otimes A_2)(|\phi\rangle_1 \otimes |\chi\rangle_2) = (A_1|\phi\rangle_1) \otimes (A_2|\chi\rangle_2)$.

Application 1 : État quantique d'une particule dans l'espace tridimensionnel.— $\mathcal{H}_{\vec{r}} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y \otimes \mathcal{H}_z$. Par exemple, l'état décrivant la particule en \vec{r} est $|\vec{r}\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle$ (cf. section 7.3).

Application 2 : État à plusieurs particules.— Soit \mathcal{H}_1 l'espace de Hilbert pour la particule 1 et \mathcal{H}_2 l'espace des états de la particule 2. Les états à deux particules sont des produits tensoriels |particule 1 : ϕ ⟩ ⊗ |particule 2 : χ ⟩ ou des combinaisons linéaires de tels états

¹⁰Parler de limite $\hbar \rightarrow 0$ est un raccourci commode. Bien entendu \hbar est fixé dans la nature et se sont les échelles physiques du problème considéré qui seront très grandes devant le quantum d'action.

¹¹ $\forall |\psi\rangle$, on peut toujours choisir l'origine des coordonnées de telle sorte que $\langle \hat{p} \rangle_\psi = 0$ (i.e. faire agir une translation d'espace permettant de réaliser cette condition). De même, il existe toujours une transformation de Galilée permettant de se ramener à une situation telle que $\langle \hat{p} \rangle_\psi = 0$.

Application 3 : degrés de liberté internes. – Certaines particules possèdent des degrés de liberté internes, comme le *spin* (cf. chapitre 8). L'état de la particule dans l'espace physique est décrit par un vecteur $|\psi\rangle$ de $\mathcal{H}_{\vec{r}}$ et l'état dans l'espace interne par un autre vecteur $|\chi\rangle$ de $\mathcal{H}_{\text{spin}}$. L'espace des états est $\mathcal{H}_{\vec{r}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$.

☺ Les idées importantes :

- savoir jouer avec les notations de Dirac.
- TRÈS IMPORTANT : interprétation physique du produit scalaire $\langle \phi | \psi \rangle$.
- Hermiticité des opérateurs représentant des observables physiques.
- L'action des opérateurs \hat{x} et \hat{p} sur les fonctions d'onde.
- La relation de commutation canonique $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ (dont découle l'inégalité de Heisenberg $\Delta x_{\psi} \Delta p_{\psi} \geq \frac{\hbar}{2}$).
- Les calculs de commutateurs!

Annexe : Rappels d’algèbre linéaire

Trois exercices pour rappeler quelques propriétés utiles pour la suite. Considérons l’espace vectoriel \mathbb{C}^N muni du produit scalaire $\langle X, Y \rangle \stackrel{\text{def}}{=} X^\dagger Y$ où X et Y sont deux vecteurs colonnes. Si nous introduisons les composantes de ces vecteurs $X^T = (x_1, \dots, x_N)$, nous avons $\langle X, Y \rangle = \sum_{n=1}^N x_n^* y_n$.

▮ **Exercice 3.18** : Soit S une matrice réelle symétrique, $S = S^T$, agissant dans \mathbb{C}^N . Montrer que ses valeurs propres sont réelles et que ses vecteurs propres peuvent être choisis réels. En déduire que toute matrice réelle symétrique est diagonalisée à l’aide d’une matrice orthogonale \mathcal{O} (i.e. telle que $\mathcal{O}^{-1} = \mathcal{O}^T$) : $S = \mathcal{O}D\mathcal{O}^T$ où $D = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ est la matrice diagonale regroupant les valeurs propres réelles.

▮ **Exercice 3.19** : (important) Soit H une matrice hermitique, $H = H^\dagger$, agissant dans \mathbb{C}^N . Montrer que ses valeurs propres sont réelles. Montrer qu’il existe une base orthonormée de vecteurs (à coefficients complexes en général) permettant de diagonaliser H (cette base est unique si les valeurs propres sont non dégénérées) : autrement dit H est diagonalisable à l’aide d’une matrice unitaire $H = UDU^\dagger$ où $D = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ avec $\lambda_n \in \mathbb{R}$.

N.B. : L’exercice est corrigé à la fin du chapitre.

▮ **Exercice 3.20** : Soit \mathcal{U} une matrice unitaire, agissant dans \mathbb{C}^N . Montrer qu’il existe une autre matrice unitaire \mathcal{V} permettant de diagonaliser la matrice : $\mathcal{U} = \mathcal{V}D\mathcal{V}^\dagger$ où $D = \text{diag}(e^{i\theta_1}, \dots, e^{i\theta_N})$ avec $\theta_n \in \mathbb{R}$. En déduire qu’il existe une matrice hermitique Θ telle que $\mathcal{U} = e^{i\Theta}$.

Exercices

✎ **Exercice 3.21** (*): *Inégalité de Heisenberg généralisée.* – Considérons trois opérateurs hermitiques A , B et C satisfaisant la relation $[A, B] = iC$. En s'inspirant de la démonstration de l'exercice précédent, démontrer la relation de Heisenberg généralisée

$$\Delta A_\psi \Delta B_\psi \geq \frac{1}{2} \sqrt{|\langle C \rangle_\psi|}. \quad (3.43)$$

Chapitre 4

La mesure – Postulats (2)

Avant d'énoncer et discuter les postulats de mesure évoqués brièvement dans l'introduction, revenons sur l'analyse de quelques expériences et tâchons de dégager quelques idées.

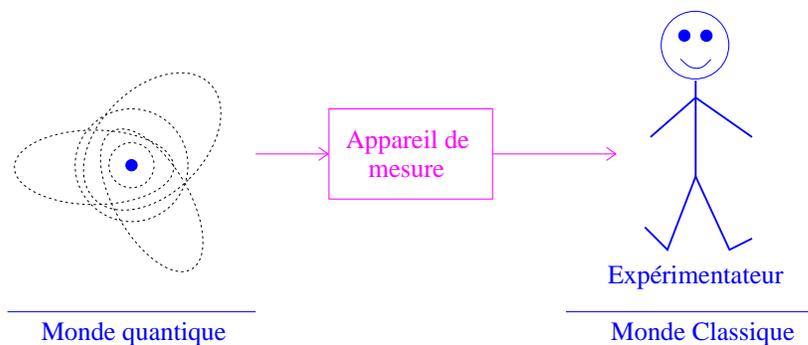


FIGURE 4.1 – *L'appareil de mesure fait l'interface entre le monde microscopique et le monde macroscopique.*

4.1 Retour sur quelques expériences

Lorsqu'un système microscopique (un atome par exemple) est sondé à l'aide d'un appareil de mesure, ce dernier joue le rôle d'interface entre le monde microscopique (l'atome) et l'expérimentateur (le monde macroscopique). L'appareil de mesure est en quelque sorte un amplificateur pour le signal envoyé par le système microscopique (par exemple un photon émis par l'atome, qui peut être détecté à l'aide d'un photomultiplicateur). Ces remarques suggèrent que le processus de mesure affecte violemment l'état quantique du système : sonder le système microscopique se fait toujours à travers des échanges d'énergie ou d'impulsion au moins de l'ordre des échelles (microscopiques) caractéristiques du système. L'action exercée sur le système quantique lors de la mesure n'est donc jamais une petite perturbation.

Expérience des franges d'Young.— Reprenons par exemple à l'expérience des franges d'Young (encore une fois, rappelons qu'elle peut être réalisée avec des photons, des électrons, ou même des atomes, *cf.* figure 1.8, page 23)¹.

¹O. Carnal & J. Mlynek, *Young's double-slit experiment with atoms : a simple atom interferometer*, Phys. Rev. Lett. **66**, p. 2689 (1991).

Fujio Shimizu, Kazuko Shimizu & Hiroshi Takuma, *Double-slit interference with ultracold metastable neon atoms*, Phys. Rev. A **46**, p. R17 (1992).

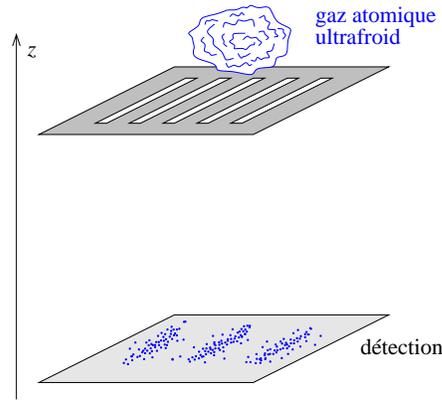


FIGURE 4.2 – Principe de l'expérience d'interférences avec des atomes de Shimizu et al, *Phys. Rev. A* (1992) : on laisse tomber les atomes d'un gaz ultrafroid à travers un réseau. On voit apparaître la figure d'interférence sur un écran plus bas. Chaque tache représente l'impact d'un atome.

→ Si le flux de particules est très faible, nous observons sur l'écran un impact correspondant à l'arrivée de chaque particule. Après un temps suffisamment long, les impacts se distribuent essentiellement là où la probabilité de trouver la particule est la plus importante (la position des maxima de $|\psi(\vec{r})|^2$), ce qui fait apparaître la figure d'interférences (figure 4.2). *Avant la mesure*, l'état quantique de la particule est décrit par la fonction d'onde *délocalisée* spatialement. *Après observation* d'un impact sur l'écran, la particule est *localisée* par le processus de mesure en un point de l'écran (pour être précis, une tache dont la dimension dépend de la sensibilité du détecteur). L'observation de la position de la particule se traduit par une *projection* de la fonction d'onde délocalisée sur un état localisé, qui est détecté par l'appareil de mesure. On parle de *projection* (ou réduction) *du paquet d'onde*. La nature de l'état final (l'état localisé spatialement) dépend de l'appareil de mesure : pour reprendre notre exemple, l'observation d'un impact sur l'écran fournit une mesure de la position. L'état final est un état localisé spatialement², du type $|\vec{r}\rangle$, *i.e.* un état propre de l'opérateur position.

→ Si au lieu d'observer chaque impact nous attendons longtemps afin de voir la figure d'interférences se construire, nous observons sur l'écran des modulations d'intensité (figure 1.8), *i.e.* une fonction délocalisée spatialement mais dont l'interfrange nous renseigne sur l'impulsion ($p = h/\lambda$). Cette procédure fournit une mesure de l'impulsion. Nous avons alors perdu l'information sur la localisation de la particule (dans ce régime adapté à la mesure de l'impulsion, nous détectons toutes les positions du grand nombre d'atomes détectés).

Expériences de spectroscopie.— Considérons à nouveau les expériences de spectroscopie atomique : nous avons invoqué l'existence de raies spectrales dans les spectres d'émission ou d'absorption comme une preuve de la quantification de l'énergie de l'atome (l'énergie de liaison des électrons au noyau). Cette observation de la quantification nous donne une information sur le processus de mesure lui même.

Imaginons un atome préparé dans un état excité $|\phi_i\rangle$ d'énergie E_i . En général plusieurs transitions sont permises vers des états de plus basse énergie $|\phi_i\rangle \rightarrow |\phi_f\rangle$, par émission spontanée d'un photon de fréquence $\omega = (E_i - E_f)/\hbar$. Le spectre d'émission du gaz atomique présente des raies à des fréquences $\omega_1 = (E_i - E_{f1})/\hbar$, $\omega_2 = (E_i - E_{f2})/\hbar$, \dots Les intensités des raies diffèrent

A. Cronin, J. Schmiedmayer & D. E. Pritchard, *Optics and interferometry with atoms and molecules*, Rev. Mod. Phys. **81**, p. 1051 (2009).

²J'insiste : l'état final n'est pas strictement localisé. La localisation spatiale est limitée par la résolution de la détection.

en général, ce qui reflète des transitions avec différentes probabilités. Si nous sommes capables d’isoler un unique atome et d’observer la fréquence de la lumière émise (l’énergie du photon), nous obtiendrions un des résultats parmi $\{E_{f1}, E_{f2}, \dots\}$, i.e. l’appareil de mesure de l’énergie de l’atome nous fournit une des valeurs propres de l’énergie.

Nous pouvons tirer différentes conclusions de ces observations, que nous formalisons dans les “postulats de mesure”.

4.2 Les postulats de mesure

Observables.— Rappelons le troisième postulat : les observables (quantités physiques) sont représentées par des opérateurs (des matrices³) **hermitiques** agissant dans l’espace de Hilbert. Considérons une observable représentée par un opérateur A . Ce dernier est caractérisé par ses *valeurs propres* notées a_n , et ses *vecteurs propres* notés $|\varphi_n\rangle$ et formant une base orthonormée.

Postulat de mesure (1) : résultats possibles lors d’une mesure.— Une mesure de A ne peut avoir pour résultat qu’une des valeurs propres de A :

$$\boxed{\text{Une mesure de } A \rightsquigarrow \text{Une des valeurs propres } a_n} \quad (4.1)$$

Postulat de mesure (2) : probabilité du résultat d’une mesure.— Si le système est initialement dans un état $|\psi\rangle$, la probabilité pour que le résultat de la mesure de A donne la valeur propre a_n , supposée non dégénérée, est :

$$\boxed{\text{Proba}[\text{mesure de } A \rightsquigarrow a_n] = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2} \quad (4.2)$$

i.e. la probabilité de se projeter sur l’état $|\varphi_n\rangle$ associé à la valeur propre a_n .

Postulat de mesure (3) : réduction du paquet d’onde.— Si le résultat de mesure est a_n , l’état quantique après la mesure est

$$\boxed{|\psi_{\text{final}}\rangle = |\varphi_n\rangle} \quad (4.3)$$

On parle de “*réduction du paquet d’onde*” puisque le processus de mesure ampute la fonction d’onde d’une partie de ses composantes

$$|\psi\rangle = \dots + \psi_n |\varphi_n\rangle + \dots \longrightarrow \text{mesure de } A \text{ donne } a_n \longrightarrow |\psi_{\text{final}}\rangle = |\varphi_n\rangle.$$

Généralisation au cas d’une valeur propre dégénérée.— Les règles (2,3) s’étendent facilement au cas où la valeur propre est dégénérée $d_n > 1$ fois. Notons $|\varphi_{n,j}\rangle$, avec $j = 1, \dots, d_n$, les vecteurs propres formant une base du sous espace propre $\mathcal{E}(a_n)$. Alors $\text{Proba}[A \rightsquigarrow a_n] = \sum_j |\langle \varphi_{n,j} | \psi \rangle|^2$. L’état après la mesure est obtenu en projetant $|\psi\rangle$ dans le sous-espace propre $\mathcal{E}(a_n)$:

$$|\psi_{\text{final}}\rangle = \mathcal{N} \left(\sum_{j=1}^{d_n} |\varphi_{n,j}\rangle \langle \varphi_{n,j} | \right) |\psi\rangle \quad (4.4)$$

³Les notions de matrice et d’opérateur ne sont pas exactement équivalentes : *stricto sensu*, une matrice est un tableau de nombres qui représente l’opérateur dans une certaine base.

où \mathcal{N} assure la normalisation $\langle \psi_{\text{final}} | \psi_{\text{final}} \rangle = 1$. Nous pouvons rendre plus compacts ces résultats en introduisant le projecteur

$$\Pi_n \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^{d_n} |\varphi_{n,j}\rangle \langle \varphi_{n,j}| \quad (4.5)$$

dans le sous-espace propre $\mathcal{E}(a_n)$. On a alors

$$\boxed{\text{Proba}[A \rightsquigarrow a_n] = \langle \psi | \Pi_n | \psi \rangle} \quad \text{et} \quad \boxed{|\psi_{\text{final}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | \Pi_n | \psi \rangle}} \Pi_n | \psi \rangle} \quad (4.6)$$

Le paragraphe 4.1 nous permet de comprendre mieux la motivation physique ayant conduit à décrire les observables par des opérateurs. La quantification de certaines quantités physiques suggère de les décrire par des matrices (ou plutôt des opérateurs) caractérisées par leur spectre de valeurs propres et de vecteurs propres. Les valeurs propres de ces matrices doivent être réelles (résultats potentiels de mesure) et leurs vecteurs propres orthogonaux afin de n'affecter à chaque valeur propre un unique vecteur (i.e. état quantique). Les matrices satisfaisant ces propriétés sont des matrices hermitiques.

Nous discuterons à la fin du chapitre 8 une autre situation concrète où le processus de mesure est réalisé (expérience de Stern & Gerlach, § page 135).

4.3 Valeur moyenne d'une observable

Si on réalise **une unique mesure de l'observable A** , on obtiendra **aléatoirement une des valeurs propres**. Une question est de savoir quel résultat on obtiendra *en moyenne*, si on réalise un très grand nombre de mesures, **toujours à partir du même état $|\psi\rangle$** :

$$\langle A \rangle_{|\psi\rangle} = \sum_n \text{Proba}[\text{mesure de } A \rightsquigarrow a_n] \times a_n = \sum_n |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2 a_n = \sum_n \langle \psi | \varphi_n \rangle a_n \langle \varphi_n | \psi \rangle \quad (4.7)$$

En utilisant une relation de fermeture (i.e la représentation spectrale de A , cf. exercice 3.12) on voit que cette somme s'identifie à :

$$\boxed{\langle A \rangle_{|\psi\rangle} = \langle \psi | A | \psi \rangle} \quad (4.8)$$

Conclusion : le calcul de la valeur moyenne quantique ne nécessite pas la connaissance des valeurs propres et vecteurs propres, comme le laisse penser l'équation (4.7), mais simplement d'être capable de faire agir l'opérateur A sur le vecteur $|\psi\rangle$.

4.4 Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC)

Observables qui commutent.— Soient deux observables A et B représentées par deux opérateurs A et B commutant : $[A, B] = 0$. Dans ce cas *il existe une base de vecteurs propres commune aux deux opérateurs*.

📌 **Exercice 4.1** : Démontrer cette dernière proposition.

ECOC.— Une manière de déterminer l'état du système peut consister à mesurer une observable A . Si on obtient une des valeurs propres a_n avec probabilité 1, cela signifie que le système était dans l'état $|\varphi_n\rangle$ avant la mesure. Cependant si la valeur propre est dégénérée, obtenir cette valeur propre ne permet pas de savoir avec certitude quel était l'état du système : on sait

seulement qu'il appartient au sous espace propre $\mathcal{E}(a_n)$ de A associé à la valeur propre a_n . C'est uniquement en réalisant la mesure d'une deuxième observable B , commutant avec A , et dont les valeurs propres ne sont pas dégénérées dans $\mathcal{E}(a_n)$ qu'on peut spécifier sans ambiguïté l'état du système.

Bien entendu il est possible que davantage que 2 observables soient nécessaires pour lever toutes les ambiguïtés liées aux dégénérescences. C'est le rôle d'un ECOC.

Exemple : Soit un espace de Hilbert de dimension 3 dont une base est $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$. Considérons les deux opérateurs A et B représentés par les matrices :

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & & \\ & a_2 & \\ & & a_2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad B = \begin{pmatrix} b_1 & & \\ & b_1 & \\ & & b_3 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Si on mesure seulement A : un résultat a_1 avec probabilité 1 nous indique que le système était dans l'état $|u_1\rangle$. Cependant un résultat a_2 avec probabilité 1 nous indique seulement que l'état est une combinaison linéaire $\alpha|u_2\rangle + \beta|u_3\rangle$ (sans donner d'information sur α/β). A ne forme pas un ECOC à lui tout seul.

En revanche $\{A, B\}$ est un ECOC comme nous l'illustrons par le tableau :

mesure de A	mesure de B	État
a_1	b_1	$\rightarrow u_1\rangle$
a_2	b_1	$\rightarrow u_2\rangle$
a_2	b_3	$\rightarrow u_3\rangle$

à chaque couple de résultats de mesures de A et B est associé un unique vecteur.

Nous pouvons également donner une définition plus formelle d'un ECOC : un ensemble d'observables qui commutent admet une base commune de vecteurs propres. L'ensemble est **complet** si la base est **unique**.

Mesure & Passage du quantique au classique.— Nous avons ici décrit le processus de mesure à travers quelques règles qui peuvent sembler *ad hoc*, cependant il faut noter que la description précise du processus de mesure lui même, ce qui requiert une compréhension du passage du quantique (le système) au classique (l'appareil de mesure), est une question encore débattue aujourd'hui.

☺ Les idées importantes :

- Connaître les postulats et savoir jouer avec.
- La notion d'ECOC.

Exercices

☞ **Exercice 4.2 : Polarisation de la lumière.**— Une onde plane lumineuse de vecteur d'onde \vec{k} possède un degré de liberté associé à sa polarisation \vec{e} (le champ électromagnétique est un vecteur). La nullité de la masse du photon (ou l'invariance de jauge) conduit à deux états de polarisation possibles. Par exemple, si \vec{k} est dirigé suivant l'axe Oz , le photon peut se trouver soit dans l'état de polarisation linéaire suivant Ox , noté $|x\rangle$, soit dans l'état de polarisation linéaire suivant Oy , noté $|y\rangle$. Ces deux vecteurs d'état forment une base orthonormée $\{|x\rangle, |y\rangle\}$ de l'espace de Hilbert des états de polarisation.

Un filtre polariseur d'angle θ ne laisse passer que l'état de polarisation $|\theta\rangle = \cos\theta|x\rangle + \sin\theta|y\rangle$.

1/ On envoie de la lumière polarisée circulairement $|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle + i|y\rangle)$ sur un filtre polariseur d'angle θ . Quelles sont l'amplitude de probabilité et la probabilité pour que le photon passe ?

2/ Le photon dans l'état $|G\rangle$ est envoyé sur le dispositif de la figure 4.3 (un polariseur $|x\rangle$, puis un polariseur $|y\rangle$). Donner l'amplitude de probabilité pour que le photon soit détecté après les deux filtres.

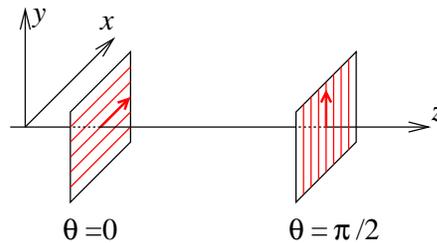


FIGURE 4.3 – Deux filtres polariseurs dans des directions orthogonales.

3/ On introduit un troisième polariseur $|\theta\rangle$ entre les deux polariseurs de la question précédente (figure 4.4). Donner l'amplitude de probabilité et la probabilité pour que le photon soit détecté après les trois filtres.

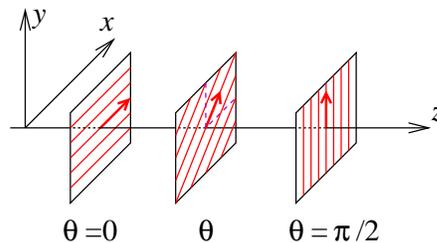


FIGURE 4.4 – Trois filtres polariseurs.

Chapitre 5

Évolution temporelle – Postulats (3)

Équation de Schrödinger dans les notations de Dirac.— Nous venons de voir que le processus de mesure affecte l'état du système de façon non déterministe : c'est la réduction du paquet d'onde. Toutefois, si aucune mesure n'est réalisée sur le système, son état quantique évolue au cours du temps. Cette évolution, parfaitement déterministe, est gouvernée par l'équation de Schrödinger (1.16). Dans le membre de droite de cette dernière, nous reconnaissons l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie, $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$. Nous pouvons donc écrire l'équation de Schrödinger comme :

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle} \quad (5.1)$$

Cette forme ne spécifie plus rien sur la nature du quanton (sa masse, sa charge, si la particule est relativiste ou non, ou même si le système est constitué d'une ou plusieurs particules...)

Une remarque générale dépassant le cadre quantique : l'énergie joue un rôle dans l'évolution temporelle (elle en est le générateur), ce qui est lié au fait qu'il s'agit de la quantité conservée lorsqu'il y a invariance par translation temporelle.

5.1 Résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire

Nous rappelons la stratégie, déjà évoquée au chapitre 2, pour résoudre l'équation (5.1) pour un potentiel indépendant du temps (le traitement des problèmes dépendant du temps sera abordé au chapitre 14). La résolution de ce type d'équations a sûrement été discutée dans un cours d'algèbre linéaire ; il s'agit en effet de résoudre une équation du type $\frac{d}{dt} \text{vecteur}(t) = \text{matrice} \times \text{vecteur}(t)$. Dans une base quelconque, l'équation (5.1) a la forme d'un ensemble d'équations différentielles linéaires du premier ordre couplées (éventuellement en nombre infini). Afin de découpler ces équations on procède à un changement de base. C'est ce que nous décrivons.

1. Caractériser la base d'états propres de H (les états stationnaires). Nous notons $\{|\varphi_n\rangle\}$ cette base et E_n les valeurs propres correspondantes (*i.e.* $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$).
2. Décomposer le vecteur d'état dans cette base : $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle$. On obtient alors des équations différentielles du premier ordre *découplées* pour les composantes, $i\hbar \dot{c}_n(t) = E_n c_n(t)$, élémentaires à résoudre.
3. Finalement :

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle} \quad (5.2)$$

4. Les coefficients $c_n(0)$ sont déterminés à l'aide des conditions initiales : $c_n(0) = \langle \varphi_n | \psi(0) \rangle$.

Opérateur d'évolution temporelle : L'évolution temporelle peut être prise en compte par l'intermédiaire d'un opérateur d'évolution (ou de translation temporelle)

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle \quad (5.3)$$

Si H est indépendant du temps, la solution de l'équation (5.1) fait intervenir

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} \quad (5.4)$$

Nous pouvons faire le lien avec ce que nous venons de voir en utilisant la représentation spectrale de l'opérateur d'évolution¹ $e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$, qui nous donne immédiatement (5.2).

Cas général Plus généralement, si $H(t)$ dépend du temps, l'opérateur d'évolution temporelle est obtenu en résolvant l'équation différentielle (pour des opérateurs)

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t) = H(t) U(t) \quad (5.5)$$

pour la condition initiale $U(0) = 1$.

Nous illustrons maintenant la mise en œuvre de la méthode de résolution de l'équation de Schrödinger sur deux exemples (d'autres exemples sont bien entendu donnés dans les problèmes en annexe).

5.2 Illustration 1 : Le problème libre

Considérons une particule libre non relativiste de masse m , dont la dynamique est décrite par l'hamiltonien $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. Première question : les états propres de l'Hamiltonien sont les ondes planes $|p\rangle$, états propres de l'opérateur d'impulsion : $\frac{\hat{p}^2}{2m}|p\rangle = \frac{p^2}{2m}|p\rangle$ (attention : ici \hat{p} désigne l'opérateur et p la valeur propre). Décomposons la fonction d'onde à $t = 0$ dans la base des états propres :

$$|\psi(0)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle\langle p|\psi(0)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{\psi}(p, 0) |p\rangle \quad (5.6)$$

où nous avons introduit la fonction d'onde dans l'espace des impulsions $\tilde{\psi}(p, t) \stackrel{\text{def}}{=} \langle p|\psi(t)\rangle$. Nous déduisons immédiatement :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\psi(0)\rangle = e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t} \int dp \tilde{\psi}(p, 0) |p\rangle = \int dp \tilde{\psi}(p, 0) e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t} |p\rangle \quad (5.7)$$

autrement dit $\tilde{\psi}(p, t) = \tilde{\psi}(p, 0) e^{-i\frac{p^2}{2m\hbar}t} = \tilde{\psi}(p, 0) e^{-\frac{i}{\hbar}E_p t}$ avec $E_p = \frac{p^2}{2m}$.

5.3 Illustration 2 : Système à deux niveaux

Nous montrons sur un exemple concret comment appliquer la démarche décrite ci-dessus. On considère un système physique dont l'espace de Hilbert est de dimension 2. Une base est notée $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\}$. C'est la situation la plus simple à laquelle on peut penser.

Un exemple d'une telle situation est l'étude de l'état de spin d'une particule de spin 1/2 (le spin est un moment cinétique intrinsèque, cf. le chapitre 8) : $\dim \mathcal{H}_{\text{spin } 1/2} = 2$.

Il arrive parfois que, parce que l'on ne s'intéresse à la dynamique d'un système que dans un petit domaine d'énergie, une bonne approximation soit de ne considérer que deux états quantiques. C'est le cas de l'étude de la molécule NH_3 proposée dans le problème de l'annexe 5.5, page 79.

¹On utilise le résultat de l'exercice 3.13.

5.3.1 Le spectre de l'hamiltonien

La première étape consiste à étudier en détail le spectre de l'hamiltonien. Dans le cas présent, celui-ci peut être représenté par une matrice 2×2 :

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

où $H_{12} = H_{21}^*$. La matrice est paramétrée par 4 paramètres réels indépendants. Nous introduisons maintenant une nouvelle paramétrisation de H qui se révèlera très commode pour le diagonaliser.

$$E_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \quad (5.9)$$

$$\Delta \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{1}{4}(H_{11} - H_{22})^2 + |H_{12}|^2} \quad (5.10)$$

$$e^{i\theta} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\Delta} \left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2} + i|H_{12}| \right) \quad \text{i.e. } \tan \theta = \frac{2|H_{12}|}{H_{11} - H_{22}} \quad (5.11)$$

$$e^{-i\varphi} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{H_{12}}{|H_{12}|} \quad (5.12)$$

L'hamiltonien prend alors la forme :

$$H = E_0 \mathbb{I} + \Delta \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} = E_0 \mathbb{I} + \Delta \cdot M \quad (5.13)$$

Nous voyons aisément que la matrice M a pour valeurs propres ± 1 . Les valeurs propres de H sont donc :

$$E_{\pm} = E_0 \pm \Delta \quad (5.14)$$

Discutons le sens physique des différents paramètres :

- E_0 correspond à la valeur moyenne des deux énergies propres. Une translation des énergies pourrait ramener E_0 à 0 sans changer la physique.
- 2Δ est la séparation entre les deux niveaux d'énergie.
- Le paramètre θ permet d'ajuster le couplage entre les états $|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$: $\theta = 0$ correspond à l'absence de couplage ($|u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$ sont états propres de H), $\theta = \pi/2$ correspond au couplage maximal (quand la différence d'énergie est nulle $H_{11} - H_{22} = 0$).
- Enfin φ est une phase dont le sens physique est moins clair. Notons simplement qu'elle est sensible à la symétrie par renversement du temps ($\varphi \leftrightarrow -\varphi$). Un hamiltonien symétrique sous le renversement temporel (en l'absence de champ magnétique) satisfait $H = H^T$; dans ce cas on a donc $\varphi = 0$ ou π .

Grâce à notre paramétrisation astucieuse on obtient facilement les vecteurs propres correspondants :

$$|v_+\rangle = \cos(\theta/2) |u_1\rangle + e^{i\varphi} \sin(\theta/2) |u_2\rangle \quad (5.15)$$

$$|v_-\rangle = -\sin(\theta/2) |u_1\rangle + e^{i\varphi} \cos(\theta/2) |u_2\rangle \quad (5.16)$$

On vérifie qu'ils sont bien orthogonaux et normés.

▣ Exercice 5.1 : Étudier les valeurs propres et les vecteurs propres de H dans les cas limites de faible couplage $|H_{11} - H_{22}| \gg |H_{12}|$ et de fort couplage $|H_{11} - H_{22}| \ll |H_{12}|$. Tracer l'allure du spectre en fonction du couplage $|H_{12}|$.

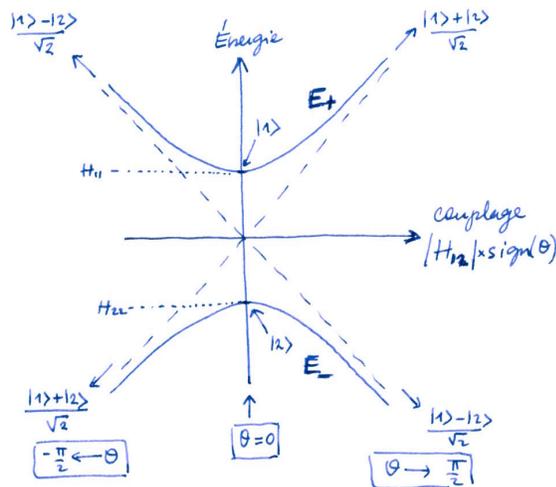


FIGURE 5.1 – Spectre des valeurs propres de l'énergie du système à deux niveaux en fonction du couplage.

5.3.2 Évolution temporelle

Supposons que l'état initial du système est $|\psi(0)\rangle = |u_1\rangle$. Comment évolue l'état en fonction du temps ? Nous décomposons $|\psi(0)\rangle$ sur les états propres de H [i.e nous déterminons les coefficients $c_n(0)$] :

$$|\psi(0)\rangle = \cos(\theta/2) |v_+\rangle - \sin(\theta/2) |v_-\rangle \quad (5.17)$$

En utilisant (5.2), nous en déduisons immédiatement (j'écris $\hbar = 1$ pour alléger) :

$$|\psi(t)\rangle = \cos(\theta/2) e^{-iE_+t} |v_+\rangle - \sin(\theta/2) e^{-iE_-t} |v_-\rangle \quad (5.18)$$

Nous pouvons également exprimer le vecteur dans la base initiale :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_0t} [(\cos(t\Delta) - i \cos \theta \sin(t\Delta)) |u_1\rangle - i \sin \theta e^{i\varphi} \sin(t\Delta) |u_2\rangle] \quad (5.19)$$

La probabilité de transition de l'état $|u_1\rangle$ vers l'état $|u_2\rangle$ après un temps t est donc (figure)

$$\mathcal{P}_{|u_1\rangle \rightarrow |u_2\rangle}(t) = \sin^2 \theta \sin^2(t\Delta/\hbar). \quad (5.20)$$

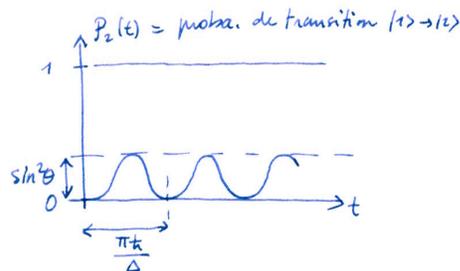


FIGURE 5.2 – Probabilité de transition de l'état $|\psi(0)\rangle = |u_1\rangle$ et $|u_2\rangle$.

La limite de couplage fort ($H_{11} = H_{22}$, donc $\Delta = |H_{12}|$ et $\theta = \pi/2$) est plus parlante :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_0t} [\cos(t\Delta) |u_1\rangle - i e^{i\varphi} \sin(t\Delta) |u_2\rangle] \quad (5.21)$$

L'état quantique oscille périodiquement entre l'état $|u_1\rangle$ et l'état $|u_2\rangle$. En effet la probabilité de se trouver dans l'état $|u_1\rangle$ à l'instant t est :

$$\mathcal{P}_1(t) = |\langle u_1 | \psi(t) \rangle|^2 = \cos^2(t\Delta/\hbar) \quad (5.22)$$

La pulsation des oscillations est donnée par la force du couplage : $2\Delta/\hbar = 2|H_{12}|/\hbar$.

Si $H_{11} \neq H_{22}$ on observe également des oscillations de $\mathcal{P}_1(t)$ à pulsation $2\Delta/\hbar$, cependant le contraste est plus faible : la probabilité oscille entre $\cos^2\theta$ et 1.

La maser à ammoniac. – On peut trouver dans le livre de Feynman [16] une description assez détaillée d'une application intéressante de l'étude du système à deux niveaux : le maser² à ammoniac. La molécule NH_3 peut être modélisée par un problème à deux états dans le domaine de basse énergie (avec $H_{11} = H_{22}$ pour des raisons de symétrie). Les deux états propres sont séparés de $2\Delta = h\nu = h \times 24 \text{ kHz}$. Le principe du maser consiste à isoler les molécules dans l'état $|v_+\rangle$ avant de les faire traverser une cavité résonante dans laquelle elles émettent un photon de fréquence ν . Cela fournit une source monochromatique cohérente d'ondes électromagnétiques (l'équivalent d'un laser, mais dans le domaine des ondes centimétriques). Cf. annexe 5.5 page 79.

5.4 Théorème d'Ehrenfest

Selon un des postulats, les observables physiques (position, impulsion, énergie, ...) sont représentées par des opérateurs linéaires agissant dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} . Hormis pour les cas des opérateurs de position et d'impulsion, définis par leur action sur les fonctions d'onde, nous n'avons pas donné de règle concernant la façon de construire les opérateurs. Nous avons évoqué le *principe de correspondance*, qui permet par exemple d'exprimer l'énergie (opérateur hamiltonien) d'un quanton non relativiste de masse m comme : $H = \frac{p^2}{2m} + V(\hat{x}) \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$. Une question importante est de savoir comment construire l'opérateur "dérivée par rapport au temps" d'un autre opérateur. Par exemple, ayant défini l'opérateur \vec{r} (par son action dans l'espace de Hilbert, sur les fonctions d'onde), quel est l'opérateur représentant la vitesse ?

À cette fin commençons par nous intéresser à l'évolution temporelle de la moyenne d'une observable A . Le système est dans un état $|\psi(t)\rangle$ solution de (5.1). Calculons la dérivée de $\langle A \rangle_{\psi(t)}$:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \frac{d \langle \psi(t) |}{dt} A | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | A \frac{d | \psi(t) \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [H, A] | \psi(t) \rangle \quad (5.23)$$

Nous aboutissons donc à la relation $\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi(t)} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle_{\psi(t)}$. Remarquons qu'on obtient une relation analogue pour les éléments de matrice non diagonaux, i.e. A entre deux états solutions de l'équation de Schrödinger : $\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A | \chi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [H, A] | \chi(t) \rangle$.

Cette relation nous permet de répondre à la question posée ci-dessus en définissant l'opérateur "dérivée de A par rapport au temps", que nous notons \dot{A} . Puisque nous devons identifier $\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{\psi(t)} \equiv \langle \dot{A} \rangle_{\psi(t)}$, nous écrivons :

$$\dot{A} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{i}{\hbar} [H, A] \quad (5.24)$$

Dans le cas général où l'opérateur possède une dépendance temporelle explicite $A \rightarrow A(t)$, la dérivation de la moyenne fait également apparaître un troisième terme obtenu par dérivation de l'opérateur. Nous obtenons le théorème d'Ehrenfest :

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle_{\psi(t)} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A(t)] \rangle_{\psi(t)} + \left\langle \frac{\partial A(t)}{\partial t} \right\rangle_{\psi(t)} \quad (5.25)$$

² "Maser" est l'acronyme de Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiations.

5.5 Équations du mouvement de Heisenberg

Nous donnons un autre éclairage à la discussion précédente, et en particulier à la relation (5.24).

Point de vue de Schrödinger

Dans la formulation développée par Schrödinger, l'information sur la dynamique du système est contenue dans la fonction d'onde, i.e. le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$, solution de l'équation de Schrödinger (5.1). L'évolution temporelle des valeurs moyennes d'observables $\langle A \rangle_{\psi(t)}$ (position, impulsion,...) est entièrement portée par le vecteur d'état :

$$\text{Point de vue de Schrödinger : } \begin{cases} |\psi(t)\rangle = U(t)|\Phi\rangle \\ A \end{cases} \quad (5.26)$$

où nous avons introduit $U(t)$ l'opérateur d'évolution temporelle³ (si H est indépendant du temps $U(t) = \exp -\frac{i}{\hbar}Ht$) et avons noté le vecteur à l'instant $t = 0$: $|\psi(t=0)\rangle \equiv |\Phi\rangle$.

Point de vue de Heisenberg

Heisenberg, en développant la “*mécanique des matrices*”, fait jouer un rôle central aux opérateurs et reporte plus naturellement l'évolution temporelle sur les opérateurs eux-mêmes, l'état quantique restant constant :

$$\text{Point de vue de Heisenberg : } \begin{cases} |\Phi\rangle \\ A_H(t) \stackrel{\text{def}}{=} U^\dagger(t) A U(t) \end{cases} \quad (5.27)$$

Bien évidemment les deux points de vue sont totalement équivalents. Par exemple la moyenne de l'observable est exprimée comme :

$$\langle A \rangle_{\psi(t)} = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \Phi | A_H(t) | \Phi \rangle \quad (5.28)$$

L'avantage du point de vue de Heisenberg est de rendre la définition d'un opérateur “dérivée par rapport au temps” plus immédiate, comme pourra s'en convaincre le lecteur en faisant les petits exercices 5.8 et 5.9.

☺ Les idées importantes :

- TRÈS IMPORTANT : Résoudre l'équation de Schrödinger (5.1).
- Résoudre Schrödinger pour le système à deux niveaux est un bon exercice.
- Théorème d'Ehrenfest.

³Rappelons que $U(t)$ est la solution de l'équation $i\hbar \frac{d}{dt}U(t) = H U(t)$ pour la condition initiale $U(0) = 1$.

Annexe : Matrice de diffusion (matrice S) d'une lame séparatrice

Dans certaines situations il peut être commode de coder l'effet de l'évolution temporelle dans une matrice, appelée la matrice de diffusion ⁴ (scattering matrix)⁵. Nous illustrons ce concept, que nous rencontrerons à plusieurs reprises au cours des pages qui suivent, dans une situation concrète extrêmement simple. Notons que le développement de la théorie de la diffusion requerrait un cours en soi (cf. les ouvrages [33, 28]).

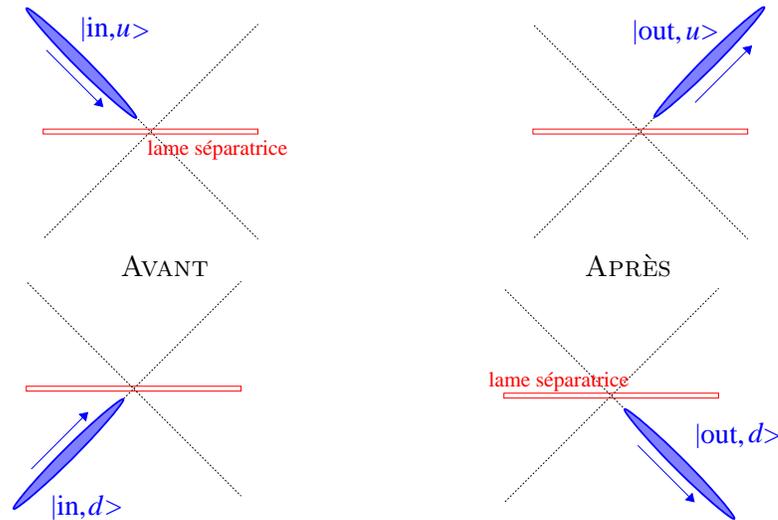


FIGURE 5.3 – Les états $|in, u\rangle$ et $|in, d\rangle$ représentent des paquets d'onde avant diffusion par la lame. Les états $|out, u\rangle$ et $|out, d\rangle$ des états localisés de la particule après diffusion par la lame.

▣ **Exercice 5.2 (**)** : Diffusion par une lame séparatrice – Matrice S . – Pour introduire la notion de matrice de diffusion nous discutons la diffusion d'une particule⁶ par une lame séparatrice. Nous notons $|\psi_{in}\rangle = \psi_u^{in}|in, u\rangle + \psi_d^{in}|in, d\rangle$ l'état à l'entrée de la lame, où $|in, u\rangle$ et $|in, d\rangle$ représentent deux états à l'entrée (deux paquets d'onde localisés juste avant la lame) et $|\psi_{out}\rangle = \psi_u^{out}|out, u\rangle + \psi_d^{out}|out, d\rangle$ l'état à la sortie ($|out, u\rangle$ et $|out, d\rangle$ représentent deux paquets d'onde après la lame); cf. figure 5.3. Tous ces vecteurs de base sont normalisés et orthogonaux entre eux. Dans ce petit modèle, nous faisons l'hypothèse que l'évolution temporelle (le passage à travers la lame) relie le sous espace $\mathcal{E}_{in} = \{|in, u\rangle, |in, d\rangle\}$ de l'espace de Hilbert au sous espace $\mathcal{E}_{out} = \{|out, u\rangle, |out, d\rangle\}$. La relation entre l'état $|\psi_{in}\rangle$ et l'état $|\psi_{out}\rangle$ dépend des propriétés de la lame. Celles-ci sont codées dans la matrice de diffusion, matrice S , qui relie les amplitudes entrantes aux amplitudes sortantes :

$$\Psi^{out} = S \Psi^{in} \quad \text{où} \quad \Psi^{in/out} = \begin{pmatrix} \psi_u^{in/out} \\ \psi_d^{in/out} \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

est le vecteur de \mathbb{C}^2 regroupant les deux composantes de $|\psi_{in/out}\rangle \in \mathcal{E}_{in/out}$.

1/ Montrer que la conservation de la probabilité implique l'unitarité de la matrice de diffusion $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$.

⁴Remarquons l'ambivalence du mot "diffusion" en français qui peut recouvrir la notion de diffusion brownienne d'une particule, mouvement diffusif, ("diffusion" en anglais) ou de la notion de "collision" ("scattering" en anglais). Remarquons que la "diffusion" nécessite des "collisions" multiples.

⁵La matrice S est reliée à l'opérateur d'évolution introduit dans ce chapitre [33].

⁶Il pourrait s'agir d'un photon par exemple. Notons qu'il est de nos jours facile de réaliser une telle expérience pour des électrons en utilisant les états de bord dans le régime de l'effet Hall quantique. Nous discuterons plus tard, page 138, une expérience mettant en jeu un faisceau de neutrons scindé par une telle lame.

2/ Combien de contraintes l'unitarité de S induit-elle sur les quatre coefficients de la matrice ? Combien de paramètres réels sont-ils nécessaires pour paramétriser les matrices du groupe $U(2)$ (les matrices 2×2 unitaires) ?

3/ Vérifier que la paramétrisation

$$S = e^{i\theta} \begin{pmatrix} ie^{i\varphi}\sqrt{1-\tau} & e^{-i\chi}\sqrt{\tau} \\ e^{i\chi}\sqrt{\tau} & ie^{-i\varphi}\sqrt{1-\tau} \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

où $\tau \in [0, 1]$, θ , φ et χ sont quatre paramètres réels, est satisfaisante. Calculer le déterminant : $\det S$. Quel est le sens physique des différents paramètres ?

Exercices

✎ **Exercice 5.3 (*) : Paquet d’onde gaussien – évolution libre.** – Calculer la fonction d’onde $\psi(x, t)$ pour $\tilde{\psi}(p, 0) = (\frac{a^2}{\pi\hbar^2})^{1/4} e^{-\frac{a^2}{2\hbar^2}(p-p_0)^2}$. Vérifier la normalisation de $\tilde{\psi}(p, 0)$ et $\psi(x, t)$. Tracer l’allure de $|\psi(x, t)|^2$ à $t = 0$ et $t > 0$. Discuter les inégalités de Heisenberg (2.29) et (2.31) (on se placera dans la limite $p_0 \gg \hbar/a$ pour discuter l’inégalité de Heisenberg temporelle).

Remarque : diffusion quantique ? – Il serait tentant d’interpréter l’équation de Schrödinger comme une équation de diffusion classique (la diffusion de particules libres est décrite par $\frac{\partial}{\partial t}P(x; t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x; t)$ où $P(x; t)$ est la densité de probabilité) pour une “constance de diffusion complexe $D = \frac{i\hbar}{2m}$ ”. Remarquons toutefois que l’étalement de la densité de probabilité au cours du temps n’est pas le même dans les deux cas : $\Delta x_{\text{class}}(t) = \sqrt{2Dt}$ dans le cas classique, alors que l’étalement est plus rapide dans le cas quantique $\Delta x_{\text{quant}}(t) \propto \frac{\hbar t}{ma}$, où a est la largeur initiale du paquet d’onde.

✎ **Exercice 5.4 :** Considérons un hamiltonien $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$. Vérifier que l’opérateur \vec{r} est bien $\frac{\vec{p}}{m}$. Calculer $\dot{\vec{p}}$.

✎ **Exercice 5.5 (*) :** Nous nous intéressons à l’oscillateur harmonique unidimensionnel $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Calculer les opérateurs \dot{x} et \dot{p} . Montrer que les valeurs moyennes $\langle x \rangle_{\psi(t)} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle$ et $\langle p \rangle_{\psi(t)}$ obéissent aux équations du mouvement classiques. Quelle est l’origine de ce résultat ? Résoudre ces équations différentielles.

✎ **Exercice 5.6 :** Considérons une particule libre non relativiste de masse m . Notons \hat{x} et \hat{p} les opérateurs position et impulsion. Nous introduisons l’opérateur $\hat{G}(t) = m\hat{x} - \hat{p}t$ (le sens de cet opérateur sera donné dans le prochain chapitre, dans le problème page 94). Soit $|\psi(t)\rangle$ le vecteur d’état solution de l’équation de Schrödinger pour $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. Calculer $\frac{d}{dt}\langle \hat{G}(t) \rangle_{\psi(t)}$. Interprétation (cf. problème page 94) ?

✎ **Exercice 5.7 :** On considère une particule libre dont la dynamique est décrite par l’Hamiltonien $H = \frac{p^2}{2m}$. On note $|\psi(t)\rangle$ le vecteur de l’espace de Hilbert décrivant l’état quantique de la particule, solution de l’équation de Schrödinger.

a) Soit $f(p)$ une fonction de l’impulsion. Justifier que $\langle f(p) \rangle_{\psi(t)} = \langle f(p) \rangle_{\psi(0)}$.

b) Calculer $[H, x]$ et déduire $\frac{d}{dt}\langle x \rangle_{\psi(t)}$.

c) Montrer que $\langle x \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{m}\langle p \rangle_{\psi(0)}t + \langle x \rangle_{\psi(0)}$.

d) Montrer que $[H, x^2] = -\frac{i\hbar}{m}(xp + px)$ et donner $\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle_{\psi(t)}$.

e) Vérifier que $\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle_{\psi(t)} = (\frac{i}{\hbar})^2\langle [H, [H, x^2]] \rangle_{\psi(t)}$. Calculer le double commutateur et en déduire que $\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle_{\psi(t)} = \text{cste}$ dont on donnera l’expression.

f) On introduit $\Delta x_{\psi(t)}^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle x^2 \rangle_{\psi(t)} - \langle x \rangle_{\psi(t)}^2$. Montrer que

$$\Delta x_{\psi(t)}^2 = \frac{1}{m^2}\Delta p_{\psi(0)}^2 t^2 + \frac{1}{m}\left(\langle xp + px \rangle_{\psi(0)} - 2\langle p \rangle_{\psi(0)}\langle x \rangle_{\psi(0)}\right)t + \Delta x_{\psi(0)}^2 \quad (5.31)$$

Tracer $\Delta x_{\psi(t)}$ en fonction de t .

✎ **Exercice 5.8 :** Soit A un opérateur (dans la représentation de Schrödinger) ne dépendant pas explicitement du temps. En dérivant explicitement l’opérateur en représentation de Heisenberg par rapport au temps, vérifier que

$$\frac{d}{dt}A_H(t) = \frac{i}{\hbar}[H, A_H(t)] \quad (5.32)$$

qui est une écriture plus naturelle que (5.24).

Indication : En cas de difficulté, considérer le cas où H est indépendant du temps, i.e. $A_{\text{H}}(t) \stackrel{\text{def}}{=} e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$.

▣ **Exercice 5.9** : On considère un oscillateur harmonique : $\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2\hat{x}^2$. Écrire les équations du mouvement de Heisenberg : $\frac{d}{dt}\hat{x}_{\text{H}}(t) = \dots$ et $\frac{d}{dt}\hat{p}_{\text{H}}(t) = \dots$ Commentaire ?

▣ **Exercice 5.10** : Écrire les équations du mouvement de Heisenberg pour une particule non relativiste de masse m soumise à un potentiel $V(x)$.

Problème : Molécule d'ammoniac

A. Description du modèle et symétrie

On considère une molécule d'ammoniac (NH_3) constituée de 3 atomes d'hydrogène formant un triangle équilatéral dans un plan ; l'axe perpendiculaire au plan et passant au centre du triangle porte l'atome d'azote. La molécule peut se trouver dans deux états quantiques possibles, notés $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, correspondant aux deux positions **symétriques** de l'atome d'azote de part et d'autre du plan des atomes d'hydrogène.

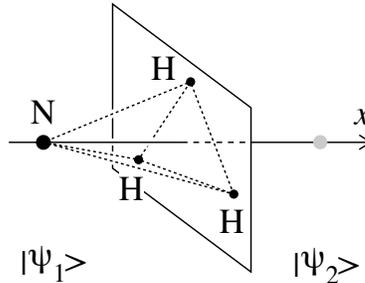


FIGURE 5.4 – **Structure de la molécule NH_3** : L'état quantique $|\psi_1\rangle$ correspond à la situation représentée, lorsque l'atome N est à gauche du plan. L'état $|\psi_2\rangle$ correspond au cas où l'atome N est à droite du plan (position symétrique indiquée en gris).

On supposera que $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$ forment une base orthonormée de l'espace de Hilbert décrivant l'état quantique de la molécule. Les deux états ne sont pas des états stationnaires car l'atome d'azote peut passer d'un côté à l'autre par effet tunnel. La forme la plus générale de la matrice qui représente le Hamiltonien \hat{H}_0 est donc

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & E_{12} \\ E_{12}^* & E_2 \end{pmatrix}, \quad (5.33)$$

où $E_1, E_2 \in \mathbb{R}$ et $E_{12} \in \mathbb{C}$. Nous allons voir que la symétrie du problème impose des contraintes sur ces trois paramètres.

1/ On note \hat{R} l'opérateur décrivant la réflexion par rapport au plan des atomes H. Donner la matrice 2×2 , notée R , représentant \hat{R} dans la base $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$.

2/ D'après le paragraphe d'introduction, quelle doit être la valeur du commutateur $[\hat{R}, \hat{H}_0]$? En déduire des conditions sur les paramètres E_1, E_2 et E_{12} .

B. États propres et évolution temporelle

Dans la base $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$, le Hamiltonien \hat{H}_0 est représenté par la matrice

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & -\Delta \\ -\Delta & E_0 \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

où $E_0, \Delta \in \mathbb{R}^+$.

1/ Donner les vecteurs propres, notés $|S\rangle$ et $|A\rangle$, et les valeurs propres, notées E_S et E_A , du Hamiltonien \hat{H}_0 ($|S\rangle$ désigne l'état de plus basse énergie).

- 2/ Quelle est l'action de \hat{R} sur $|S\rangle$ et $|A\rangle$? Pouvez-vous justifier le signe de Δ ?
- 3/ Initialement la molécule se trouve dans l'état $|\psi(t=0)\rangle = |\psi_1\rangle$. Exprimer $|\psi(t)\rangle$ dans la base $\{|S\rangle, |A\rangle\}$ puis dans la base $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$.
- 4/ Quelle est la probabilité $\mathcal{P}_1(t)$ pour que l'atome d'azote se trouve à gauche du plan à l'instant t ? Décrire la dynamique du système.
- 5/ La longueur d'onde du rayonnement émis par un maser à ammoniac est $\lambda = 1,25\text{cm}$. Calculer la fréquence correspondante et en déduire Δ en eV (on rappelle que $h = 6,64 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$).

C. Molécule dans un champ électrique

La molécule est soumise à un champ électrique dirigé selon l'axe des x : $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{u}_x$. La présence du champ électrique apporte donc un couplage dipolaire électrique au Hamiltonien : $\hat{W} = -\hat{D}_x \mathcal{E}$.

Dans cette partie on travaille exclusivement dans la base $\{|S\rangle, |A\rangle\}$.

Les représentations matricielles des opérateurs ($\hat{D}_x, \hat{H}_0, \dots$) dans cette base sont notées avec des primes (D'_x, H'_0, \dots).

- 1/ Exprimer la matrice représentant \hat{H}_0 dans la base $\{|S\rangle, |A\rangle\}$ (on note donc cette matrice H'_0).
- 2/ L'opérateur dipolaire \hat{D}_x est un opérateur impair, *i.e.* $\hat{R}\hat{D}_x\hat{R} = -\hat{D}_x$. En déduire qu'il n'a pas d'éléments diagonaux dans la base $\{|S\rangle, |A\rangle\}$, c'est-à-dire qu'il peut être représenté par la matrice :

$$D'_x = \begin{pmatrix} 0 & d_0 \\ d_0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.35)$$

En outre on supposera que $d_0 \in \mathbb{R}^+$.

- 3/ On introduit la notation $\eta = d_0\mathcal{E}$. Montrer que le Hamiltonien total peut se mettre sous la forme :

$$H' = H'_0 + W' = E_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \sqrt{\Delta^2 + \eta^2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

Exprimer $\cos \theta$ et $\sin \theta$ en fonction de η et Δ . Que vaut θ si $\mathcal{E} = 0$?

- 4/ Montrer que les vecteurs propres de \hat{H} sont

$$|\psi_+\rangle = \cos(\theta/2) |S\rangle + \sin(\theta/2) |A\rangle \quad (5.37)$$

$$|\psi_-\rangle = -\sin(\theta/2) |S\rangle + \cos(\theta/2) |A\rangle \quad (5.38)$$

et donner les valeurs propres E_{\pm} correspondantes.

- 5/ **Limite de champ faible $\eta \ll \Delta$.**– Développer l'expression de E_{\pm} à l'ordre 2 en \mathcal{E} . Quelles sont les expressions approchées de $|\psi_{\pm}\rangle$ (à l'ordre 0 en \mathcal{E})?

- 6/ **Limite de champ fort $\eta \gg \Delta$.**– Développer l'expression de E_{\pm} à l'ordre dominant en \mathcal{E} . Donner les expressions approchées de $|\psi_{\pm}\rangle$. Interpréter physiquement le résultat.

7/ Sachant que $d_0 = 4,8 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m} = 0,3 e\cdot\text{Å}$ (où $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), calculer la valeur du champ électrique \mathcal{E}_c correspondant à $d_0 \mathcal{E}_c = \Delta$. Conclusion ?

8/ Moment dipolaire.–

Calculer la valeur moyenne de l'opérateur dipolaire $\langle D_x \rangle_{\psi_{\pm}} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi_{\pm} | \hat{D}_x | \psi_{\pm} \rangle$, en fonction de θ et d_0 , puis en fonction de Δ , η et d_0 . Vérifier que

$$\langle D_x \rangle_{\psi_{\pm}} = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} E_{\pm} \quad (5.39)$$

(cas particulier du théorème de Feynman-Hellmann).

D. Jet de molécules NH_3

Dans cette partie on s'intéresse également aux degrés de liberté de translation de la molécule. L'espace de Hilbert est donc de la forme $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{mol}}$ où \mathcal{H}_{mol} est l'espace des états internes de la molécule (dans lequel on s'est placé jusqu'à présent) et \mathcal{H}_{orb} l'espace des états décrivant le mouvement du centre de masse de la molécule. L'état quantique peut être représenté par un vecteur $|\phi\rangle = |\chi\rangle \otimes |\psi\rangle$ où $|\chi\rangle \in \mathcal{H}_{\text{orb}}$ et $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mol}}$. L'Hamiltonien total est donc

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{H}, \quad (5.40)$$

où $\frac{\hat{p}^2}{2m}$ agit dans \mathcal{H}_{orb} et \hat{H} dans \mathcal{H}_{mol} .

1/ On introduit les deux composantes de la fonction d'onde définies par

$$\phi_{\pm}(\vec{r}, t) \stackrel{\text{def}}{=} (\langle \vec{r} | \otimes \langle \psi_{\pm} |) | \phi(t) \rangle. \quad (5.41)$$

Écrire l'équation de Schrödinger pour $\phi_{\pm}(\vec{r}, t)$.

2/ On suppose que le champ est suffisamment faible partout pour pouvoir utiliser l'expression approchée de E_{\pm} obtenue à la question **C.5**. Le champ électrique est nul partout sauf dans une petite région vers laquelle le jet moléculaire est dirigé (on suppose également que le gradient de champ est suffisamment faible pour que \mathcal{E} soit constant à l'échelle de la molécule, ce qui justifie le traitement de la partie **C**).

Écrire l'équation de Schrödinger pour $\phi_{\pm}(\vec{r}, t)$ en fonction de $\mathcal{E}(\vec{r})$. Quel sera le mouvement classique du centre de masse ? Quel est l'intérêt de cette expérience ?

Chapitre 6

Symétries et lois de conservation

D'un point de vue très pratique, l'intérêt de l'étude des symétries d'un problème physique est de faciliter la résolution du problème (introduire les bonnes variables). Plus profondément, cela signifie que l'existence de symétries est associée à des *lois de conservation*. Trouver des constantes du mouvement est une première étape pour résoudre un problème physique. Par exemple, si nous pensons au problème de champ de force centrale en mécanique newtonienne, on doit résoudre trois équations différentielles non linéaires du second ordre couplées. C'est l'existence de constantes du mouvement (l'énergie et le moment cinétique) qui permet de se ramener à une unique équation différentielle du second ordre nettement plus facile à traiter.

Bien que la question des lois de conservation et des constantes du mouvement est celle qui va principalement nous intéresser, il faut mentionner le rôle constructif des symétries dans la physique moderne : les symétries (par exemple l'invariance sous le groupe de Lorentz) imposent des contraintes assez strictes qui sont exploitées pour la construction des théories.

6.1 Transformations de symétrie

Symétries du système.— Une transformation de symétrie est une transformation qui laisse un système invariant. Par exemple, si on considère un carré, nous trouvons 8 opérations qui le laissent invariant : les trois rotations $R_1 \equiv \mathcal{R}_{-\pi/4}$, $R_2 \equiv \mathcal{R}_{\pi/2}$ et $R_3 \equiv \mathcal{R}_{+\pi/4}$, les quatre réflexions S_1 , S_2 , Π_1 et Π_2 par rapport aux axes représentés sur la figure, et bien sûr l'identité I .

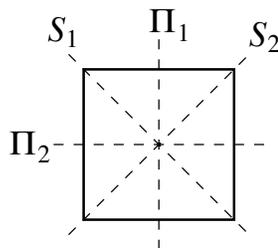


FIGURE 6.1 – Les réflexions par rapport aux quatre axes laissent le carré invariant.

L'ensemble des opérations de symétrie d'un système forme un *groupe*¹. Par exemple, nous donnons dans le tableau qui suit la table de multiplication des opérations de symétrie du carré (appelé le groupe C_{4v} [28] § 93).

¹Un groupe $G = \{g\}$ est un ensemble muni d'une loi de composition interne, *i.e.* si g_1 et $g_2 \in G$ alors $g_1 g_2 \in G$. La loi doit être associative : $(g_1 g_2) g_3 = g_1 (g_2 g_3)$. G doit contenir un élément neutre e vis à vis de la loi de composition ($ge = eg = g \forall g$) et tout élément de G doit posséder un inverse ($\forall g \in G, \exists g^{-1}$ t.q. $gg^{-1} = g^{-1}g = e$).

$g_1 \backslash g_2$	I	R_1	R_2	R_3	S_1	S_2	Π_1	Π_2
I	I							
R_1	R_1	R_2			Π_1	Π_2	S_2	S_1
R_2	R_2	R_3	I					
R_3	R_3	I	R_1	R_2	Π_2	Π_1	S_1	S_2
S_1	S_1	Π_2	S_2	Π_1	I			
S_2	S_2	Π_1	S_1	Π_2	R_2	I		
Π_1	Π_1	S_1	Π_2	S_2	R_1	R_3	I	
Π_2	Π_2	S_2	Π_1	S_1	R_3	R_1	R_2	I

TABLE 6.1 – Table de multiplication du groupe C_{4v} , groupe de symétrie du carré (tableau des $g_1 g_2$ avec g_1 en ordonnée et g_2 en abscisse). $g_2 g_1$ n'est indiqué que lorsque les deux transformations ne commutent pas.

▣ **Exercice 6.1 (**)** : Retrouver la table de multiplication du groupe de symétrie du carré. Établir la liste des sous-groupes.

Symétries des lois physiques. – Bien souvent nous sommes davantage intéressés par les symétries des lois physiques. Dans ce cas nous étudions les transformations qui laissent les propriétés physiques du système inchangées plutôt que le système lui-même. Par exemple, considérons la molécule de benzène (C_6H_6) dont les 6 atomes de carbone sont répartis suivant un hexagone. Les doubles liaisons peuvent se disposer suivant les deux configurations représentées sur la figure. On passe d'une configuration à l'autre grâce à l'action d'une réflexion par rapport à l'axe horizontal (réflexion par rapport à la ligne horizontale en pointillés, notée Π). Ces deux états ne sont donc pas invariants sous la réflexion, cependant les lois de la physique étant invariantes sous la réflexion (du moins l'interaction électromagnétique), les propriétés physiques sont rigoureusement les mêmes dans les deux configurations (en particulier les niveaux d'énergie de la molécule) :

- réflexion S : symétrie de la molécule (i.e. de l'état quantique)
- réflexion Π : symétrie des propriétés physiques de la molécule (i.e. de l'hamiltonien).

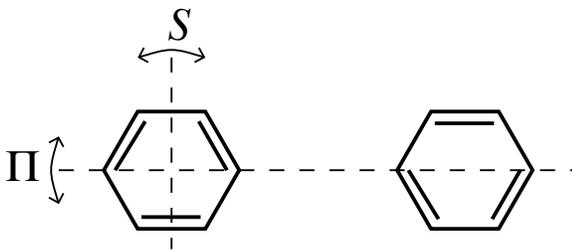


FIGURE 6.2 – Structure de la molécule de benzène C_6H_6 . On rappelle que le carbone forme 4 liaisons covalentes avec les atomes voisins. Les doubles barres indiquent les doubles liaisons entre atomes de carbone (les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas représentées).

Symétries discrètes. – Si le nombre d'éléments du groupe est fini, ou un infini dénombrable², on parle de symétrie discrète. Les deux exemples que nous avons évoqués entrent dans ce cas de figure.

Symétries continues. – Si en revanche on considère le groupe de symétrie d'une sphère, celui-ci est constitué de l'ensemble des rotations pour des angles arbitraires (et des réflexions). C'est

²Comme le groupe de symétrie d'un cristal.

une situation où les transformations sont indicées par un (des) paramètre(s) réel(s) variant continûment dans un certain domaine³.

6.2 Symétries en mécanique quantique

Opérateurs associés aux transformations.— Une transformation associe à chaque état quantique $|\psi\rangle$ un nouveau vecteur d'état $|\psi'\rangle$, ce qui est réalisé à l'aide d'un opérateur⁴ \hat{U} :

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle \quad (6.1)$$

Une transformation correspond à un changement de point de vue (un changement de base) : par exemple une translation ou une rotation. Les propriétés physiques observables sont donc inchangées⁵, en particulier les probabilités $|\langle\varphi'|\psi'\rangle|^2 = |\langle\varphi|\psi\rangle|^2$. Cela impose donc que $\hat{U}^\dagger\hat{U} = 1$ (à une phase près qui pourrait être absorbée dans \hat{U}). Une **transformation est représentée par un opérateur unitaire** agissant dans l'espace de Hilbert⁶ (c'est le théorème de Wigner).

État symétrique.— Si le système se trouve dans un état $|\psi\rangle$ tel que la physique soit invariante sous une certaine transformation \hat{U} , alors $\hat{U}|\psi\rangle \propto |\psi\rangle$. Les états propres de l'opérateur sont donc les états symétriques

$$\boxed{\text{état } |\psi\rangle \text{ symétrique} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{U}|\psi\rangle = e^{i\alpha_\psi}|\psi\rangle} \quad (6.2)$$

L'amplitude de probabilité (la fonction d'onde) est uniquement affectée par une phase, mais la probabilité (la densité de probabilité) est invariante.

Dans le cas particulier où la phase est nulle, $\alpha_\psi = 0$, l'état est invariant sous la transformation.

Transformation des opérateurs (observables).— Les opérateurs sont également affectés par la transformation. Un opérateur \hat{A} est transformé selon

$$\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger \quad (6.3)$$

ce qu'on vérifie en écrivant l'égalité des éléments de matrices : $\langle\psi|\hat{A}|\chi\rangle = \langle\psi'|\hat{A}'|\chi'\rangle$.

Grandeur physique invariante.— Si une quantité physique est invariante sous une transformation, $A' = A$, l'opérateur la représentant commute avec l'opérateur de transformation

$$\boxed{A \text{ invariant} \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{A}, \hat{U}] = 0} \quad (6.4)$$

(par exemple la distance est invariante par rotation).

Nous discutons maintenant trois symétries discrètes qui jouent un rôle important en physique.

Parité.— Nous notons $\hat{\Pi}$ l'opérateur de parité défini par son action sur le ket $|\vec{r}\rangle$: $\hat{\Pi}|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle$ (Attention à ne pas confondre $\hat{\Pi}$ avec l'opérateur impulsion ! Pour éviter cette confusion,

³Dans le cas du groupe des rotations dans \mathbb{R}^3 , 3 paramètres réels sont nécessaires : un vecteur unitaire \vec{u} indiquant l'axe de la rotation et un angle $\theta \in [0, \pi]$. Ces paramètres peuvent être regroupés dans un vecteur $\vec{\theta} \stackrel{\text{def}}{=} \theta\vec{u}$ appartenant à la boule de rayon π . Notons toutefois que l'espace des paramètres a une topologie un peu particulière puisque deux points opposés sur la sphère doivent être identifiés.

⁴Pour éviter les confusions entre opérateurs et paramètres des transformations, les opérateurs portent un chapeau dans cette section.

⁵Rq : dans ce raisonnement, \hat{U} ne correspond pas nécessairement à une symétrie du problème.

⁶Rappelons qu'un opérateur unitaire \hat{U} satisfait $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1$. Un opérateur unitaire est diagonalisable à l'aide d'un autre opérateur unitaire ; ses valeurs propres sont de la forme $e^{i\theta_n}$. Autrement dit, \exists un opérateur $\hat{\Theta}$ hermitique t.q. $\hat{U} = e^{i\hat{\Theta}}$.

j'utiliserai parfois la notation Π pour la parité). Ainsi défini, $\hat{\Pi}$ s'interprète géométriquement comme l'inversion $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Il est évident que $\hat{\Pi}^2 = 1$, d'où nous déduisons que $\hat{\Pi}$ possède les valeurs propres ± 1 . L'opérateur est bien unitaire.

Opérateurs pairs et impairs.— Un opérateur \hat{A} est dit pair s'il commute avec la parité ($\hat{\Pi}\hat{A}\hat{\Pi} = \hat{A}$) et impair s'il anticommute ($\hat{\Pi}\hat{A}\hat{\Pi} = -\hat{A}$).

✎ **Exercice 6.2** (*): Montrer que les opérateurs position \hat{r} et impulsion \hat{p} sont impairs. En déduire la parité du moment cinétique orbital $\hat{\ell} = \hat{r} \times \hat{p}$.

Lois de conservation.— Une conséquence importante de la symétrie du problème sous une transformation \hat{U} , i.e. $[\hat{H}, \hat{U}] = 0$, est la conservation au cours du temps de $\langle \psi(t) | \hat{U} | \psi(t) \rangle$ (on utilise pour cela le théorème d'Ehrenfest que nous avons vu au chapitre précédent).

Par exemple, dans le cas de la parité, $[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0$ traduit la conservation de la parité. Si l'état quantique possède initialement une parité bien définie : $\hat{\Pi}|\psi(0)\rangle = \pm|\psi(0)\rangle$ [i.e. sa fonction d'onde est paire ou impaire $\psi(-x, 0) = \pm\psi(x, 0)$], alors cette propriété est préservée au cours du temps : $\hat{\Pi}|\psi(t)\rangle = \pm|\psi(t)\rangle$ (i.e. $\psi(-x, t) = \pm\psi(x, t) \forall t$).

La violation de la parité.— Jusqu'aux années 50, les physiciens admettaient l'invariance des lois de la physique sous la parité (i.e. la commutation de l'hamiltonien décrivant les interactions fondamentales⁷ avec l'opérateur de parité). Cependant dans les années 50 des expériences de désintégration mettant en jeu l'interaction faible montrèrent des asymétries sous la parité. La violation de la parité par l'interaction faible fut suggérée par Lee & Yang en 1956, puis c'est en 1957 qu'elle fut démontrée expérimentalement par Wu *et al.*⁸ Une des manifestations la plus remarquable est l'existence d'un seul état d'hélicité⁹ des neutrinos ($h_\nu = -1$). Il est intéressant de noter qu'à l'échelle la plus élémentaire, **la nature est capable de distinguer la droite de la gauche.**

Conjugaison de charge.— L'opération de conjugaison de charge, notée C , consiste à transformer une particule en son antiparticule : $\hat{C}|particule\rangle = \pm|antiparticule\rangle$. Après avoir réalisé que la parité pouvait ne pas être conservée par l'interaction faible, les physiciens se sont demandés si la symétrie CP , combinant parité et conjugaison de charge, était conservée¹⁰. Cependant des expériences mettant en jeu des mésons étranges montrent une légère violation de la symétrie CP .

Renversement du sens du temps.— Une dernière symétrie discrète que nous discutons est la symétrie de renversement du temps, que nous notons T . Rappelons que classiquement, si nous considérons une trajectoire $\vec{r}(t)$, le renversement du temps correspond à $\vec{r}(t) \rightarrow \vec{r}(-t)$. Par conséquent l'impulsion est modifiée comme $\vec{p}(t) \rightarrow -\vec{p}(-t)$.

Quantiquement, si nous considérons un état quantique $\psi(\vec{r}, t)$ solution de l'équation de Schrödinger (1.16), quelle est la fonction d'onde renversée sous le sens du temps? $\psi(\vec{r}, -t)$ n'est pas solution de (1.16), cependant $\psi^*(\vec{r}, -t)$ est bien solution de l'équation de Schrödinger. Nous déduisons donc que $\psi_{\text{renv}}(\vec{r}, t) \equiv (\hat{T}\psi)(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, -t)$. La violation de la symétrie T a été observée par Fitch & Watson en 1965.

✎ **Exercice 6.3** (*): Montrer que $\tilde{\psi}_{\text{renv}}(\vec{p}, t) = \tilde{\psi}^*(-\vec{p}, -t)$. Interpréter ce résultat.

⁷Rappelons qu'il existe quatre interactions fondamentales : l'interaction gravitationnelle, l'interaction électromagnétique, l'interaction forte entre hadrons, responsable de la cohésion des noyaux, et l'interaction faible qui se manifeste dans certaines désintégrations.

⁸Dans une expérience de désintégration d'un noyau de ⁶⁰Co polarisé. Pour davantage d'informations, on pourra consulter la discussion donnée dans [44].

⁹L'hélicité est définie comme la projection du moment cinétique intrinsèque, le spin (chapitre 8), sur l'impulsion. Dans le cas des photons, les deux états d'hélicité correspondent aux polarisations circulaires droite et gauche.

¹⁰Nous entendons par là que si une expérience, par exemple une désintégration, se produit avec une certaine probabilité, alors l'expérience symétrique sous la transformation se produit avec la même probabilité.

Théorème CPT.— Contrairement aux symétries P et CP , qui sont des symétries de certaines des interactions, la symétrie CPT sous la combinaison des trois symétries discrètes est beaucoup plus fondamentale et trouve son origine dans la théorie quantique (des champs) elle-même. Dans le langage de l'introduction : les symétries P et CP sont des symétries des modèles d'interaction (P pour l'électromagnétique par exemple) alors que CPT est une propriété de la métathéorie. L'observation de la non conservation de la parité au cours des processus d'interaction faible en 1957 a remis en cause la description de ceux-ci et permis d'affiner le modèle¹¹, en revanche une violation de la symétrie CPT remettrait tout le cadre en cause.

Symétries et dégénérescences.— Soit \hat{H} un hamiltonien symétrique sous la transformation représentée par l'opérateur unitaire \hat{U} , *i.e.* $[\hat{H}, \hat{U}] = 0$. Soit $|\psi\rangle$ un état propre de l'hamiltonien, $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, non symétrique sous cette transformation (*i.e.* qui n'est pas état propre de \hat{U}). Alors $\hat{U}|\psi\rangle$ est un nouvel état propre de H avec la même valeur propre : $\hat{H}\hat{U}|\psi\rangle = \hat{U}\hat{H}|\psi\rangle = E\hat{U}|\psi\rangle$. Ceci montre que l'existence d'une symétrie dans le problème *peut* induire des dégénérescences dans le spectre des énergies (la condition nécessaire et suffisante est l'existence d'un état propre de \hat{H} non symétrique).

Classer les états à l'aide de leurs symétries.— Une conséquence intéressante de cette remarque est la possibilité de classer les états propres selon leurs propriétés de symétries. Enfonçons le clou : l'invariance du système sous une transformation de symétrie représentée par un opérateur unitaire \hat{U} se traduit par $[\hat{H}, \hat{U}] = 0$. On peut donc construire une base commune d'états propres aux deux opérateurs, *i.e.* il est possible de trouver une base d'états propres de \hat{H} qui ne sont affectés par l'opérateur \hat{U} que par une phase (cette remarque trouvera sa meilleure illustration dans l'étude de l'atome d'hydrogène au chapitre 12).

Application.— Afin de comprendre plus précisément la remarque précédente, considérons le cas concret du puits de potentiel symétrique : $V(x) = 0$ pour $|x| > a/2$ et $V(x) = -V_0 < 0$ pour $|x| < a/2$. L'hamiltonien est invariant sous la réflexion Π .

- *États liés* $E < 0$.— Nous avons vu que le spectre est quantifié. Il existe un nombre N fini de solutions¹² $\varphi_0(x), \dots, \varphi_N(x)$ aux énergies E_0, \dots, E_N . Les états sont *non dégénérés* (propriété générale d'un potentiel confinant défini sur \mathbb{R}), ils sont donc nécessairement également des états propres de Π . En effet, nous avons montré dans l'exercice 2.20 que les fonctions d'onde sont alternativement paires et impaires : la fonction d'onde de l'état fondamental $\varphi_0(x)$ est paire, $\varphi_1(x)$ est impaire, $\varphi_2(x)$ est paire, etc.

- *États de diffusion* $E > 0$.— Dans ce cas les états stationnaires sont *dégénérés*. À E fixée, l'équation de Schrödinger admet deux solutions linéairement indépendantes. Il est naturel d'introduire un état $\varphi_g(x)$, correspondant à une onde incidente venant de la gauche : $\varphi_g(x) = e^{+ikx} + r e^{-ikx}$ pour $x < -a/2$ et $\varphi_g(x) = t e^{+ikx}$ pour $x > a/2$. Un autre état solution de l'équation de Schrödinger est l'état $\varphi_d(x)$, correspondant à une onde incidente venant de la droite¹³ : $\varphi_d(x) = t e^{-ikx}$ pour $x < -a/2$ et $\varphi_d(x) = e^{-ikx} + r e^{+ikx}$ pour $x > a/2$. Pris isolément, chacun des deux états n'est pas invariant sous la réflexion puisque : $\Pi|\varphi_g\rangle = |\varphi_d\rangle$. La commutation de H avec Π nous offre toutefois la possibilité de construire une autre base d'états stationnaires de diffusion, repérés par leurs propriétés sous la réflexion. On introduit deux états propres de H et Π , notés $|\Psi_{\pm}\rangle$, avec $\Pi|\Psi_{\pm}\rangle = \pm|\Psi_{\pm}\rangle$. Bien sûr : $|\Psi_{\pm}\rangle \propto |\varphi_g\rangle \pm |\varphi_d\rangle$.

¹¹Le modèle qui unifie les interactions électromagnétique et faible est la théorie de Glashow-Salam-Weinberg (*cf.* introduction).

¹²le nombre N dépend de la profondeur et de la largeur du puits; on a forcément $N \geq 1$. Quelle que soit la profondeur du puits il existe au moins un état lié.

¹³*A priori* on doit introduire deux nouvelles amplitudes de transmission et de réflexion t' et r' dans $\varphi_d(x)$. Toutefois on peut montrer que (i) $t = t'$ est une conséquence de l'invariance par renversement du temps et (ii) $r = r'$ est une conséquence de l'invariance sous la réflexion $\hat{\Pi}V(\hat{x})\hat{\Pi} = V(-\hat{x}) = V(\hat{x})$. Je laisse cette deuxième propriété à démontrer en exercice.

6.3 Groupes continus de transformations – Générateur infinitésimal

Soit un groupe de transformations $\{\hat{U}(\lambda)\}$ indicées par un paramètre réel λ appartenant à \mathbb{R} ou à un intervalle de \mathbb{R} . La valeur $\lambda = 0$ correspond à l'identité : $\hat{U}(0) = \mathbb{I}$. En utilisant la note de bas de page numéro 6 page 85, nous écrivons :

$$\hat{U}(\lambda) = e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda\hat{G}} \quad (6.5)$$

qui définit l'opérateur \hat{G} . Celui-ci est hermitique, $\hat{G} = \hat{G}^\dagger$. Il est appelé le *générateur infinitésimal* du groupe de transformations.

Rq : Il y a autant de générateurs que le groupe possède de paramètres réels indépendants.

6.3.1 Translations d'espace

Nous nous intéressons au groupe des translations, i.e. à l'ensemble des transformations $\{\hat{T}(a)\}$ avec $a \in \mathbb{R}$. Une translation spatiale de paramètre a déplace le système de x en x' :

$$x' = x + a \quad (6.6)$$

Son action sur les vecteurs de l'espace de Hilbert est donc définie par $\hat{T}(a)|x\rangle = |x+a\rangle$. Notons que si nous considérons l'action de la translation sur un état $|\psi'\rangle = \hat{T}(a)|\psi\rangle$, les fonctions d'onde correspondantes sont reliées par $\psi'(x') = \psi(x)$, c'est-à-dire $\psi'(x) = \psi(x-a)$.

▣ **Exercice 6.4** : Montrer que l'opérateur de position \hat{x} se transforme comme¹⁴

$$\hat{x}' = \hat{x} - a \quad (6.7)$$

Indication : considérer $\hat{T}(a)\hat{x}\hat{T}(a)^\dagger$.

▣ **Exercice 6.5** : Nous cherchons quel est le générateur du groupe des translations. Écrivons $\hat{T}(a) = e^{-\frac{i}{\hbar}a\hat{G}}$. En faisant $a \rightarrow 0$ vérifier que $\hat{x}' = \hat{x} - \frac{i}{\hbar}a[\hat{G}, \hat{x}] + \frac{1}{2!}(-\frac{i}{\hbar}a)^2[\hat{G}, [\hat{G}, \hat{x}]] + O(a^3)$. En comparant à la relation précédente montrer que $\hat{G} = \hat{p}$, i.e. que le générateur infinitésimal des translations spatiales est l'opérateur d'impulsion :

$$\boxed{\hat{T}(a) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}a}} \quad (6.8)$$

▣ **Exercice 6.6** (*) : En remarquant que le développement de Taylor peut s'écrire sous la forme compacte :

$$f(x+a) = e^{a\frac{d}{dx}} f(x) \quad (6.9)$$

retrouver l'expression (6.8) de l'opérateur de translation.

Dans l'espace tridimensionnel, le groupe des translations possède trois générateurs infinitésimaux correspondant aux trois composantes de l'impulsion p_x , p_y et p_z . La commutation de ces trois opérateurs assure la commutativité de tous les éléments du groupe : le groupe des translations $\hat{T}(\vec{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\cdot\hat{p}}$ est un groupe *abélien*. La loi de composition au sein du groupe est simple :

$$\hat{T}(\vec{a})\hat{T}(\vec{a}') = \hat{T}(\vec{a}')\hat{T}(\vec{a}) = \hat{T}(\vec{a} + \vec{a}') \quad (6.10)$$

¹⁴Attention aux signes ! Un système en x est translaté en $x' = x + a$, mais c'est le signe opposé qui apparaît pour la transformation de l'opérateur. Ceci provient de l'égalité $\langle x_1 | \hat{x} | x_2 \rangle = \langle x'_1 | \hat{x}' | x'_2 \rangle$.

6.3.2 Translations temporelles

Nous avons vu que l'opérateur d'évolution, défini par $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle$, est donné par

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (6.11)$$

L'opérateur hamiltonien (l'énergie) est donc le générateur infinitésimal des translations temporelles.

6.3.3 Rotations

Dans le chapitre 8 nous verrons que le générateur infinitésimal des rotations est le moment cinétique. Les difficultés techniques qui vont apparaître sont liées la nature non abélienne du groupe des rotations.¹⁵

6.3.4 Transformations de Galilée

¹⁶ Les transformations de Galilée sont les translations d'espace-temps permettant de changer de référentiel inertiel. La transformation de paramètre \vec{v} agit sur les coordonnées d'espace-temps comme :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v}t \quad (6.12)$$

$$t' = t \quad (6.13)$$

Nous montrerons dans le problème à la fin de ce chapitre que les transformations de Galilée sont représentées dans l'espace de Hilbert par les opérateurs sont

$$\hat{U}_G(\vec{v}) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{v}\cdot(m\hat{r}-\hat{p}t)} = e^{\frac{i}{\hbar}m\vec{v}\cdot\hat{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{v}\cdot\hat{p}t} e^{-\frac{i}{2\hbar}m\vec{v}^2t} \quad (6.14)$$

où la seconde expression est obtenue en utilisant la formule de Glauber.¹⁷ Si $\phi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$ est une onde plane solution de l'équation de Schrödinger, on peut en particulier vérifier que $(\hat{U}_G(\vec{v})\phi_{\vec{p}})(\vec{r}, t) = \phi_{\vec{p}+m\vec{v}}(\vec{r}, t)$.

6.3.5 Loi de conservation – Théorème de Noether

Dans le cas d'une invariance sous un groupe continu de symétrie, la commutation de l'hamiltonien avec tous les éléments $\hat{U}(\lambda) = e^{-i\lambda\hat{G}/\hbar}$ du groupe implique la commutation de l'hamiltonien avec le générateur : $[\hat{H}, \hat{G}] = 0$. La quantité physique G , également appelée charge de Noether, est donc conservée au cours du temps :

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\hat{G}|\psi(t)\rangle = 0 \quad (6.15)$$

Le théorème de Noether, qui associe à tout groupe continu une charge conservée, établit un lien très profond entre symétrie et loi de conservation.

¹⁵ Les rotations dans \mathbb{R}^3 ne commutent pas nécessairement (alors qu'elles commutent dans \mathbb{R}^2). Le groupe des rotations de \mathbb{R}^3 est un groupe *non abélien*. Nous verrons que cette propriété a son origine dans la non commutation des composantes de l'opérateur moment cinétique.

¹⁶ Une version plus détaillée de l'exercice est donnée dans l'annexe 6.4 page 94.

¹⁷ On utilise la **formule de Glauber** $e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]}$ valable si $[A, [A, B]] = [B, [A, B]] = 0$.
Propriété : si $[A, B] = \lambda I$ où $\lambda \in \mathbb{C}$ on a $[f(A), B] = [A, B]f'(A)$.

Démonstration de la formule de Glauber : On introduit $G(t) \stackrel{\text{def}}{=} e^{tA} e^{tB}$ où t est un paramètre réel. $\frac{d}{dt}G(t) = AG(t) + G(t)B = (A+B+t[A, B])G(t)$ en utilisant la propriété donnée ci-dessus. On en déduit que $G(t) = e^{t(A+B) + \frac{1}{2}t^2[A, B]}$. On fait $t = 1$. QED.

La conservation de l'impulsion se comprend donc comme une conséquence de l'invariance sous le groupe des translations spatiales [si H est indépendant de \vec{r} en l'absence de potentiel $V(\vec{r})$]; nous relierons donc une **propriété géométrique** du système à la **conservation d'une grandeur physique**. La conservation de l'énergie est une conséquence de l'invariance sous le groupe des translations temporelles¹⁸ (lorsque le potentiel est indépendant du temps), etc.

Rq : Ni la notion de groupe de transformations, ou celle de générateur ou encore le théorème de Noether ne sont propres à la mécanique quantique. Les propriétés que l'on vient d'énoncer sont de portée beaucoup plus générale. On pourra se référer à l'ouvrage [13] (dont ces lignes sont inspirées).

Rq 2 : Points de vue actif et passif. – Lorsqu'on étudie les groupes continus de transformation, on peut adopter deux points de vue : un point de vue actif, que nous avons pris ici, où la transformation agit sur le système. Un point de vue passif où c'est le système de coordonnées qui est changé, tout en laissant le système invariant. L'expression de la transformation dans le point de vue passif est donc la même que celle de la transformation inverse du point de vue actif : par exemple $\mathcal{R}_{\theta}^{\text{passif}} = \mathcal{R}_{-\theta}^{\text{actif}}$. Le choix de l'un ou l'autre des points de vue dépend essentiellement du goût de l'auteur. Des signes peuvent donc différer d'un ouvrage à l'autre.

6.4 Le cristal unidimensionnel et le théorème de Bloch

Nous discutons une application des deux sections précédentes et revenons sur l'idée que les états stationnaires peuvent être classés à l'aide de leurs symétries. Nous étudions l'équation de Schrödinger stationnaire pour $\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + V(\hat{x})$ où le potentiel est périodique $V(x) = V(x+a)$. Cet hamiltonien gouverne la dynamique d'un **électron** dans un **cristal unidimensionnel**. Ce problème est très important pour la physique du solide puisqu'il nous fait caractériser la dynamique des électrons dans un cristal.

▣ **Exercice 6.7** : Vérifier explicitement que $[\hat{T}(na), \hat{H}] = 0$ pour $n \in \mathbb{Z}$.

Il est donc possible de trouver une base d'états stationnaires $|\psi_K\rangle$ symétriques sous les translations de na :

$$\hat{H}|\psi_K\rangle = E(K)|\psi_K\rangle \quad (6.16)$$

$$\hat{T}(a)|\psi_K\rangle = e^{-iK}|\psi_K\rangle \quad (6.17)$$

(théorème de Bloch). Nous avons indicé les états stationnaires à l'aide de la valeur propre e^{-iK} de l'opérateur de translation, *i.e.* à l'aide de leurs propriétés de symétries sous les translations $\hat{T}(na)$. Le paramètre K est appelé le *paramètre de Bloch*. Par définition il est compris dans l'intervalle $K \in]-\pi, +\pi]$ puisque d'après l'éq. (6.17) $|\psi_K\rangle$ et $|\psi_{K+2n\pi}\rangle$ décrivent le même état physique (en admettant que les valeurs propres de l'opérateur de translation sont non dégénérées). Cet intervalle $K \in]-\pi, +\pi]$ porte le nom de *1ère zone de Brillouin*.

Les conséquences physiques du théorème de Bloch sont importantes :

- D'une part les **états stationnaires sont des états délocalisés dans tout le cristal**, ce qui est explicite en réécrivant la relation (6.17) en représentation $\{|x\rangle\}$: $\langle x|\hat{T}(a)|\psi_K\rangle = \psi_K(x-a) = e^{-iK}\psi_K(x)$, où encore $\boxed{\psi_K(x+na) = e^{inK}\psi_K(x)}$.

¹⁸Voici donc une autre manière de comprendre d'où vient l'équation de Schrödinger : si un principe général nous dit que l'hamiltonien H est le générateur infinitésimal des translations temporelles, *i.e.* l'opérateur d'évolution temporelle a la forme (6.11). L'évolution du vecteur d'état est donc donnée par : $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$ ce qui conduit bien à l'équation de Schrödinger (5.1).

- Le spectre des énergies $E(K)$ est une fonction continue du paramètre K . Le cristal est donc caractérisé par un *continuum* d'états (spectre continu \leftrightarrow états délocalisés). On peut montrer que les énergies se regroupent en *bandes*. Nous en verrons plusieurs illustrations : l'une dans l'exercice qui suit (pour une bande), une l'autre dans l'annexe 6.4 (pour deux bandes), page 99 et une troisième dans l'exercice 6.13 (une infinité de bandes).



FIGURE 6.3 – Felix Bloch.

▮ **Exercice 6.8 (*)** : Nous considérons une application simple du théorème de Bloch. Nous étudions une chaîne d'atomes régulièrement répartis en $x = na$ avec $n \in \mathbb{Z}$. Nous supposons que chaque atome possède un unique état lié d'énergie E_0 . Nous notons $|n\rangle$ l'état lié sur l'atome n (la fonction d'onde $\langle x|n\rangle$ est une fonction localisée autour de $x = na$). Lorsque l'atome n'est plus isolé il existe un couplage entre les états localisés sur deux atomes voisins : $\langle n|H|n+1\rangle = -A \in \mathbb{R}$ (i.e. une probabilité pour qu'un atome lié à l'atome n saute sur l'atome $n+1$). Nous admettons que le couplage entre atomes plus éloignés est nul.

Nous cherchons les états stationnaires $|\psi\rangle$ de l'hamiltonien. Montrer que les composantes $\langle n|\psi\rangle \equiv \psi(n)$ d'un état stationnaire d'énergie E obéissent à l'équation

$$-A\psi(n+1) + E_0\psi(n) - A\psi(n-1) = E\psi(n) \quad (6.18)$$

Le théorème de Bloch nous dit qu'une base d'états stationnaires sont les états propres $|\psi_K\rangle$ de l'opérateur de translation $T(a)|\psi_K\rangle = e^{-iK}|\psi_K\rangle$, avec $K \in]-\pi, +\pi]$. Montrer que¹⁹ $\psi_K(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inK}$. En déduire que le spectre des valeurs propres de l'énergie est donné par

$$E(K) = E_0 - 2A \cos(K) \quad \text{avec } K \in]-\pi, +\pi] \quad (6.19)$$

Dans cet exercice nous avons bien montré que le spectre des énergies de l'hamiltonien du cristal unidimensionnel est constitué d'une bande : les valeurs propres de l'énergie sont dans l'intervalle $[-2A, +2A]$ (figure 6.4).

▮ **Exercice 6.9 (*)** : **Masse effective.** – Les états de Bloch partagent la propriété avec les ondes planes d'être délocalisés dans tout l'espace. Remarquons que le spectre du cristal possède une certaine similitude avec le spectre d'une particule libre, à condition de considérer la limite $K \rightarrow 0$. En redéfinissant le paramètre de Bloch comme $k = K/a$, montrer que pour $k \rightarrow 0$ on retrouve le spectre d'une particule libre :

$$E(K = ka \rightarrow 0) \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (6.20)$$

Exprimer la masse effective m^* en fonction du couplage A et du pas du réseau cristallin a . Comment varie m^* lorsque le couplage A diminue ? Interpréter physiquement.

¹⁹Le facteur de normalisation est trouvé en écrivant que $\langle \psi_K | \psi_{K'} \rangle = \delta(K - K')$ puisque les états sont paramétrés par un paramètre continu.

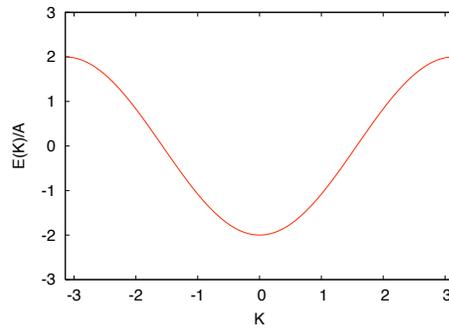


FIGURE 6.4 – Relation de dispersion (6.19)

AN : Calculer m^*/m_e (où m_e est la masse de l'électron) pour $A = 1 \text{ eV}$ et $a = 1 \text{ \AA}$ (les échelles atomiques typiques).

Rq : Pour une discussion plus approfondie du théorème de Bloch (en particulier du cas à plusieurs dimensions) le lecteur pourra se reporter à des livres de physiques du solide [46, 3] (ou au cours plus introductif [24]).

☺ Les idées importantes :

- L'ensemble des symétries d'un système (ou d'une théorie physique) forme un groupe.
- Dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} , une transformation est représentée par un opérateur unitaire \mathcal{U} .
- Un état symétrique sous une transformation \mathcal{U} est un état propre de cet opérateur.
- Une quantité physique A invariante lors de la transformation est représentée par un opérateur qui commute avec l'opérateur de transformation $[A, \mathcal{U}] = 0$.
- Symétries \Rightarrow loi de conservation.

Exercices

☞ **Exercice 6.10** (*): On considère l'équation de Schrödinger unidimensionnelle pour un potentiel symétrique : $V(x) = V(-x)$. Montrer que $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x})$ est pair. En déduire qu'on peut construire une base d'états propres de \hat{H} qui sont aussi états propres de $\hat{\Pi}$ (i.e. des fonctions d'onde paires ou impaires).

☞ **Exercice 6.11** : Reprendre l'analyse du puits symétrique, exercice 2.20 page 46, à la lumière de ces remarques.

☞ **Exercice 6.12** : Nous considérons l'équation de Schrödinger libre $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$. Montrer que la loi de transformation

$$\begin{cases} x' = x + vt \\ t' = t \\ \psi'(x', t') = \psi(x, t) \exp i \left(\frac{1}{2}mv^2t + mvx \right) \end{cases} \quad (6.21)$$

décrivant une transformation de Galilée, laisse l'équation de Schrödinger invariante. I.e. la fonction d'onde transformée obéit à l'équation $i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \psi'(x', t') = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \psi'(x', t')$. Vérifier la loi de groupe (i.e. que deux transformations pour des paramètres v_1 et v_2 correspondent à une transformation de paramètre $v = v_1 + v_2$).

☞ **Exercice 6.13** (***) : Équation de Schrödinger pour un peigne de Dirac.— On considère l'hamiltonien $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2 \lambda}{2m} \sum_n \delta(x - na)$ décrivant la dynamique d'un électron soumis à un potentiel périodique en peigne de Dirac. Nous allons étudier les états stationnaires de cet hamiltonien.

a) Quelle est la dimension de λ ?

b) Montrer que l'équation de raccordement de part et d'autre d'un pic $\delta(x - x_0)$ est $\psi'(x_0^+) - \psi'(x_0^-) = \lambda \psi(x_0)$ (fonction d'onde continue mais dérivée discontinue).

c) Justifier que sur l'intervalle $]na, (n+1)a[$, on peut écrire la fonction d'onde de l'état stationnaire comme $\psi(x) = A_n e^{ik(x-na)} + B_n e^{-ik(x-na)}$. Comment l'énergie de l'état stationnaire est-elle reliée à k ?

d) En utilisant la condition de raccordement, trouver une équation de récurrence entre les couples de coefficients (A_n, B_n) et (A_{n+1}, B_{n+1}) .

e) Montrer que les états stationnaires, notés $\psi(x)$ ci-dessus et $\psi_K(x)$ à partir de maintenant, sont états propres de l'opérateur de translation d'un pas du réseau : $T(a)|\psi_K\rangle = e^{-iK}|\psi_K\rangle$ (attention à ne pas confondre le paramètre de Bloch $K \in [-\pi, +\pi]$ avec le paramètre k qui paramétrise l'énergie). Déduire une autre équation entre (A_n, B_n) et (A_{n+1}, B_{n+1}) .

f) Déduire l'équation donnant le spectre. Analyser l'équation graphiquement et montrer que le spectre des énergie est composé de bandes.

g) Densité d'états.— (plus difficile) Si le cristal à une taille finie $L = Na$, le paramètre de Bloch est quantifié $K_n = \frac{2\pi}{N}n$ avec $n \in \{1, \dots, N\}$. Déduire que la densité d'états intégrée²⁰ par unité de longueur est donnée par une inversion de la relation de dispersion. La tracer soigneusement.

²⁰La densité d'états intégrée $\mathcal{N}(E)$ est le nombre d'états d'énergie $< E$.

Problème : Groupe de Galilée

On considère une particule **libre** de masse m dans la situation unidimensionnelle. On note $|\phi_p\rangle$ l'état propre de l'opérateur impulsion \hat{p} associé à la valeur propre p (dans l'exercice **les opérateurs sont repérés par un chapeau**). Des informations utiles sont données en annexe.

1/ Rappeler l'expression des ondes planes $\Psi_p(x, t)$, i.e. les solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour la condition initiale $\Psi_p(x, t = 0) = \phi_p(x)$.

2/ **Transformations de Galilée.**— Les transformations de Galilée permettent les changements de référentiels inertiels en mécanique galiléo-newtonienne. La transformation de paramètre v agit sur les coordonnées d'espace temps comme :

$$t' = t \quad \text{et} \quad x' = x + vt \quad (6.22)$$

a/ Comment est transformée l'impulsion $p \rightarrow p'$?

b/ On note $\hat{U}(v)$ l'opérateur unitaire représentant la transformation. L'état $|x\rangle$ décrivant la particule en x est transformé comme $\hat{U}(v)|x\rangle = e^{if(x,t)}|x'\rangle$ et l'onde plane comme $\hat{U}(v)|\phi_p\rangle = e^{ig(p,t)}|\phi_{p'}\rangle$, où $f(x, t)$ et $g(p, t)$ sont deux fonctions réelles (qui ne jouent pas de rôle ici). En déduire comment sont transformés les opérateurs de position $\hat{x} \rightarrow \hat{x}'$ et d'impulsion $\hat{p} \rightarrow \hat{p}'$?

3/ **Générateur du groupe de Galilée.**— Le générateur \hat{G} du groupe de Galilée est défini en écrivant les transformations sous la forme :

$$\hat{U}(v) = e^{-\frac{i}{\hbar}v\hat{G}} = 1 - \frac{iv}{\hbar}\hat{G} - \frac{v^2}{2\hbar^2}\hat{G}^2 + O(v^3) \quad (6.23)$$

a/ Justifier que \hat{G} est hermitique.

b/ Vérifier que dans la limite $v \rightarrow 0$ la transformation d'un opérateur \hat{A} prend la forme

$$\hat{A}' = \hat{A} - \frac{iv}{\hbar} [\hat{G}, \hat{A}] - \frac{v^2}{2\hbar^2} [\hat{G}, [\hat{G}, \hat{A}]] + O(v^3) \quad (6.24)$$

c/ Justifier que \hat{G} est une combinaison linéaire des opérateurs de position et d'impulsion : $\hat{G} = -\alpha\hat{x} + \beta\hat{p}$.

d/ Déduire α et β en comparant les résultats des questions 2.b et 3.b.

e/ Soit $|\psi(t)\rangle$ solution de l'équation de Schrödinger. Calculer l'évolution temporelle $\frac{d}{dt}\langle\hat{G}\rangle_{\psi(t)}$ où $\langle\hat{G}\rangle_{\psi(t)} \stackrel{\text{def}}{=} \langle\psi(t)|\hat{G}|\psi(t)\rangle$. Donner une interprétation physique de ce résultat.

4/ **Transformation d'une onde plane.**— Dans cette dernière question nous étudions l'action de $\hat{U}(v)$ sur les ondes planes $\Psi_p(x, t) = \langle x|\phi_p\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_p t}$.

a/ En utilisant la formule de Glauber (cf. annexe) montrer qu'on peut écrire $\hat{U}(v) = e^{\frac{i}{\hbar}v\alpha\hat{x}} e^{-\frac{i}{\hbar}v\beta\hat{p}} e^{i\varphi}$ où α et β ont été calculées plus haut. φ est une phase qu'on explicitera.

b/ Déduire l'action de la transformation de Galilée sur l'onde plane : $(U(v)\Psi_p)(x, t)$. Interpréter le résultat.

Annexe :

• Soit \hat{U} un opérateur unitaire représentant une transformation. On rappelle que les états quantiques sont modifiés selon $|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle$ et les opérateurs selon $\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger$.

• *Formule de Glauber* : Pour deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} tels que $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ on a $e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{-\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]}$.

Rq. : la formule est démontrée dans la note de bas de page n° 17, p. 89

Problème : Colorant

L'exercice s'inspire d'un petit exercice du livre [6] (chapitre 6).

Violet cristallisé

Le principe actif du colorant 42555 ("violet cristallisé") est le cation organique $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3^+$. La structure de cette molécule ionisée est représentée sur la figure. Le déficit électronique pouvant être prélevé sur chacune des trois branches, on peut traiter le problème comme un système à trois états, supposé orthogonaux, notés $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$, formant une base adaptée pour décrire la physique de basse énergie. Ces trois états ne sont pas des états stationnaires en raison du passage par effet tunnel de l'une à l'autre de ces configurations.

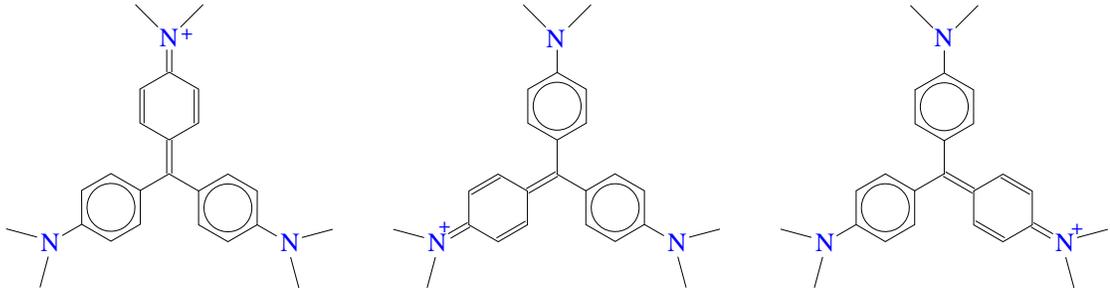


FIGURE 6.5 – On a représenté les trois états $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ de la molécule ionisée, différant par la position de la charge positive.

1. Opérateur de permutation.– On introduit l'opérateur de permutation \hat{C} agissant sur les vecteurs de base comme : $\hat{C}|n\rangle = |n-1\rangle$ pour $n = 2, 3$ et $\hat{C}|1\rangle = |3\rangle$.
 - (a) Écrire la matrice \mathcal{C} qui représente l'opérateur dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$.
 - (b) Vérifier que \hat{C} est un opérateur unitaire.
 - (c) Montrer que les valeurs propres de \hat{C} sont les racines 3^{èmes} de l'unité.
 - (d) Montrer que les vecteurs propres correspondant (les états symétriques sous les permutations) sont donnés par

$$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle) \quad (6.25)$$

pour l'état invariant et

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|1\rangle + \frac{-1 \pm i\sqrt{3}}{2} |2\rangle + \frac{-1 \mp i\sqrt{3}}{2} |3\rangle \right) \quad (6.26)$$

pour les états chiraux.

2. Opérateurs de réflexion.– On introduit l'opérateur de réflexion $\hat{\Pi}_1$ effectuant une réflexion (symétrie miroir) par rapport à l'axe vertical. Son action est définie par $\hat{\Pi}_1|1\rangle = |1\rangle$, $\hat{\Pi}_1|2\rangle = |3\rangle$ et $\hat{\Pi}_1|3\rangle = |2\rangle$.
 - (a) Écrire la matrice Π_1 qui représente l'opérateur dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$.
 - (b) Donner ses valeurs propres et vecteurs propres.

- (c) Écrire les matrices qui représentent les opérateurs $\hat{\Pi}_2$ et $\hat{\Pi}_3$ correspondant aux réflexions par rapport aux deux autres axes de symétrie.

3. Groupe de symétrie C_{3v} .— Compléter la table de multiplication entre éléments du groupe de symétrie C_{3v}

	Id	\mathcal{C}	\mathcal{C}^\dagger	Π_1	Π_2	Π_3	
Id							(6.27)
\mathcal{C}							
\mathcal{C}^\dagger							
Π_1							
Π_2							
Π_3							

4. Construction de l'Hamiltonien.—

- (a) Nous notons H la matrice représentant l'opérateur \hat{H} dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$. Dans le cas général (sans aucune symétrie) combien la matrice contient-elle de paramètres réels indépendants ?

Nous cherchons maintenant des relations entre les éléments de matrice de l'Hamiltonien décrivant la dynamique de la molécule ionisée $C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3^+$, découlant des symétries du problème.

- (b) Justifier que $[\hat{H}, \hat{\mathcal{C}}] = 0$ et $[\hat{H}, \hat{\Pi}_i] = 0$.
 (c) Montrer que $\langle 1|\hat{H}|1\rangle = \langle 2|\hat{H}|2\rangle = \langle 3|\hat{H}|3\rangle$ et $\langle 1|\hat{H}|2\rangle = \langle 2|\hat{H}|3\rangle = \langle 3|\hat{H}|1\rangle$.
 (d) Montrer que $\langle 1|\hat{H}|2\rangle = \langle 2|\hat{H}|1\rangle$, $\langle 1|\hat{H}|3\rangle = \langle 3|\hat{H}|1\rangle$ et $\langle 2|\hat{H}|3\rangle = \langle 3|\hat{H}|2\rangle$.
 (e) Combien la matrice contient-elle de paramètres réels indépendants ?

On fixe l'origine des énergies de telle sorte que $\langle 1|\hat{H}|1\rangle = 0$. On introduit $\langle 1|\hat{H}|2\rangle = -A$ où $A \in \mathbb{R}^+$. Ces considérations de symétrie nous permettent finalement d'écrire que la matrice H qui représente l'opérateur \hat{H} dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ prend la forme simple

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -A & -A \\ -A & 0 & -A \\ -A & -A & 0 \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

5. Spectre des énergies.— Nous utilisons les états propres $|0\rangle$ et $|\pm\rangle$ de l'opérateur de permutation définis ci-dessus.

- (a) Montrer que \hat{H} et $\hat{\mathcal{C}}$ ont des vecteurs propres communs.
 (b) Montrer que $\Pi_1|+\rangle = |-\rangle$. Que peut-on en déduire sur les valeurs propres de l'énergie associées à $|+\rangle$ et $|-\rangle$?
 (c) Donner les valeurs propres de l'énergie associées aux trois vecteurs $|0\rangle$ et $|\pm\rangle$. Faire un diagramme des énergies.

6. On donne $A \simeq 0.75eV$. Quelle est la longueur d'onde de la transition optique associée (en nm) ?

7. On suppose que l'état de la molécule est initialement $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$.

- (a) Décomposer $|\psi(0)\rangle$ dans la base des états stationnaires.
 (b) Déduire $|\psi(t)\rangle$.

- (c) Calculer la probabilité $\mathcal{P}_1(t)$ pour que la molécule soit dans l'état $|1\rangle$ au temps t . Préciser la valeur minimale de $\mathcal{P}_1(t)$ et la tracer soigneusement.
- (d) Calculer la fréquence des oscillations (en Hertz).

Annexe : Opérateur de permutation

Nous considérons un espace de Hilbert de dimension N dont une base orthonormée est notée $\{|1\rangle, |2\rangle, \dots, |N\rangle\}$. On introduit l'opérateur de permutation \hat{C} agissant sur les vecteurs de base comme : $\hat{C}|n\rangle = |n-1\rangle$ pour $n = 2, \dots, N$ et $\hat{C}|1\rangle = |N\rangle$.

1. Écrire la matrice \mathcal{C} qui représente l'opérateur dans la base $\{|1\rangle, \dots, |N\rangle\}$.
2. Vérifier que \hat{C} est un opérateur unitaire.
3. Montrer que les valeurs propres de \hat{C} sont les racines N èmes de l'unité.
4. Montrer que les vecteurs propres correspondant (les états symétriques sous les permutations) sont donnés par

$$|\Psi_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{2i\pi nm/N} |n\rangle \quad \text{avec } m = 0, \dots, N-1 \quad (6.29)$$

Annexe :

On rappelle les valeurs des constantes fondamentales $\hbar \simeq 10^{-34}$ J.s, $e \simeq 1.6 \cdot 10^{-19}$ C et $hc \simeq 1240$ eV.nm

Spectre visible : Rouge : 750 \leftrightarrow 620 nm ; orange : 620 \leftrightarrow 590 nm ; jaune : 590 \leftrightarrow 540 nm ; vert : 540 \leftrightarrow 485 nm ; bleu : 485 \leftrightarrow 465 nm ; violet : 465 \leftrightarrow 400 nm.

Problème : Cristal unidimensionnel avec 2 états par site

Dans le problème nous considérons une version plus élaborée du problème introduit dans le paragraphe de la page 90. Nous y avons étudié le problème de la chaîne d'atomes unidimensionnelle en supposant que chaque atome possédait un état localisé. Le résultat avait été un spectre constitué d'une unique bande d'énergies (figure 6.4).

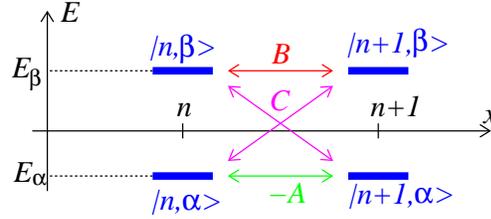


FIGURE 6.6 – Représentation schématisée des états électroniques localisés sur les atomes et des couplages entre états plus proche voisins.

Dans le problème nous étudions le cristal constitué d'atomes à deux états quantiques : l'atome constitutif du cristal est supposé caractérisé par deux états quantiques $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ d'énergies respectives E_α et E_β . Les atomes (identiques) sont placés régulièrement en $x = na$. Nous notons $|n, \alpha\rangle$ et $|n, \beta\rangle$ les états électroniques localisés sur l'atome n . Les états dans la chaînes sont couplés entre eux selon :

$$\langle n, \alpha | H | n + 1, \alpha \rangle = -A \in \mathbb{R}^- \quad (6.30)$$

$$\langle n, \beta | H | n + 1, \beta \rangle = +B \in \mathbb{R}^+ \quad (6.31)$$

$$\langle n, \alpha | H | n + 1, \beta \rangle = \langle n, \beta | H | n + 1, \alpha \rangle = C \in \mathbb{R} \quad (6.32)$$

On regroupe les composantes du vecteur d'état $\psi(n, \alpha) = \langle n, \alpha | \psi \rangle$ et $\psi(n, \beta) = \langle n, \beta | \psi \rangle$ dans un vecteur colonne

$$\Psi(n) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} \psi(n, \alpha) \\ \psi(n, \beta) \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

1/ Soit $|\psi\rangle$ un état stationnaire d'énergie E . Montrer que l'hamiltonien H a une structure diagonale par blocs 2×2 dans une base appropriée. Montrer que $\Psi(n)$ obéit à l'équation

$$Q \Psi(n + 1) + \begin{pmatrix} E_\alpha & 0 \\ 0 & E_\beta \end{pmatrix} \Psi(n) + Q \Psi(n - 1) = E \Psi(n) \quad \text{avec } Q \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} -A & C \\ C & B \end{pmatrix} \quad (6.34)$$

2/ Nous utilisons le théorème de Bloch pour construire les états stationnaires que nous cherchons sous la forme d'états propres de l'opérateur de translation d'un pas du réseau :

$$\hat{T}(a) |\psi_K\rangle = e^{-iK} |\psi_K\rangle \quad (6.35)$$

où le paramètre de Bloch appartient à la première zone de Brillouin $K \in]-\pi, +\pi]$. Montrer que

$$\Psi_K(n) = \Phi_K e^{inK} \quad (6.36)$$

où Φ_K est un vecteur colonne (indépendant de n).

3/ Dédurre que ce dernier vecteur obéit à l'équation

$$H_{\text{eff}}(K) \Phi_K = E(K) \Phi_K \quad (6.37)$$

où $H_{\text{eff}}(K)$ est une matrice 2×2 dont on donnera l'expression.

4/ Donner les valeurs propres de $H_{\text{eff}}(K)$, notées $E_{\pm}(K)$. Dédurre que le spectre des énergies est constitué de *deux* bandes.

5/ Donner $E_{\pm}(K)$ pour $C = 0$. Interpréter le résultat. Exprimer $E_{\pm}(K)$ pour $C \ll E_{\beta} - E_{\alpha}$, B , A . Tracer la relation de dispersion du cristal.

6/ **États dégénérés.**— On considère le cas $E_{\beta} = E_{\alpha} = 0$. Montrer que les deux bandes d'énergie se touchent aux points $K = \pm\pi/2$. Exprimer $E_{\pm}(K)$. Tracer la relation de dispersion pour $B > A$ et $C \ll A, B$.

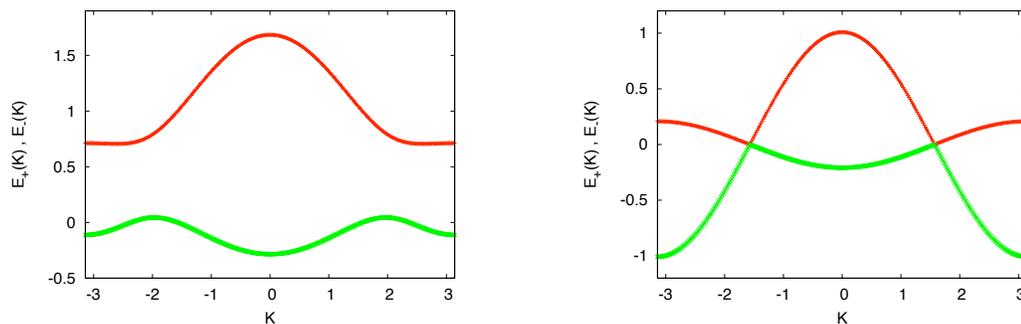


FIGURE 6.7 – Gauche : $E_{\beta} - E_{\alpha} = 1$, $A = 0.1$, $B = 0.3$ et $C = 0.2$. Droite : $E_{\beta} = E_{\alpha} = 0$, $A = 0.1$, $B = 0.5$ et $C = 0.05$.

Résultat :
$$E_{\pm}(K) = \frac{E_{\alpha} + E_{\beta}}{2} + (B - A) \cos(K) \pm \sqrt{\left[\frac{E_{\beta} - E_{\alpha}}{2} + (B + A) \cos(K) \right]^2 + 4C^2 \cos^2(K)}$$

Chapitre 7

Oscillateur harmonique

L'étude de l'oscillateur harmonique est un problème transversal à de nombreux domaines de la physique. Une des raisons d'une telle popularité est que l'étude d'un oscillateur harmonique modélise la situation très fréquente où le système est au voisinage de l'équilibre ; dans ce cas un développement de l'énergie potentielle autour de la position d'équilibre est de la forme

$$E_{\text{pot}} \propto +(\text{écart à l'équil.})^2 \quad (7.1)$$

i.e. conduit à l'étude d'un oscillateur, ou d'un ensemble d'oscillateurs couplés. En mécanique quantique, les résultats que nous allons obtenir pour l'oscillateur harmonique unidimensionnel pourront s'appliquer à l'étude des vibrations d'une molécule diatomique par exemple (le cas des vibrations de molécules plus complexes ou même des solides conduit à considérer des oscillateurs couplés ; cf. le cours de physique statistique pour le cas des solides, ou le complément III.E de [14]). Plus généralement, ils trouveront un intérêt pour chaque situation décrite par un hamiltonien s'exprimant comme la somme des carrés de deux variables canoniquement conjuguées¹ : $H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2)$ lorsque le commutateur $[q, p] = i\text{Cste}$ est proportionnel à l'opérateur identité. Par exemple, l'hamiltonien du rayonnement électromagnétique $H_{\text{em}} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} (\vec{E}^2 + \vec{B}^2)$ peut s'écrire en fonction des composantes de Fourier du potentiel vecteur (dans la jauge de radiation) $H_{\text{em}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \sigma} [(\partial_t \tilde{A}_{\vec{k}, \sigma})^2 + \vec{k}^2 (\tilde{A}_{\vec{k}, \sigma})^2]$, où l'indice $\sigma = \pm$ décrit les deux états de polarisation possibles. La quantification du champ électromagnétique conduit donc à considérer un ensemble d'oscillateurs harmoniques découplés associés aux différents modes du champ².

7.1 L'oscillateur harmonique classique

Considérons l'hamiltonien :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (7.2)$$

et commençons par rappeler la dynamique classique. Les équations du mouvement de Hamilton-Jacobi sont :

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \quad (7.3)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x \quad (7.4)$$

¹Cf. la note de bas de page 9 de la page 58.

²On pourra consulter les ouvrages [38, 9, 30] pour en savoir davantage sur la quantification du champ électromagnétique.

Ces deux équations différentielles couplées peuvent être résolues aisément. Une manière particulièrement directe consiste à introduire une variable complexe combinant x et p :

$$A(t) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{m\omega}{2}} x(t) + i \sqrt{\frac{1}{2m\omega}} p(t) \quad (7.5)$$

L'intérêt d'introduire cette nouvelle variable est double. D'une part nous pouvons interpréter l'espace des phases, le plan (x, p) , comme le plan complexe de la variable A . D'autre part la variable $A(t)$ obéit à une équation différentielle simplissime : en combinant (7.3,7.4) nous obtenons

$$\dot{A}(t) = -i\omega A(t) \quad (7.6)$$

dont la solution est immédiatement obtenue : $A(t) = A(0) e^{-i\omega t}$ (la trajectoire dans l'espace des phases est un cercle parcouru dans le sens inverse au sens trigonométrique).

En utilisant $x = \frac{1}{\sqrt{2m\omega}}(A + A^*)$ et $p = \sqrt{\frac{m\omega}{2}} \frac{A - A^*}{i}$, nous pouvons exprimer l'énergie en fonction de cette nouvelle variable :

$$H = \frac{\omega}{2} (AA^* + A^*A) \quad (7.7)$$

Nous ne simplifions pas l'expression comme $\omega|A|^2$; en développant x^2 et p^2 nous avons fait attention à ne pas faire commuter A et A^* . En faisant cela nous anticipons sur la prochaine section dans laquelle nous verrons que la non commutativité de x et p en mécanique quantique induit que A et A^* ne commutent pas.

7.2 Le spectre de l'oscillateur harmonique

Différentes approches permettent de trouver le spectre de H ; l'une consiste à résoudre l'équation différentielle (2.8) [28], ce que nous discuterons brièvement plus tard. Nous lui préférons ici une approche algébrique présentée dans [8, 6] qui utilise la symétrie de l'hamiltonien³ [il s'agit de la symétrie $x \leftrightarrow p$ qui jouent des rôles similaires dans l'hamiltonien, $H = \frac{1}{2}(p^2 + x^2)$ si nous omettons les facteurs dimensionnés].

Analyse dimensionnelle.— La première question naturelle à laquelle nous pouvons tâcher de répondre est : quelles sont les échelles du problème ? L'hamiltonien fait apparaître deux paramètres : la masse m et la pulsation ω . Puisque nous discutons la théorie quantique de l'oscillateur harmonique, nous pouvons ajouter la constante de Planck \hbar . Avec les trois quantités de dimensions $[m] = M$, $[\omega] = T^{-1}$ et $[\hbar] = ML^2T^{-1}$ nous pouvons fabriquer une longueur :

$$\ell_\omega \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (7.8)$$

Cette échelle de longueur nous permet de définir une échelle d'impulsion $\sim m\omega\ell_\omega = \sqrt{m\hbar\omega}$ ou encore une échelle d'énergie $\sim m\omega^2\ell_\omega^2 = \hbar\omega$.

▣ **Exercice 7.1** : En utilisant l'inégalité de Heisenberg, montrer que l'énergie de l'état fondamental est de l'ordre de $\hbar\omega$ et que l'extension de la fonction d'onde associée est ℓ_ω .

▣ **Exercice 7.2** : Calculer la pulsation ω et l'énergie $\hbar\omega$ (en eV) correspondant à $\ell_\omega = 1 \text{ \AA}$ (pour un électron). Déduire la raideur $k = m\omega^2$ (en N/m puis en nN/Å).

³Notons toutefois qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre les deux approches : l'équation différentielle est soluble car elle possède la symétrie exploitée dans "l'approche algébrique". L'algèbre des opérateurs annihilation-crédation introduite ci-dessous apparaît naturellement dans la résolution de l'équation hypergéométrique déduite de l'équation de Schrödinger.

Opérateurs d'annihilation et de création.— L'analyse de la dynamique classique nous a montré que la dynamique de l'oscillateur peut être analysée d'une manière extrêmement simple à l'aide de la variable A , combinaison linéaire de x et p . Ceci nous conduit à l'idée d'introduire deux opérateurs correspondants $A \rightarrow a = A/\sqrt{\hbar}$ et $A^* \rightarrow a^\dagger = A^\dagger/\sqrt{\hbar}$ qui vont se révéler utiles pour construire les états propres de H : l'opérateur d'*annihilation* (l'origine de cette dénomination est expliquée ci-dessous)

$$\hat{a} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (7.9)$$

et son opérateur conjugué

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (7.10)$$

appelé *opérateur de création*.

✎ **Exercice 7.3** : Vérifier que \hat{a} est sans dimension.

Puisque nous avons remplacé le couple (x, p) par le couple (a, a^\dagger) , une question venant naturellement est : par quoi est remplacée la relation de commutation canonique $[x, p] = i\hbar$?

✎ **Exercice 7.4 (important)** : Montrer que

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1} \quad (7.11)$$

Puisque nous avons été attentifs à ne pas commuter A et A^* dans la section "oscillateur classique", nous pouvons faire $A \rightarrow \sqrt{\hbar}a$ dans (7.7) : $\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger)$, ou encore :

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (7.12)$$

Opérateur \hat{N} .— Nous introduisons l'opérateur

$$\hat{N} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (7.13)$$

Construisons son spectre, qui est également le spectre de H d'après l'équation (7.12). Nous allons suivre la logique suivante : nous commençons par supposer que nous connaissons un état propre de N , noté $|\varphi_n\rangle$ pour une valeur propre n (le choix de la notation vient de ce que nous allons montrer que ces valeurs propres sont dans \mathbb{N}) :

$$\hat{N}|\varphi_n\rangle = n|\varphi_n\rangle \quad (7.14)$$

puis nous allons montrer, qu'à partir d'un état $|\varphi_n\rangle$ supposé connu, les opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger nous permettent de construire de nouveaux états propres de l'opérateur \hat{N} . Finalement cela nous permettra de montrer que $\text{Spec}(\hat{N}) = \mathbb{N}$.

Action de \hat{a} et \hat{a}^\dagger sur les $|\mathbf{n}\rangle$.— En utilisant la définition de \hat{N} et (7.11) on obtient

$$\hat{N}(\hat{a}|\varphi_n\rangle) = (n-1)\hat{a}|\varphi_n\rangle \quad (7.15)$$

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|\varphi_n\rangle) = (n+1)\hat{a}^\dagger|\varphi_n\rangle \quad (7.16)$$

ce qui montre que $\hat{a}|\varphi_n\rangle = C|\varphi_{n-1}\rangle$ et $\hat{a}^\dagger|\varphi_n\rangle = C'|\varphi_{n+1}\rangle$. Les constantes de normalisation C et C' s'obtiennent facilement : $C^2\langle\varphi_{n-1}|\varphi_{n-1}\rangle = \langle\varphi_n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n|\hat{N}|\varphi_n\rangle = n$, c'est-à-dire, à une phase près, $C = \sqrt{n}$:

$$\boxed{\hat{a}|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle} \quad (7.17)$$

Notons que cette équation définit la phase relative des deux vecteurs. Par un raisonnement analogue :

$$\boxed{\hat{a}^\dagger |\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\varphi_{n+1}\rangle} \quad (7.18)$$

Nous montrons que n est nécessairement entier. Pour cela nous raisonnons par l'absurde.

(i) Remarquons d'abord que, d'après sa définition, \hat{N} doit posséder un spectre de valeurs propres positives : $\langle \varphi_n | \hat{N} | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \varphi_n \rangle = \|\hat{a} | \varphi_n \rangle\|^2 \geq 0$.

(ii) Or, connaissant un état propre $|\varphi_n\rangle$ de \hat{N} , si $n \notin \mathbb{N}$ l'équation (7.15) nous permet de construire des états propres associés à des valeurs propres négatives : pour cela il suffit d'appliquer \hat{a} sur $|\varphi_n\rangle$, un nombre de fois au moins supérieur à la partie entière de n .

La seule manière d'éviter une contradiction entre (i) et (ii) est donc que

$$\boxed{n \in \mathbb{N}} \quad (7.19)$$

ce qui interdit d'accéder aux $n < 0$, grâce à l'équation (7.17) qui assure :

$$\boxed{\hat{a} |\varphi_0\rangle = 0} \quad (7.20)$$

$|\varphi_0\rangle$ est donc le vecteur⁴ associé à la plus petite valeur propre de \hat{N} , donc également de l'énergie. $|\varphi_0\rangle$ est donc **l'état fondamental de \hat{H}** . Puisque nous connaissons l'action de \hat{a} dans l'espace de Hilbert (ou plutôt l'action de \hat{x} et \hat{p}), cette équation définit le vecteur $|\varphi_0\rangle$.

Nous vérifions que nous avons bien construit tous les états propres⁵ de \hat{N} puisque $n \in \mathbb{N}$ est que les opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger permettent de sauter de n à $n \pm 1$.

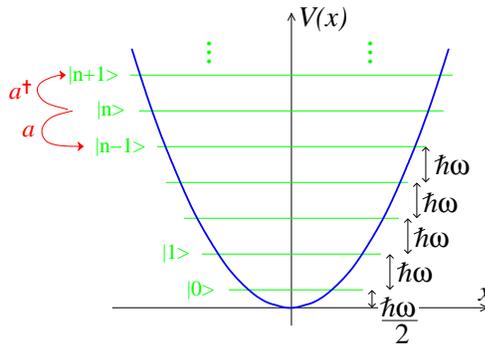


FIGURE 7.1 – Spectre du puits harmonique. Les opérateurs a et a^\dagger permettent de descendre et monter dans le spectre.

Spectre de \hat{H} . – Nous avons terminé la construction des états propres de H . Les valeurs propres de l'hamiltonien sont :

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)} \quad \text{pour } n \in \mathbb{N} \quad (7.21)$$

et les vecteurs propres sont définis par les relations (7.17,7.18). L'oscillateur harmonique unidimensionnel a donc un spectre très particulier de **niveaux d'énergie équidistants** (séparés de

⁴Attention à ne pas confondre les deux notations : $|\varphi_0\rangle$ est le vecteur propre de H décrivant un quanton dans l'état fondamental, tandis que, dans les notations de Dirac, 0 est le vecteur nul de l'espace de Hilbert décrivant l'absence de quanton.

⁵Rappelons une petite propriété [de l'équation différentielle $-\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$] : Dans un problème d'états liés en dimension $d = 1$ (potentiel confinant), les valeurs propres de l'énergie ne sont pas dégénérées.

$\hbar\omega$). Dans une expérience de spectroscopie, une telle structure régulière sera donc caractéristique de degrés de liberté de vibration : on montre un exemple de tel spectre sur la figure 7.2.

L'opérateur \hat{a} permet donc de passer de l'état d'énergie E_n à celui d'énergie E_{n-1} et l'opérateur \hat{a}^\dagger de l'état d'énergie E_n à celui d'énergie E_{n+1} . L'opérateur \hat{a} détruit une excitation de l'oscillateur et \hat{a}^\dagger en crée une. Ces deux opérateurs permettent de construire les états propres de H : connaissant le fondamental $|\varphi_0\rangle$, défini par l'équation (7.20), l'application de \hat{a}^\dagger nous donne tous les états excités :

$$|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |\varphi_0\rangle \quad (7.22)$$

✎ **Exercice 7.5** (*) : Démontrer ce résultat.

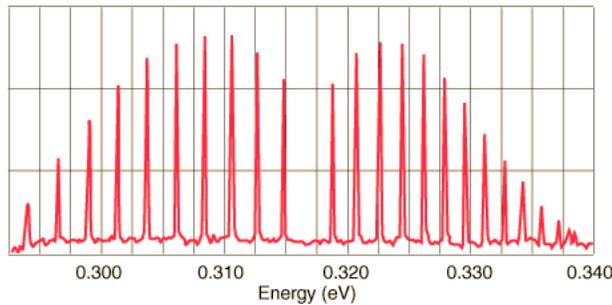


FIGURE 7.2 – Spectre de vibration d'une molécule HBr.

Fonctions d'onde.— Pour illustrer cette dernière remarque nous construisons les fonctions d'onde, notées $\varphi_n(x) = \langle x | \varphi_n \rangle$. L'état fondamental est donné par (7.20) :

$$\langle x | \hat{a} | \varphi_0 \rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) = 0 \quad (7.23)$$

Nous trouvons immédiatement que la fonction d'onde est une gaussienne :

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \quad (7.24)$$

L'application de l'opérateur de création, $\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \varphi_0(x) \propto \left(\frac{m\omega}{\hbar} - \frac{d}{dx} \right)^n \varphi_0(x)$, fait apparaître les polynômes d'Hermite⁶ $H_n(\xi)$. La fonction d'onde est :

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad \text{où} \quad \xi \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (7.25)$$

✎ **Exercice 7.6** : Utiliser les expressions de x et p en fonction de a et a^\dagger pour calculer les valeurs moyennes de x , p , x^2 et p^2 dans un état propre $|\varphi_n\rangle$. Calculer les fluctuations : Δx_{φ_n} et Δp_{φ_n} (on rappelle que $\Delta A_\varphi^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi | A^2 | \varphi \rangle - \langle \varphi | A | \varphi \rangle^2$). En déduire le produit $\Delta x_{\varphi_n} \Delta p_{\varphi_n}$.

⁶La définition des polynômes d'Hermite est rappelée dans l'annexe A. Dans la variable ξ , la fonction d'onde du fondamental est $\tilde{\varphi}_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\xi^2/2}$. L'opérateur de création prend la forme $a^\dagger \rightarrow \xi - \frac{d}{d\xi}$. Si on écrit $\tilde{\varphi}_n(\xi) \propto H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$, avec $H_0(x) = 1$, il est facile de vérifier que $\tilde{\varphi}_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n}} (a^\dagger \tilde{\varphi}_{n-1})(\xi)$ conduit à la relation $H_n(\xi) = (2\xi - \frac{d}{d\xi}) H_{n-1}(\xi)$, qui est bien la récurrence entre polynômes d'Hermite donné dans l'annexe A page 257. QED.

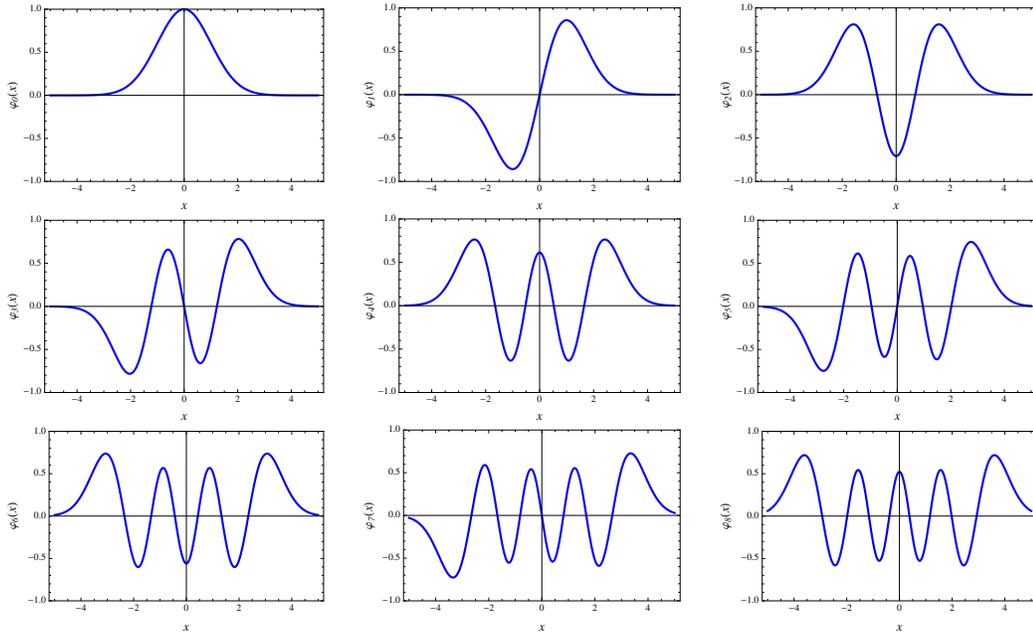


FIGURE 7.3 – *Fonctions d'onde des neuf premiers états. On vérifie que le nombre de nœuds coïncide avec le degré d'excitation (théorème de Sturm-Liouville).*

Résolution de l'équation de Schrödinger. – Il est intéressant de retrouver le spectre en partant de l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right) \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (7.26)$$

Nous procédons par étapes (nous retrouverons la même logique dans l'étude de l'équation de Schrödinger pour le potentiel en $1/r$ au chapitre 12).

• **Étape 1** : Il est plus clair de travailler avec des variables adimensionnées : $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ et $\tilde{E} = E/\hbar\omega$:

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right) \tilde{\varphi}(\xi) = 2\tilde{E} \tilde{\varphi}(\xi) \quad (7.27)$$

• **Étape 2** : On analyse les comportements asymptotiques de la solution. Pour $|\xi| \rightarrow \infty$, on peut négliger le membre de droite dans (7.27). On a alors : $\frac{d^2}{d\xi^2} \tilde{\varphi}(\xi) \simeq \xi^2 \tilde{\varphi}(\xi)$. En remarquant que $\frac{d^2}{d\xi^2} e^{-\xi^2/2} = (\xi^2 - 1)e^{-\xi^2/2}$, on déduit que le comportement dominant de la fonction d'onde à l'infini est gaussien : $\tilde{\varphi}(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}$.

• **Étape 3** : On extrait le comportement dominant à l'infini en écrivant la fonction d'onde sous la forme $\tilde{\varphi}(\xi) = H(\xi) e^{-\xi^2/2}$. Un peu d'algèbre nous montre que la fonction $H(\xi)$ obéit à l'équation

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (2\tilde{E} - 1)H(\xi) = 0 \quad (7.28)$$

Cette équation est un cas particulier d'équation hypergéométrique ; elle porte le nom d'équation d'Hermite (annexe A page 257). Elle n'admet de solutions normalisables au sens $\int d\xi H(\xi)^2 e^{-\xi^2} < \infty$ que si $(\tilde{E} - 1/2) = n \in \mathbb{N}$. Ces solutions sont polynomiales ; il s'agit précisément des polynômes d'Hermite $H_n(\xi)$.

▣ **Exercice 7.7 (**)** : **Densité de probabilité classique.** – L'équation du mouvement classique est $\ddot{x} = -\omega^2 x$. Nous notons $x_{cl}(t)$ la solution. Afin de définir une "densité de probabilité

classique", notée $\rho_{\text{cl}}(x)$, nous introduisons une moyenne temporelle. $\rho_{\text{cl}}(x)dx$ correspond à la probabilité de trouver la particule d'énergie E dans $[x, x + dx[$ si le système est observé pendant un temps très grand (ou pendant une période). On a donc $\rho_{\text{cl}}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^T \frac{dt}{T} \delta(x - x_{\text{cl}}(t))$, où T est la période. Montrer que pour la solution d'énergie E , la densité est : $\rho_{\text{cl}}(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{x_E^2 - x^2}}$ avec $E = \frac{1}{2}m\omega^2 x_E^2$.

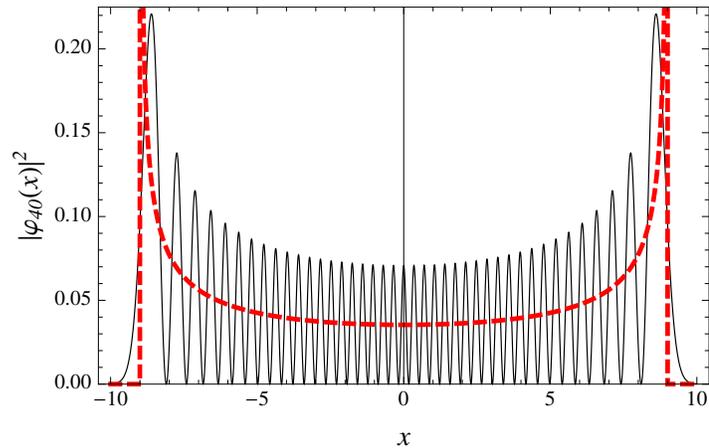


FIGURE 7.4 – Densité de probabilité $|\varphi_n(x)|^2$ pour $n = 40$. La courbe rouge en pointillés indique le résultat classique $\rho_{\text{cl}}(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{x_E^2 - x^2}}$ avec $E = \frac{1}{2}m\omega^2 x_E^2$, pour $E = E_{40}$ (cf. exercice).

Discutons les différences entre les deux courbes. Les oscillations de la densité quantique $|\varphi_n(x)|^2$ signalent un phénomène d'interférences (quantiques). On remarque que les oscillations sont plus serrées vers le centre, où la particule va plus vite, qu'au voisinage des points de rebroussement (cette remarque est liée à la relation de de Broglie $p = h/\lambda$). Sans surprise, nous constatons que la densité quantique pénètre dans la région interdite classiquement (effet tunnel).

7.3 L'oscillateur harmonique bidimensionnel

Il est intéressant de considérer le problème d'une particule en dimension 2 soumise à un potentiel harmonique (une paraboloïde), décrite par l'hamiltonien

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2 \quad (7.29)$$

où \vec{r} et \vec{p} sont deux vecteurs du plan. L'étude de ce problème est simple et nous permet d'illustrer la notion de produit tensoriel introduite à la fin du chapitre 3. L'espace de Hilbert du problème bidimensionnel est $\mathcal{H} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y$.

Problème séparable.– L'hamiltonien (7.29) possède la structure :

$$H = H_x \otimes \mathbb{1}_y + \mathbb{1}_x \otimes H_y \quad (7.30)$$

où $H_x = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2$ et $H_y = \frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2$ n'agissent respectivement que dans \mathcal{H}_x et \mathcal{H}_y . Puisque nous connaissons les spectres de valeurs propres et de vecteurs propres des hamiltonien H_x et H_y , il existe un moyen simple de construire une base d'états propres de H (notons que ce choix n'est pas toujours unique). En effet, si nous connaissons $|\varphi\rangle_x \in \mathcal{H}_x$ et $|\chi\rangle_y \in \mathcal{H}_y$

tels que $H_x|\varphi\rangle_x = E_x|\varphi\rangle_x$ et $H_y|\chi\rangle_y = E_y|\chi\rangle_y$, nous voyons immédiatement que l'état $|\Psi\rangle = |\varphi\rangle_x \otimes |\chi\rangle_y$ est état propre de H

$$H|\Psi\rangle = (H_x \otimes \mathbb{1}_y + \mathbb{1}_x \otimes H_y)|\varphi\rangle_x \otimes |\chi\rangle_y \quad (7.31)$$

$$= (H_x|\varphi\rangle_x) \otimes (\mathbb{1}_y|\chi\rangle_y) + (\mathbb{1}_x|\varphi\rangle_x) \otimes (H_y|\chi\rangle_y) = (E_x + E_y)|\Psi\rangle \quad (7.32)$$

avec la valeur propre $E_x + E_y$. Pour des hamiltoniens possédant la structure (7.30), où les variables x et y ne sont pas couplées, nous avons donc un moyen simple de fabriquer une base d'états propres. Du point de vue de la fonction d'onde, cela signifie qu'elle se factorise comme :

$$\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle = (\langle x | \otimes \langle y |)(|\varphi\rangle_x \otimes |\chi\rangle_y) = \langle x | \varphi \rangle_x \langle y | \chi \rangle_y = \varphi(x) \chi(y) \quad (7.33)$$

Oscillateur harmonique bidimensionnel.— Si nous appliquons cette procédure à l'hamiltonien (7.29) nous déduisons immédiatement que son spectre de valeurs propres est donné par :

$$E_{n,n'} = \hbar\omega_x \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_y \left(n' + \frac{1}{2} \right) \quad \text{pour } n, n' \in \mathbb{N} \quad (7.34)$$

Les fonctions d'onde correspondantes sont $\Psi_{n,n'}(\vec{r}) = \varphi_n^{\omega_x}(x) \varphi_{n'}^{\omega_y}(y)$ où la fonction $\varphi_n^{\omega}(x)$ est donnée par (7.25). Si le rapport $\omega_x/\omega_y \notin \mathbb{Q}$, le spectre ne présente aucune dégénérescence.

Dégénérescences accidentelles : $\omega_x/\omega_y \in \mathbb{Q}$.— Des dégénérescences peuvent toutefois apparaître lorsque le rapport des pulsations est un rationnel : $\omega_x/\omega_y = p/q$ où $p, q \in \mathbb{N}^*$. Écrivons dans ce cas $\omega_x = p\omega_0$ et $\omega_y = q\omega_0$. Les énergies prennent la forme :

$$E_{n,n'} = \hbar\omega_0(np + n'q) + \text{cste} \quad (7.35)$$

Nous notons la dégénérescence des niveaux : $E_{kq,k'p} = E_{k'q,kp}$, avec $k, k' \in \mathbb{N}$. De telles dégénérescences sont dites *accidentelles* car elles ne résultent de l'existence d'aucune symétrie particulière dans le problème.

Dégénérescences résultant d'une symétrie : le cas $\omega_x = \omega_y \equiv \omega$.— Dans ce cas les énergies prennent la forme $E_{n,n'} = \hbar\omega(n + n' + 1)$. Les états propres de l'hamiltonien $|n\rangle_x \otimes |n'\rangle_y$ sont repérés par deux indices mais les *niveaux d'énergie* peuvent être indicés par un unique entier

$$E_N = \hbar\omega(N + 1) \quad \text{pour } N \in \mathbb{N} \quad (7.36)$$

à chacune de ces énergies sont donc associés tous les états $|n\rangle_x \otimes |n'\rangle_y$ tels que $N = n + n'$. La dégénérescence de E_N est donc donnée par le nombre de façons de partitionner l'entier N comme la somme de deux entiers : $d_N = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \delta_{N,n+n'} = N + 1$. Contrairement au cas $\omega_x/\omega_y \in \mathbb{Q}$, ces dégénérescences résultent d'une symétrie du problème (la symétrie de rotation dans le plan xOy).

Au lieu de considérer les états propres de H sous la forme $|n\rangle_x \otimes |n'\rangle_y$, il peut se révéler plus intéressant de construire des états propres communs à H et l'opération de symétrie⁷ (c'est ce qui sera fait dans le problème de l'annexe 15). Les nouveaux états propres sont des combinaisons linéaires des $|n\rangle_x \otimes |n'\rangle_y$, et n'ont plus cette forme factorisée, cependant la nouvelle classification (en fonction du moment orbital) montre explicitement la relation entre l'invariance par rotation et les dégénérescences.

▣ **Exercice 7.8 (*) :** Donner le spectre des énergies et les dégénérescences des niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique isotrope en trois dimensions.

⁷Toute combinaison linéaire des états propres associés à la valeur propre dégénérée E_N est encore état propre avec la même valeur propre.

☺ Les idées importantes :

- Connaître le spectre d'énergie (7.21).
- Savoir jouer avec les relations (7.11,7.17,7.18) : savoir faire l'exercice 7.6.
- Produit tensoriel. La notion de problème séparable.
- Dégénérescences résultant d'une symétrie ou dégénérescences accidentelles.

Exercices

Modes de vibration d'une chaîne de ressorts

Nous étudions l'énergie de vibration d'une chaîne de masses (identiques) reliées par des ressorts. Cet exercice peut être vu comme un modèle simple pour étudier l'énergie de vibration d'un cristal (ici unidimensionnel)⁸, le cas d'un ensemble d'*oscillateurs couplés*.

Commençons par montrer qu'il est possible de découpler ces oscillateurs.

▣ **Exercice 7.9 (**)** : Modes propres de vibration d'un cristal 1d. – Nous étudions l'énergie de vibration des atomes d'un "cristal" unidimensionnel formé d'atomes ayant pour positions $\{x_n\}$ avec $n \in \mathbb{Z}$, décrit par le lagrangien

$$L = \frac{m}{2} \sum_n [\dot{x}_n^2 - \omega_0^2(x_n - x_{n-1} - a)^2]. \quad (7.37)$$

On introduira les variables $\xi_n = x_n - na$.

a) *Variables normales et modes propres de vibration.* – Soit $\chi_Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \xi_n e^{-iQn}$, où $N (\rightarrow \infty)$ est la longueur de la chaîne. Montrer que

$$L = \frac{m}{2} \sum_Q [|\dot{\chi}_Q|^2 - \omega_Q^2 |\chi_Q|^2] \quad (7.38)$$

où $\omega_Q = 2\omega_0 |\sin(Q/2)|$ (pour une chaîne de longueur finie, avec conditions aux limites périodiques, la somme porte sur les $Q = 2n\pi/N$ avec $n = -N/2 + 1, \dots, N/2$, où N est supposé pair pour simplifier). Quelle est la variable canoniquement conjuguée π_Q de χ_Q ? Déduire l'Hamiltonien de la chaîne.

b) *Quantification.* – Nous venons d'écrire l'énergie de vibration comme la somme d'énergies d'oscillateurs harmoniques indépendants de fréquences ω_Q , avec $Q \in]-\pi, +\pi]$. Quelle relation de commutation satisfont les variables canoniquement conjuguées χ_Q et π_Q ? En déduire les niveaux d'énergie de la chaîne de ressort.

L'exercice nous a montré que l'énergie de la chaîne de ressorts peut être écrite sous la forme d'une somme d'énergies d'oscillateurs harmoniques *indépendants* ayant des fréquences appartenant à $[0, 2\omega_0]$. Ces modes propres de vibrations caractérisent des excitations des vibrations de la chaîne pour des vecteurs d'onde $Q \in [-\pi, +\pi]$ déterminés, reliés à la pulsation par la relation de dispersion $\omega_Q = 2\omega_0 |\sin(Q/2)|$. Notons que les modes de grandes longueurs d'onde ($Q \rightarrow 0$) sont associés à de petites fréquences $\omega_Q \simeq \omega_0 |Q| \rightarrow 0$ ($a\omega_0$ est la vitesse du son), et donc à des oscillateurs ayant un spectre plus dense pouvant être excités plus facilement.

⁸Attention : dans la section 6.4 ou dans l'annexe 6.4 nous avons étudié l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique, i.e. nous avons étudié la dynamique des *électrons* soumis au potentiel périodique des ions formant le cristal. Dans la présente section nous discutons les *vibrations des atomes* formant le cristal.

Problème : États cohérents

Nous considérons un oscillateur harmonique à une dimension décrit par l'hamiltonien :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2. \quad (7.39)$$

On introduit les opérateurs adimensionnés x et p

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} x \quad \text{et} \quad P = \sqrt{\hbar m\omega} p \quad (7.40)$$

reliés aux opérateurs d'annihilation et de création par

$$x = \frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}} \quad (7.41)$$

$$p = \frac{a - a^\dagger}{i\sqrt{2}}. \quad (7.42)$$

L'hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (p^2 + x^2) = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (7.43)$$

Les états propres de H sont notés $|\varphi_n\rangle$.

0/ Oscillateur classique.— Écrire les équations du mouvement classique pour les variables x et p . Donner l'équation du mouvement pour la variable $\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[x(t) + ip(t)]$ et déduire les solutions classiques $\alpha_{\text{class}}(t)$, $x_{\text{class}}(t)$ et $p_{\text{class}}(t)$ pour des conditions initiales $x(0) = x_0$ et $p(0) = 0$. Tracer la trajectoire dans l'espace des phases (x, p) .

1/ États propres de H .— Calculer les valeurs moyennes de x et p dans un état propre $|\varphi_n\rangle$. Calculer les fluctuations correspondantes : $\Delta x_{|\varphi_n\rangle}$ et $\Delta p_{|\varphi_n\rangle}$ (on rappelle que $\Delta A_\varphi^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi | A^2 | \varphi \rangle - \langle \varphi | A | \varphi \rangle^2$). Calculer le produit $\Delta x_{|\varphi_n\rangle} \Delta p_{|\varphi_n\rangle}$.

2/ États cohérents.— Les états cohérents sont définis comme les états propres de l'opérateur d'annihilation :

$$\boxed{a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle} \quad (7.44)$$

Comme a n'est pas hermitique, $\alpha \in \mathbb{C}$. Dans cette question on cherche comment $|\alpha\rangle$ se décompose sur les états propres de H .

a/ En écrivant $|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\varphi_n\rangle$ trouver une relation de récurrence sur les coefficients c_n . En déduire comment c_n est relié à c_0 .

b/ *Normalisation.*— En utilisant la normalisation $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$, déduire l'expression de c_0 . Que devient l'état cohérent pour $\alpha = 0$?

c/ Remarquons que $|\varphi_n\rangle$ peut être obtenu en appliquant plusieurs fois a^\dagger sur le vide $|\varphi_0\rangle$. Donner explicitement cette relation et déduire de la question b que l'état cohérent peut être obtenu en appliquant un opérateur sur le vide :

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} |\varphi_0\rangle \quad (7.45)$$

Nous cherchons maintenant à caractériser l'état cohérent. Pour cela nous calculons les valeurs moyennes des différents opérateurs.

d/ Calculer la valeur moyenne de l'opérateur nombre $N = a^\dagger a$ dans l'état $|\alpha\rangle$ ainsi que ses fluctuations $\Delta N_{|\alpha\rangle}$. En déduire la valeur moyenne de l'énergie et ses fluctuations.

e/ Calculer les valeurs moyennes $\langle x \rangle_{|\alpha\rangle}$ et $\langle p \rangle_{|\alpha\rangle}$, ainsi que les fluctuations $\Delta x_{|\alpha\rangle}$ et $\Delta p_{|\alpha\rangle}$. Calculer le produit $\Delta x_{|\alpha\rangle} \Delta p_{|\alpha\rangle}$. comparer ces résultats à ceux de la question 1.

3/ Base surcomplète.— Calculer le produit scalaire de deux états cohérents $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$.

4/ Évolution temporelle.— à l'instant $t = 0$, le système se trouve dans l'état $|\psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$.

a/ Donner l'expression de l'état à un instant quelconque $|\psi(t)\rangle$. En particulier on montrera qu'il est possible de tenir compte de l'évolution de l'état par une dépendance simple du paramètre complexe $\alpha \rightarrow \alpha(t)$.

b/ Représenter l'évolution de $\alpha(t)$ dans le plan complexe pour une condition initiale $\alpha(0) = a \in \mathbb{R}$.

c/ Rappeler le sens physique des parties réelle et imaginaire? Illustrer la dispersion de x et p sur la figure (cf. question 2.e). Comparer avec les états propres $|\varphi_n\rangle$. Justifier la dénomination d'états "quasi-classiques" pour les états cohérents.

5/ Fonction d'onde.— Dans une représentation $\{|x\rangle\}$ l'opérateur d'annihilation devient $a \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\frac{d}{dx} + x)$.

a/ Montrer que la fonction d'onde est une gaussienne : $\psi_\alpha(x) \propto e^{-\frac{A}{2}x^2 + Bx}$. Exprimer A et B .

b/ On note les parties réelle et imaginaire $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_{cl} + ip_{cl})$. Rappeler les dépendances temporelles de $\alpha(t)$, $x_{cl}(t)$ et $p_{cl}(t)$. Montrer que la fonction d'onde est :

$$\psi_{\text{coh.}}(x, t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}[x-x_{cl}(t)]^2 + i p_{cl}(t) x} . \quad (7.46)$$

c/ Montrer que la fonction d'onde en représentation $\{|p\rangle\}$ est :

$$\tilde{\psi}_{\text{coh.}}(p, t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}[p-p_{cl}(t)]^2 - i x_{cl}(t) p} . \quad (7.47)$$

Chapitre 8

Moment cinétique – Spin

8.1 Moment cinétique

L'opérateur de moment cinétique joue un rôle particulièrement important en mécanique quantique (par exemple en physique atomique où l'invariance par rotation des atomes est utilisée). Nous avons déjà évoqué au chapitre 6 que le moment cinétique est le générateur infinitésimal des rotations (ce que nous allons démontrer). Dans tout problème invariant par rotation le moment cinétique est donc conservé, ce qui peut aider à construire des bases d'états propres de l'hamiltonien. Ce point est particulièrement important pour la physique atomique, comme nous le verrons au chapitre 12 : les états stationnaires des atomes seront en effet classés à l'aide de leurs propriétés de symétrie sous les rotations. Un des objets du présent chapitre sera donc de construire le spectre de l'opérateur moment cinétique. Nous insisterons sur le lien entre rotations et moment cinétique.

8.1.1 Relations de commutation - Générateur des rotations

Considérons un premier exemple d'opérateur de moment cinétique : le moment cinétique orbital d'une particule de position \vec{r} et d'impulsion \vec{p}

$$\vec{\ell} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r} \times \vec{p} \quad (8.1)$$

Tout comme les opérateurs de position et d'impulsion, l'opérateur de moment cinétique est un opérateur vectoriel¹ (cette notion reste à définir précisément), cependant contrairement à \vec{r} et \vec{p} , les trois composantes de $\vec{\ell}$ ne commutent pas entre elles comme nous le vérifions² :

$$[\ell_x, \ell_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = [yp_z, zp_x] + [zp_y, xp_z] = y[p_z, z]p_x + x[z, p_z]p_y = i\hbar\ell_z \quad (8.2)$$

Nous pouvons également calculer le commutateur $[\ell_x, \ell_z]$. Finalement :

$$[\ell_x, \ell_x] = 0 \quad (8.3)$$

$$[\ell_x, \ell_y] = i\hbar\ell_z \quad (8.4)$$

$$[\ell_x, \ell_z] = -i\hbar\ell_y \quad (8.5)$$

Les 9 relations de commutation sont obtenues par permutations circulaires des indices.

¹Notons que si \vec{r} et \vec{p} sont des opérateurs impairs, affectés par la parité comme $\Pi\vec{r}\Pi = -\vec{r}$ et $\Pi\vec{p}\Pi = -\vec{p}$, l'opérateur de moment cinétique est pair : $\Pi\vec{\ell}\Pi = +\vec{\ell}$. On dit que $\vec{\ell}$ est un *pseudo-vecteur*.

²Nous utilisons $[AB, CD] = [A, C]DB + A[B, C]D + C[A, D]B + AC[B, D]$, propriété qui aura été démontrée par le(a) lecteur(rice) dans un chapitre antérieur.

Tenseur antisymétrique.— Toute l'information peut être codée de manière plus compacte en introduisant le tenseur antisymétrique ϵ_{ijk} . Celui-ci est défini par les deux propriétés : (A) ϵ_{ijk} est antisymétrique sous l'échange de n'importe quel couple d'indices, par exemple $\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{jik}$. (B) Et $\epsilon_{123} = +1$.

Conséquences : on peut montrer que $\epsilon_{ijk}\epsilon_{mnk} = \delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}$, $\epsilon_{ijk}\epsilon_{mjk} = 2\delta_{im}$ et $\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijk} = 6$ (nous adoptons la convention d'Einstein de *sommation implicite sur les indices répétés*).

à l'aide de ce tenseur les 9 relations de commutation s'écrivent tout simplement :

$$[\ell_i, \ell_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \ell_k \quad (8.6)$$

avec sommation implicite sur l'indice répété³.

▣ **Exercice 8.1 (*)** : Montrer que la non commutation des composantes du moment orbital conduit à

$$\vec{\ell} \times \vec{\ell} = i\hbar \vec{\ell} \quad (8.7)$$

Cette relation est une réécriture des relations (8.3,8.4,8.5) ou de (8.6).

▣ **Exercice 8.2 (*)** : Considérons un atome à Z électrons. On note $\vec{\ell}^{(i)}$ le moment orbital du i ème électron autour du noyau, agissant dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}^{(i)}$. Montrer que le moment orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}^{(i)}$, agissant dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(Z)}$ des Z électrons, obéit aux mêmes relations de commutation.

Générateur des rotations.— Nous montrons que l'opérateur $\vec{\ell}$ est le générateur des rotations dans l'espace de Hilbert. Considérons une rotation d'angle θ autour de l'axe Oz . Si nous la faisons agir sur le vecteur \vec{r} celui-ci est transformé en un vecteur \vec{r}' (figure 8.1) tel que

$$x' = \cos(\theta)x - \sin(\theta)y \simeq x - \theta y \quad (8.8)$$

$$y' = \sin(\theta)x + \cos(\theta)y \simeq y + \theta x \quad (8.9)$$

Nous avons développé l'expression au premier ordre en θ .

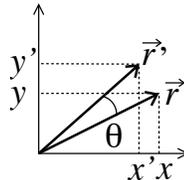


FIGURE 8.1 – Rotation du vecteur \vec{r} autour de l'axe Oz d'un angle θ .

Nous codons l'information sur la direction (ici \vec{u}_z) et l'angle dans un vecteur $\vec{\theta}$ dont le module indique l'angle de rotation et la direction l'axe autour duquel celle-ci est effectuée (ici $\vec{\theta} = \theta\vec{u}_z$). Le vecteur $\vec{\theta}$ appartient donc à une boule de rayon π . Insistons, il faut trois paramètres pour spécifier une rotation dans \mathbb{R}^3 : une direction (un vecteur unitaire, i.e. deux paramètres réels) et un angle. Le groupe des rotations est un groupe continu à trois paramètres.

Au premier ordre en θ , la rotation infinitésimale de paramètre $\vec{\theta}$ transforme le vecteur selon :

$$\vec{r}' \simeq \vec{r} + \vec{\theta} \times \vec{r} \quad (8.10)$$

Si nous considérons une fonction scalaire $\psi(\vec{r})$, celle-ci est par définition invariante par rotation, ce qui s'exprime comme :

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r}) \quad (8.11)$$

³Par exemple, pour $i = 1 \equiv x$ et $j = 2 \equiv y$, la relation devient : $[\ell_1, \ell_2] = i\hbar \epsilon_{12k} \ell_k = i\hbar (\epsilon_{121} \ell_1 + \epsilon_{122} \ell_2 + \epsilon_{123} \ell_3)$. D'après la définition du tenseur on a $\epsilon_{121} = 0$, $\epsilon_{122} = 0$ et $\epsilon_{123} = 1$. Finalement on a bien : $[\ell_1, \ell_2] = i\hbar \ell_3$.

La *variation locale* de la fonction est : $\delta\psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r}) - \psi(\vec{r})$. Nous voyons sans peine que :

$$\delta\psi(\vec{r}) \simeq \psi(\vec{r} - \vec{\theta} \times \vec{r}) - \psi(\vec{r}) \simeq -(\vec{\theta} \times \vec{r}) \cdot \vec{\nabla}\psi(\vec{r}) = -\vec{\theta} \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla})\psi(\vec{r}) \quad (8.12)$$

donc

$$\psi'(\vec{r}) \simeq \left(1 - \vec{\theta} \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla})\right) \psi(\vec{r}) \quad (8.13)$$

Nous reconnaissons l'opérateur $\vec{\ell}$ et pouvons réécrire cette relation

$$\langle \vec{r}' | \psi' \rangle \simeq \langle \vec{r}' | \left(1 - \frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{\ell}\right) | \psi \rangle \quad \text{i.e.} \quad |\psi'\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{\ell}\right) |\psi\rangle \quad (8.14)$$

ce qui nous montre que l'opérateur de rotation pour un angle infinitésimal est $R(\vec{\theta}) \simeq (1 - \frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{\ell})$ ou encore⁴

$$R(\vec{\theta}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{\ell}} \quad (8.15)$$

Nous venons donc de démontrer que le **moment cinétique est bien le générateur infinitésimal des rotations dans l'espace de Hilbert**. Nous remarquons que jusqu'à l'équation (8.13) la mécanique quantique n'a pas été invoquée. Dans la théorie du moment cinétique telle qu'elle est généralement développée dans les cours de mécanique quantique, fort peu de choses viennent de la mécanique quantique. Afin d'insister sur ce point, je souhaiterais faire quelques remarques sur le groupe des rotations.

8.1.2 Quelques considérations sur le groupe des rotations

Cette section a pour objet d'introduire quelques idées sur le groupe des rotations et de montrer que l'essentiel des propriétés des moments cinétiques en mécanique quantique vient de la théorie des groupes (on pourra consulter l'ouvrage [41] et en particulier le chapitre qui y est consacré au groupe des rotations). On cherche donc ici à remettre en perspective la question du moment cinétique en mécanique quantique. La section B peut être sautée sans gêner la compréhension des sections suivantes.

Préliminaire : retour sur le groupe des translations.— Notons $\mathcal{T}(\vec{a})$ l'opérateur de translation de \vec{a} . L'ensemble de ces opérateurs forme un groupe de transformations non compact (ici paramétrés par 3 paramètres appartenant à un domaine non compact, \mathbb{R}^3). Lorsqu'on applique plusieurs translations il est facile de se convaincre que l'ordre dans lequel sont effectuées ces opérations n'importe pas, ainsi que la figure l'illustre. Tous les éléments du groupe commutent $\mathcal{T}(\vec{a}_1)\mathcal{T}(\vec{a}_2) = \mathcal{T}(\vec{a}_2)\mathcal{T}(\vec{a}_1) = \mathcal{T}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \forall \vec{a}_1, \vec{a}_2$. Le groupe est dit *abélien*.

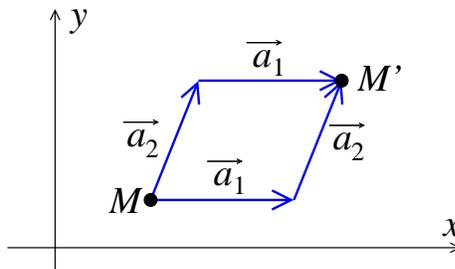


FIGURE 8.2 – Commutation de deux translations.

⁴Le passage d'une rotation pour $\theta \ll 1$ à un angle fini se fait à l'aide de la relation $\lim_{N \rightarrow \infty} (1 + \frac{A}{N})^N = e^A$.

Nous avons étudié les opérateurs de translations agissant dans l'espace de Hilbert et montré qu'ils s'expriment comme⁵ $\hat{T}(\vec{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{a}}$. Puisque les éléments du groupe des translations sont repérés par trois paramètres indépendants (les composantes de \vec{a}) le groupe possède trois générateurs (les composantes de \vec{p}). Nous pouvons donc relier la nature abélienne du groupe à la commutativité de ses générateurs : $[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = 0$.

Algèbre de Lie du groupe des rotations.– Je commence par montrer que les relations de commutation (8.6) ne viennent pas de la mécanique quantique mais sont une propriété générale des rotations. C'est même ce qui définit le groupe des rotations. Dans le paragraphe précédent j'ai montré que l'opérateur de moment orbital est le générateur des rotations des fonctions scalaires. Dans ce paragraphe je vais inverser la logique et partir de l'idée générale que le moment cinétique est défini comme le générateur infinitésimal des rotations.

Les rotations $\mathcal{R}(\vec{\theta})$ forment un groupe *compact* à trois paramètres (les composantes de $\vec{\theta}$) : le vecteur $\vec{\theta}$ appartient à une boule de rayon π dont les points opposés sont identifiés⁶, i.e. à un domaine compact.

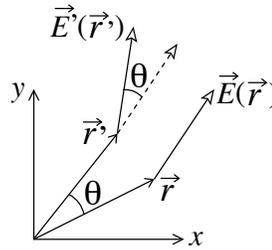


FIGURE 8.3 – Rotation d'un champ vectoriel $\vec{E}(\vec{r})$ autour de l'axe Oz d'un angle θ .

*Rotations des vecteurs :*⁷ Commençons par reprendre l'analyse de la rotation des vecteurs. Soit une quantité vectorielle \vec{V} . Celle-ci est donc affectée par une rotation infinitésimale de paramètre $\vec{\theta}$ comme (figure 8.3) :

$$\vec{V}' \simeq \vec{V} + \vec{\theta} \times \vec{V} \quad (8.16)$$

J'insiste : c'est cette relation qui définit la nature vectorielle de \vec{V} . Dans l'espace \mathbb{R}^3 dans lequel vit le vecteur \vec{V} , la rotation $\mathcal{R}(\vec{\theta})$ est représentée par une matrice 3×3 ⁸. J'écris la rotation infinitésimale sous la forme :

$$\mathcal{R}(\vec{\theta}) \simeq 1 - i\vec{\theta} \cdot \vec{\Omega} \quad (8.17)$$

⁵ *Notion de représentation.* – Relation entre les deux notations utilisées dans le texte : $\mathcal{T}(\vec{a})$ désigne l'opération de translation. Celle-ci agit sur toute grandeur physique, et notamment sur les vecteurs de l'espace de Hilbert par le biais d'un opérateur unitaire $\hat{T}(\vec{a})$. L'ensemble de ces opérateurs unitaires, $\{\hat{T}(\vec{a})\}$ avec $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$, forme une *représentation* du groupe de translation.

⁶ puisque pour \vec{u} unitaire $\mathcal{R}(\pi\vec{u}) \equiv \mathcal{R}(-\pi\vec{u})$

⁷ On pourrait se poser la question : comment le physicien définit-il la nature d'une grandeur physique ? Est-elle scalaire (comme une pression p , une densité ρ ,...) vectorielle (comme les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} ,...), tensorielle (comme un tenseur de conductivité électrique, un tenseur des contraintes) ? Remarquons qu'il ne suffit pas de regrouper des quantités physiques pour fabriquer un vecteur ou un tenseur. Si le champ électrique $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$ est un bien vecteur, pourquoi donc le triplet (ρ, E_x, B_x) n'est-il pas un vecteur ? La réponse est fournie en faisant agir une rotation sur le système : si nous considérons une rotation infinitésimale $\mathcal{R}(\theta\vec{u}_z)$ le champ électrique est transformé comme $\vec{E}' = (E_x - \theta E_y, E_y + \theta E_x, E_z) \simeq \vec{E} + \vec{\theta} \times \vec{E}$ (figure 8.3), i.e. comme le vecteur position, alors que le second triplet est transformé comme : $(\rho, E_x - \theta E_y, B_x - \theta B_y)$. C'est donc *la manière dont les quantités physiques subissent des transformations qui définit leur nature*. Nous pouvons donc donner les définitions à la physicienne de quantités scalaires et vectorielles : une quantité physique scalaire est invariante sous le groupe des rotations, une quantité physique vectorielle se transforme sous le groupe des rotations comme le vecteur position \vec{r} ,...

⁸ L'ensemble de ces matrices forme le groupe $SO(3)$ des matrices Orthogonales de dimension 3 (le "S", pour "spécial", indique que les matrices sont de déterminant 1).

où Ω_x, Ω_y et Ω_z sont trois matrices 3×3 [les générateurs du groupe $\text{SO}(3)$]. Les relations (8.8,8.9) écrites comme $\vec{V}' \simeq \vec{V} - i(\vec{\theta} \cdot \vec{\Omega})\vec{V}$, avec $\vec{\theta} = \theta \vec{u}_z$, nous donnent Ω_z . Nous trouvons facilement les deux autres composantes :

$$\Omega_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \Omega_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \Omega_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.18)$$

Ces trois matrices agissent sur le triplet formé des composantes cartésiennes (V_x, V_y, V_z) . Il est commode de regrouper différemment les composantes. Nous définissons :

$$V_0 = V_z \quad (8.19)$$

$$V_{\pm} = \frac{\mp V_x + iV_y}{\sqrt{2}} \quad (8.20)$$

Autrement dit on passe des composantes cartésiennes à ces nouvelles composantes à l'aide de la transformation :

$$\begin{pmatrix} V_+ \\ V_0 \\ V_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = \mathcal{U}^\dagger \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} \quad (8.21)$$

▮ **Exercice 8.3 (**)** : La représentation des générateurs dans la nouvelle base est donnée par les matrices : $\vec{\mathcal{J}} = \mathcal{U}^\dagger \vec{\Omega} \mathcal{U}$. Vérifier que :

$$\mathcal{J}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathcal{J}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.22)$$

On voit donc ce qu'on a gagné dans le changement de base : nous avons diagonalisé la composante \mathcal{J}_z (bien entendu, seule une des matrices peut être diagonalisée puisque les trois matrices ne commutent pas, comme nous le vérifions maintenant). Nous pouvons calculer les relations de commutation entre ces matrices, soit à l'aide de la représentation (8.18) soit avec la représentation (8.22).

▮ **Exercice 8.4 (**)** : Vérifier que les composantes de $\vec{\mathcal{J}}$ obéissent aux relations de commutation :

$$[\mathcal{J}_i, \mathcal{J}_j] = i\epsilon_{ijk} \mathcal{J}_k \quad (8.23)$$

et que les composantes de $\vec{\Omega}$ satisfont des relations analogues.

Les relations (8.23) sont appelées *l'algèbre de Lie du groupe*.

La non commutation des générateurs des rotations traduit la non commutation de certaines rotations, ce qui n'a rien de spécifiquement quantique.

$$\mathcal{R}(\vec{\theta}) \mathcal{R}(\vec{\theta}') \neq \mathcal{R}(\vec{\theta}') \mathcal{R}(\vec{\theta}) \quad \text{en général} \quad (8.24)$$

Le groupe est dit *non abélien*. Cette non commutativité est illustrée sur la figure en considérant les rotations $\mathcal{R}(-\frac{\pi}{2}\vec{u}_y) \mathcal{R}(\frac{\pi}{2}\vec{u}_x)$ et $\mathcal{R}(\frac{\pi}{2}\vec{u}_x) \mathcal{R}(-\frac{\pi}{2}\vec{u}_y)$.

▮ **Exercice 8.5 (**)** : à l'aide de (8.18) ou de (8.22), montrer que l'opérateur $\vec{\mathcal{J}}^2$ est proportionnel à l'identité :

$$\vec{\Omega}^2 = \vec{\mathcal{J}}^2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (8.25)$$

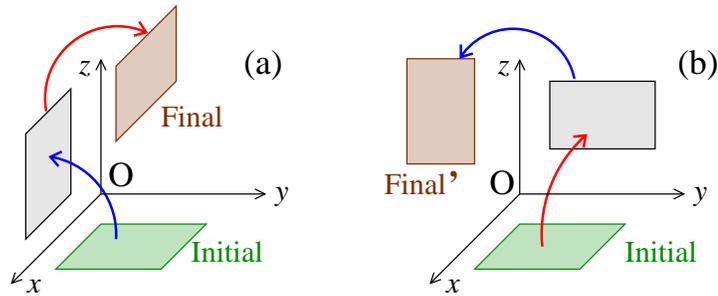


FIGURE 8.4 – La non commutativité des rotations : faisons agir deux rotations sur le rectangle initialement dans le plan xOy . Suivant l'ordre dans lequel les rotations agissent, le résultat est différent. (a) : rotation $\mathcal{R}(-\frac{\pi}{2}\vec{u}_y)\mathcal{R}(\frac{\pi}{2}\vec{u}_x)$. (b) : rotation $\mathcal{R}(\frac{\pi}{2}\vec{u}_x)\mathcal{R}(-\frac{\pi}{2}\vec{u}_y)$.

Ces petits calculs appellent quelques commentaires : nous venons de retrouver la relation de commutation (8.6) dans un cadre qui n'a rien de spécifiquement quantique⁹. Nous avons vu qu'aussi bien les opérateurs différentiels qui font tourner les fonctions scalaires ($\vec{\ell} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$), que les matrices (8.22) qui font tourner les vecteurs, satisfont les mêmes relations de commutation. Suivant la nature de la quantité physique considérée, l'opérateur de moment cinétique, défini comme le générateur du groupe des rotations, est représenté par différents opérateurs. Un vecteur est un objet à 3 composantes, il faut donc des matrices 3×3 pour le faire tourner. Un tenseur de rang 2 (comme la conductivité électrique σ_{ij}) est un objet à 9 composantes et des "matrices" 9×9 seront nécessaires pour traduire l'effet des rotations. Les vecteurs de l'espace de Hilbert (des vecteurs "à nombre infini de composantes") subissent l'effet des rotations à travers des opérateurs unitaires (des "matrices de dimension infinie"). Chaque quantité physique engendre une représentation différente du groupe des rotations (*i.e.* les trois composantes du moment cinétique sont représentées par différents opérateurs), mais quelle que soit la représentation, les générateurs satisfont les relations de commutation (8.23). Ce sont ces dernières qui définissent le groupe des rotations : on appelle ϵ_{ijk} les *constantes de structure* du groupe des rotations¹⁰.

8.1.3 Le moment cinétique en mécanique quantique

Nous avons introduit la notion de moment cinétique en considérant le moment orbital $\vec{\ell}$. Dans l'exercice 8.2, nous avons vu qu'il est possible de considérer d'autres opérateurs de moment cinétique (en ajoutant les moments cinétiques associés à différentes particules). Nous prenons ici comme définition d'un moment cinétique \vec{J} un opérateur dont les trois composantes obéissent aux relations de commutation :

$$\boxed{[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k} \quad (8.26)$$

(\hbar est rétabli et l'opérateur \vec{J} a la bonne dimension d'un moment cinétique, celle de \hbar).

Les trois composantes ne peuvent donc pas être diagonalisées simultanément.

✎ **Exercice 8.6 (important)** : Montrer que \vec{J}^2 commute avec les trois composantes de \vec{J} :

$$\boxed{[\vec{J}^2, J_i] = 0} \quad (8.27)$$

Nous pouvons donner l'**interprétation physique** de cette relation : Puisque \vec{J} est le générateur infinitésimal des rotations dans l'espace de Hilbert, cette relation de commutation

⁹Dans (8.6) la présence de \hbar vient de notre définition du générateur, dans la rotation (8.15).

¹⁰Pour approfondir cette discussion on pourra consulter [13], dont j'ai repris l'esprit ici, qui contient une introduction très claire et pédagogique au groupe des rotations. En particulier sont expliquées les notions de représentations réductibles et irréductibles.

traduit l'invariance de \vec{J}^2 sous les rotations¹¹, i.e. la nature *scalaire* du module carré du vecteur.

Objectif : D'après l'équation (8.27) nous pouvons chercher une base d'états propres communs à \vec{J}^2 et une des composantes de \vec{J} . Nous choisissons J_z .

Pour construire le spectre, il est commode d'introduire les deux opérateurs J_{\pm} :

$$J_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} J_x \pm iJ_y \quad (8.28)$$

La logique que nous allons adopter est très proche de celle qui nous a permis de trouver le spectre de l'oscillateur harmonique. Nous commençons par calculer les relations de commutation entre opérateurs :

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+ \quad (8.29)$$

$$[J_z, J_-] = -\hbar J_- \quad (8.30)$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (8.31)$$

☞ **Exercice 8.7 :** Deux relations utiles.– Démontrer les deux relations que nous utiliserons à plusieurs reprises par la suite :

$$J_+ J_- = \vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \quad (8.32)$$

$$J_- J_+ = \vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z \quad (8.33)$$

Nous construisons maintenant le spectre de vecteurs propres communs à J_z et \vec{J}^2 .

- Les valeurs propres de \vec{J}^2 sont positives. Il est commode pour la suite d'indexer les valeurs propres comme $j(j+1)\hbar^2$ (cette paramétrisation est licite car $x \mapsto x(x+1)$ est une fonction bijective de \mathbb{R}^+ sur \mathbb{R}^+).

Nous notons¹² $|j, m\rangle$ le vecteur propre des deux opérateurs :

$$\boxed{\vec{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle} \quad (8.34)$$

$$\boxed{J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle} \quad (8.35)$$

Si la paramétrisation des valeurs propres de J_z est naturelle et revient à extraire un facteur dimensionné, celle des valeurs propres de \vec{J}^2 est guidée par.... sa commodité connaissant le résultat !

Notre but est maintenant de prouver que j et m sont quantifiés. Pour cela, nous démontrons un certain nombre de propriétés.

- À j fixé, les valeurs propres de J_z sont comprises entre $-j$ et $+j$.

Démonstration : La norme du vecteur $J_+ |j, m\rangle$ est :

$$\|J_+ |j, m\rangle\|^2 = \langle j, m | J_- J_+ |j, m\rangle = \hbar^2 (j(j+1) - m(m+1)) \geq 0 \quad (8.36)$$

où nous avons utilisé (8.33). Cette relation conduit à l'inégalité sur m :

$$-(j+1) \leq m \leq j \quad (8.37)$$

D'autre part :

$$\|J_- |j, m\rangle\|^2 = \langle j, m | J_+ J_- |j, m\rangle = \hbar^2 (j(j+1) - m(m-1)) \geq 0 \quad (8.38)$$

¹¹ Soit S un opérateur, $[S, \vec{J}] = 0$ assure que $[S, R(\vec{\theta})] = 0 \forall \vec{\theta}$, où $R(\vec{\theta}) = \exp -\frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \vec{J}$.

¹² pour l'instant les deux relations qui suivent définissent le vecteur $|j, m\rangle$.

où nous avons cette fois utilisé (8.32). Nous obtenons l'inégalité

$$-j \leq m \leq j + 1 \quad (8.39)$$

Les inégalités (8.37,8.39) ne sont compatibles que si

$$\boxed{|m| \leq j} \quad (8.40)$$

Interprétation : la moyenne d'une des composantes ne peut excéder le module (pour être plus précis : la moyenne du module, $\hbar\sqrt{j(j+1)}$), est toujours *strictement* supérieure à la plus grande des valeurs propres de J_z , $\hbar j$:

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad \langle |\vec{J}| \rangle_\psi \underset{\text{mais pas } \geq}{>} |\langle J_z \rangle_\psi| \quad (8.41)$$

Le fait que l'inégalité soit stricte signale que les fluctuations quantiques des composantes J_x et J_y ne peuvent pas être annulées au profit de la composante J_z .

• Nous montrons que l'action des opérateurs J_+ et J_- génère de nouveaux états propres, de même j (car $[\vec{J}^2, J_\pm] = 0$) mais de m différents (car $[J_z, J_\pm] \neq 0$). En utilisant $[J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$, nous notons que :

$$J_z J_\pm |j, m\rangle = \hbar(m \pm 1) J_\pm |j, m\rangle \quad (8.42)$$

ce qui prouve que $J_\pm |j, m\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle$. Nous pouvons préciser quel est le facteur : la norme de $J_\pm |j, m\rangle$ est donnée par (8.38,8.36) ce qui conduit à

$$\boxed{J_\pm |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle} \quad (8.43)$$

(ce qui définit la phase relative des deux vecteurs).

• *Quantification.* – Nous utilisons encore une fois (8.32) ou plutôt (8.38) pour $m = -j$:

$$J_- |j, -j\rangle = 0 \quad (8.44)$$

et (8.33,8.36) pour $m = j$:

$$J_+ |j, j\rangle = 0 \quad (8.45)$$

La première de ces relations définit $|j, -j\rangle$. Puis nous générons les nouveaux vecteurs propres $|j, m\rangle$ en appliquant successivement $J_+ : (J_+)^n |j, -j\rangle \propto |j, -j + n\rangle$. Nous voyons que la seule façon de ne pas violer (8.40) est que $2j$ soit un entier, ainsi la série des nouveaux vecteurs $|j, -j + n\rangle$ s'arrête après $n = 2j$ applications de $J_+ : (J_+)^{2j+1} |j, -j\rangle \propto J_+ |j, j\rangle = 0$. Nous concluons que le nombre j est quantifié

$$\boxed{2j \in \mathbb{N}} \quad (8.46)$$

Nous voyons donc que m est entier (si j est entier), ou demi-entier (si j est demi-entier).

• *Sous espaces $\mathcal{E}(j)$ stables sous les rotations.* – Nous avons vu que l'opérateur J_z est diagonal dans la base des $|j, m\rangle$. D'autre part les éléments de matrice de J_x et J_y peuvent être obtenus à l'aide de (8.43). Nous insistons sur le fait que dans la base des $|j, m\rangle$, les trois opérateurs ont une structure *diagonale par blocs* $\langle j, m | J_i | j', m' \rangle \propto \delta_{j,j'}$. Nous pouvons également trouver des règles de sélection sur le nombre quantique m en notant \tilde{J}_μ les trois composantes du moment cinétique avec $\mu = 0, \pm 1$ (par convention $\tilde{J}_0 \equiv J_z$ et $\tilde{J}_{\pm 1} \equiv J_\pm$)

$$\langle j, m | \tilde{J}_\mu | j', m' \rangle \propto \delta_{j,j'} \delta_{m,m'+\mu} \quad (8.47)$$

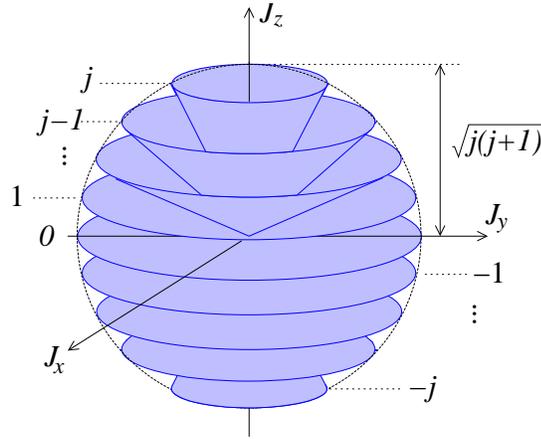


FIGURE 8.5 – Représentation des états $|j, m\rangle$ dans l'espace (J_x, J_y, J_z) . Dans l'état $|j, m\rangle$, la composante J_z est fixée à $m \in \{j, j-1, \dots, -j\}$ alors que les autres composantes fluctuent : le vecteur \vec{J} est donc délocalisé sur un cercle (on a représenté les cônes engendrés par la rotation du vecteur). Ces fluctuations sont minimales dans l'état $|j, \pm j\rangle$, mais ne s'annulant pas elles sont responsables de ce que le module $\|\vec{J}\|$, égal à $\sqrt{j(j+1)}$, reste toujours strictement supérieur à $|m|$.

Nous notons $\mathcal{E}(j)$ le sous espace propre de \vec{J}^2 associé à la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ (on a $\dim \mathcal{E}(j) = 2j+1$). Désignons par $\vec{J}^{(j)}$ la restriction de l'opérateur de moment cinétique dans $\mathcal{E}(j)$. L'espace de Hilbert¹³ est la réunion de tous les espaces $\mathcal{E}(j)$, ce qui est noté $\mathcal{H} = \bigoplus_j \mathcal{E}(j)$.

À ce stade, nous devons anticiper sur les prochains chapitres (9 et 11), dans lesquels nous verrons qu'il existe deux types de quantons : les *bosons* dont l'espace de Hilbert se décompose comme une somme sur tous les j entiers, $\mathcal{H}_{\text{boson}} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{E}(n)$, et les *fermions* dont l'espace de Hilbert fait intervenir tous les j demi-entiers, $\mathcal{H}_{\text{fermion}} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{E}(n+1/2)$.

Dans la base des $\{|j, m\rangle\}$, ordonnés par ordre croissant de j , l'opérateur de moment cinétique possède la structure diagonale par blocs. Pour un boson :

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \vec{J}^{(1)} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \vec{J}^{(2)} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \updownarrow \dim \mathcal{E}(0) = 1 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(1) = 3 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(2) = 5 \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \end{array} \quad (8.48)$$

alors que pour un fermion :

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} \vec{J}^{(1/2)} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \vec{J}^{(3/2)} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \vec{J}^{(5/2)} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \updownarrow \dim \mathcal{E}(1/2) = 2 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(3/2) = 4 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(5/2) = 6 \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \end{array} \quad (8.49)$$

Les opérateurs de rotations

$$R(\vec{\theta}) = e^{-i\vec{\theta} \cdot \vec{J} / \hbar} \quad (8.50)$$

ont la même structure diagonale par blocs, c'est-à-dire que les sous espaces $\mathcal{E}(j)$ restent stables sous les rotations : les composantes du vecteur d'état $|\psi\rangle$ associées à différents j ne sont pas mélangées.

¹³Il s'agit de l'espace de Hilbert décrivant une particule sur une sphère. Cf. remarque "ECOC" ci-dessous.

Comme $\mathcal{E}(j)$ ne contient pas de sous espace stable autre que lui-même, dans le langage de la théorie des groupes, on dit que $\mathcal{E}(j)$ engendre une représentation *irréductible* du groupe des rotations.

Rq : Comment analyser ces résultats dans le cadre de la discussion plus générale de la section B? Comme toute quantité physique, les vecteurs d'état de l'espace de Hilbert \mathcal{H} (ou leurs représentations sous forme de fonctions d'onde) engendrent une représentation du groupe des rotations. Cette représentation est réductible. En construisant les états propres de \vec{J}^2 , J_z nous avons identifié toutes les représentations irréductibles du groupe des rotations [*i.e.* les plus petits sous espaces de \mathcal{H} stables sous les rotations : les sous espaces $\mathcal{E}(j)$].

▣ **Exercice 8.8** : Sous espace de $j = 1$.– On considère le sous espace $\mathcal{E}(1)$ de dimension 3 dont une base est $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$. Montrer que dans cette base l'opérateur de moment cinétique est représenté par les matrices :

$$J_x^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad J_z^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.51)$$

Vérifier que $(\vec{J}^{(1)})^2 = 2\hbar^2$.

Un petit commentaire sur l'exercice : nous venons de retrouver les matrices calculées dans la section B à partir de considérations sur l'action des rotations sur un vecteur. Nous en concluons qu'un vecteur de \mathbb{R}^3 est un objet de spin $j = 1$. Pour bien nous en convaincre, nous suivons la démarche inverse de celle de la section B : considérons les trois vecteurs d'état

$$|1, x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \quad (8.52)$$

$$|1, y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \quad (8.53)$$

$$|1, z\rangle = |1, 0\rangle \quad (8.54)$$

▣ **Exercice 8.9 (**)** : Vérifier que, dans la base $\{|1, x\rangle, |1, y\rangle, |1, z\rangle\}$, les composantes de l'opérateur de moment cinétique sont données par les matrices (8.18), au facteur \hbar près.

▣ **Exercice 8.10 (**)** : Calculer la matrice représentant l'opérateur $e^{-i\theta J_z/\hbar}$ dans cette base.

Autrement dit : les trois vecteurs $|1, x\rangle$, $|1, y\rangle$ et $|1, z\rangle$ se mélangent lors d'une rotation exactement comme les trois composantes cartésiennes d'un vecteur de \mathbb{R}^3 . Cette remarque apparaîtra évidente une fois fait l'exercice 8.16 page 125.

Rq : ECOG.– à moins de faire de la mécanique quantique sur une sphère¹⁴, ou de n'étudier que les degrés de liberté de spin, \vec{J}^2 et J_z ne forment pas un ECOG. Par exemple, si on étudie le mouvement d'un quanton dans l'espace \mathbb{R}^3 , il faut également décrire le degré de liberté radial à l'aide d'un troisième nombre quantique. En général, une base de l'espace de Hilbert sera $\{|\tau, j, m\rangle\}$ où τ est un nombre quantique associé à un scalaire, ou un ensemble de nombres quantiques, discret(s) ou continu(s) suivant le problème. Le nombre quantique supplémentaire peut être l'énergie, par exemple. L'orthonormalisation s'écrit dans ce cas : $\langle \tau, j, m | \tau', j', m' \rangle = \delta_{\tau, \tau'} \delta_{j, j'} \delta_{m, m'}$ [si τ est un paramètre continu on procède à la substitution $\delta_{\tau, \tau'} \rightarrow \delta(\tau - \tau')$]. Dans ce cas nous noterons $\mathcal{E}(\tau, j)$ les sous espaces propres de dimension $2j + 1$ de \vec{J}^2 .

Résumé des propriétés importantes :

$$[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k \quad (8.55)$$

¹⁴C'est le cas si on étudie le mouvement de rotation d'une molécule rigide.

Les états propres de \vec{J}^2 et J_z sont $\{|j, m\rangle\}$ avec

$$\vec{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle \quad \text{avec } j = 0, 1, 2, \dots \text{ ou } j = 1/2, 3/2, \dots \quad (8.56)$$

$$J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle \quad \text{avec } m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad (8.57)$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (8.58)$$

Gardons en tête que la diagonalisation de \vec{J}^2 conduit soit à des valeurs de j entières soit à des valeurs demi-entières, mais jamais les deux en même temps.

▮ **Exercice 8.11 (*) : Fluctuations des composantes du moment cinétique.** – Calculer $\langle j, m | J_x^2 | j, m \rangle$ et montrer que

$$(\Delta J_x)_{|j, m\rangle} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{j(j+1) - m^2}. \quad (8.59)$$

En déduire $\Delta J_x \Delta J_y$. Analyser ce résultat à l'aide de la relation de commutation (8.55). Retourner sur la figure 8.5 à la lumière de ce petit calcul.

8.1.4 Moment orbital et harmoniques sphériques

Revenons au moment orbital. Nous notons $|\ell, m\rangle$ les états propres de $\vec{\ell}^2$ et ℓ_z et cherchons les fonctions d'onde correspondantes. Comme nous l'avons remarqué, $\{\vec{\ell}^2, \ell_z\}$ n'est pas un ECOE dans l'espace de Hilbert des états $|\vec{r}\rangle$. L'opérateur de moment orbital (le générateur infinitésimal des rotations) n'agit que sur la partie angulaire des fonctions d'onde; les états $|\ell, m\rangle$ ne caractérisent que la partie angulaire de l'état quantique. Les fonctions d'onde correspondantes sont notées¹⁵

$$Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle \quad (8.60)$$

et sont appelées les *harmoniques sphériques*.

▮ **Exercice 8.12 (**)** : (fastidieux) On note simplement $\vec{\ell} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$ la représentation de l'opérateur dans agissant dans l'espace des fonctions. Montrer que les opérateurs différentiels en coordonnées sphériques s'expriment comme :

$$\ell_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8.61)$$

$$\ell_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (8.62)$$

$$\vec{\ell}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (8.63)$$

On reconnaît la partie angulaire du Laplacien en coordonnées sphériques. Nous pouvons écrire le Laplacien comme :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\vec{\ell}^2}{\hbar^2 r^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\vec{\ell}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (8.64)$$

Il n'est pas surprenant de trouver que $\vec{\ell}^2$ est un “morceau” du Laplacien. Rappelons-nous en effet que ce dernier est proportionnel à la représentation spatiale de l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$. Le dernier terme du Laplacien s'interprète donc comme un terme d'énergie cinétique de rotation.

¹⁵ $|\theta, \varphi\rangle$ désigne l'état angulaire du quanton localisé dans la direction (θ, φ) . L'orthonormalisation de ces états s'écrit : $\langle \theta, \varphi | \theta', \varphi' \rangle = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi')$.

États propres de ℓ_z . – Les états propres de ℓ_z sont des fonctions : $\Phi_m(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} f(\theta) e^{im\varphi}$. Ces fonctions ne sont univaluées, *i.e.* $\Phi_m(\theta, \varphi + 2\pi) = \Phi_m(\theta, \varphi)$, que si $m \in \mathbb{Z}$. Nous concluons que pour le moment orbital, le nombre quantique ℓ est forcément entier :

$$\boxed{\ell \in \mathbb{N}} \quad (8.65)$$

Orthonormalisation et relation de fermeture. – L'orthonormalisation des états s'exprime comme :

$$\int d\Omega Y_\ell^m(\theta, \varphi) Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \varphi)^* = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'} \quad (8.66)$$

où $d\Omega \stackrel{\text{def}}{=} d \cos \theta d\varphi = d\theta \sin \theta d\varphi$. La relation de fermeture s'écrit :

$$\langle \theta, \varphi | \theta', \varphi' \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_\ell^m(\theta, \varphi) Y_\ell^m(\theta', \varphi')^* = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (8.67)$$

où $|\theta, \varphi\rangle$ est un état localisé sur la sphère.

▣ **Exercice 8.13** (*): Montrer que $\delta(\cos \theta - \cos \theta') = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta')$.

Calcul des harmoniques sphériques.

(i) Nous commençons par chercher $Y_\ell^{-\ell}$. Nous savons que $Y_\ell^{-\ell}(\theta, \varphi) = f(\theta) e^{-i\ell\varphi}$. En écrivant $\ell_- Y_\ell^{-\ell}(\theta, \varphi) = 0$ nous voyons que $(-\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\ell}{\tan \theta})f(\theta) = 0$ d'où nous déduisons aisément que $Y_\ell^{-\ell}(\theta, \varphi) \propto (\sin \theta)^\ell e^{-i\ell\varphi}$. Enfin nous normalisons la fonction¹⁶ :

$$Y_\ell^{-\ell}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}} (\sin \theta)^\ell e^{-i\ell\varphi} \quad (8.68)$$

(ii) Nous construisons les Y_ℓ^m avec $m > -\ell$ par applications successives de ℓ_+ en utilisant (8.58). Par exemple : $Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} \ell_+ Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} (\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\tan \theta}) \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$. Une nouvelle application de ℓ_+ nous donne Y_1^1 .

▣ **Exercice 8.14** (**): Calculer les harmoniques sphériques pour $\ell = 2$.

Donnons les expressions des premières harmoniques sphériques :

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (8.69)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad \text{et} \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (8.70)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\ \text{et} \quad Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (8.71)$$

On peut donner l'expression générale des harmoniques sphériques qui s'expriment à l'aide des polynômes de Legendre généralisés $P_\ell^m(x) \stackrel{\text{def}}{=} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x)$ (où les polynômes de Legendre $P_\ell(x)$ sont donnés en annexe A) [28] :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (8.72)$$

¹⁶Pour calculer la constante de normalisation, on peut faire apparaître la fonction β d'Euler (*cf.* annexe A).

Deux propriétés :

- Conjugaison complexe : $[Y_\ell^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_\ell^{-m}(\theta, \varphi)$.
- Action de la parité : $Y_\ell^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_\ell^m(\theta, \varphi)$. Les harmoniques sphériques sont donc états propres de l'opérateur de parité¹⁷. Le(a) lecteur(rice) faisant l'exercice 8.15 ci-dessous, comprendra mieux cette propriété.

Action des rotations sur les fonctions scalaires.–

Nous pouvons reprendre la remarque faite ci-dessus. Si nous considérons une fonction quelconque, celle-ci peut donc se décomposer comme^{18,19} :

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell,m} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (8.73)$$

nous avons noté que les trois composantes de $\vec{\ell}$ n'ont pas de composantes entre vecteurs $|\ell, m\rangle$ de ℓ différents. Autrement dit, l'opérateur de rotation a une structure diagonale par blocs :

$$\langle \ell, m | e^{-i\vec{\theta} \cdot \vec{\ell} / \hbar} | \ell', m' \rangle \propto \delta_{\ell, \ell'} \quad (8.74)$$

ce qui indique que les composantes $f_{\ell,m}$ pour différents ℓ ne sont pas mélangées lors d'une rotation.

▣ **Exercice 8.15** : Exprimer les harmoniques sphériques Y_1^m et Y_2^m en fonction des coordonnées cartésiennes (prise sur la sphère) $x = \cos \varphi \sin \theta$, $y = \sin \varphi \sin \theta$ et $z = \cos \theta$.

▣ **Exercice 8.16** (*) : Exprimer les fonctions d'onde associées aux états (8.52, 8.53, 8.54).

▣ **Exercice 8.17** (*) : Décomposer la fonction $f(\vec{r}) = a + b(x + y + z) + c(xy + xz + z^2)$ sur les harmoniques sphériques.

8.1.5 Opérateurs scalaires, vectoriels

Nous pouvons maintenant donner la définition des opérateurs scalaires, vectoriels, etc. Nous notons $\hat{R}(\vec{\theta})$ l'opérateur unitaire représentant l'action de la rotation sur les vecteurs de l'espace de Hilbert \mathcal{H} (dans cette section, nous spécifions la nature opératorielle à l'aide du chapeau). Lors d'une rotation, un vecteur d'état est transformé selon $|\psi'\rangle = \hat{R}(\vec{\theta})|\psi\rangle$ et un opérateur \hat{A} est transformé en un opérateur \hat{A}' selon :

$$\hat{A}' = \hat{R}(\vec{\theta}) \hat{A} \hat{R}(\vec{\theta})^\dagger \quad (8.75)$$

• **Opérateur scalaire.**– Par définition un opérateur \hat{S} est scalaire s'il est invariant sous les rotations : $\hat{S}' = \hat{S}$. Autrement dit l'opérateur doit commuter avec les générateurs du groupe :

$$[\hat{J}_i, \hat{S}] = 0 \quad (8.76)$$

▣ **Exercice 8.18** : Calculer les 3 commutateurs $[\hat{\ell}_i, \hat{r}^2]$.

¹⁷Le moment cinétique et la parité peuvent être diagonalisés simultanément car $\vec{\ell}$ est un opérateur pair.

¹⁸Notons que cette décomposition n'est peut-être pas totalement étrangère au lecteur : c'est l'esprit des développements multipolaires en électrostatique. Si on considère une distribution de charges arbitraire on peut toujours écrire le champ électrique comme : le champ coulombien associé à la charge totale, plus les contributions d'un dipôle, d'un quadrupole, etc.

¹⁹La décomposition d'une fonction dépendant également de la coordonnée radiale s'écrit : $f(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} f_\ell(r) \sum_{m=-\ell}^{+\ell} C_{\ell,m} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ où $f_\ell(r)$ sont des fonctions radiales et $C_{\ell,m}$ des coefficients.

• **Opérateur vectoriel.**— Considérons un opérateur vectoriel \hat{V} . Lors de la rotation infinitésimale, le système est déplacé de \vec{r} en \vec{r}' avec $\vec{r}' \simeq \vec{r} + \vec{\theta} \times \vec{r}$. L'opérateur vectoriel est transformé comme²⁰ :

$$\hat{V}' \simeq \hat{V} - \vec{\theta} \times \hat{V} \quad (8.77)$$

D'autre part l'opérateur est transformé à l'aide de l'opérateur unitaire :

$$\hat{V}' = \hat{R}(\vec{\theta}) \hat{V} \hat{R}(\vec{\theta})^\dagger = \hat{V} - \frac{i}{\hbar} [\vec{\theta} \cdot \hat{J}, \hat{V}] + \dots \quad (8.78)$$

En identifiant les deux relations nous obtenons :

$$[\hat{J}_i, \hat{V}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{V}_k \quad (8.79)$$

C'est cette relation qui spécifie quelle est l'action de la rotation infinitésimale sur l'opérateur vectoriel. On peut donc considérer (8.79) comme l'équation définissant la nature vectorielle de l'opérateur.

▣ **Exercice 8.19** : Calculer les commutateurs $[\hat{\ell}_z, \hat{x}]$, $[\hat{\ell}_z, \hat{y}]$ et $[\hat{\ell}_z, \hat{z}]$.

Remarque : Règles de sélection.— L'intérêt des relations (8.76) et (8.79) est de fournir des règles de sélection pour les éléments de matrice des opérateurs.

Par exemple on peut montrer que dans un sous espace $\mathcal{E}(\tau, j)$, un opérateur scalaire est proportionnel à l'identité : $\langle \tau, j, m | \hat{S} | \tau, j', m' \rangle = S(\tau, j) \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$, où $S(\tau, j)$ est une constante dépendant du sous espace²¹ $\mathcal{E}(\tau, j)$.

La relation (8.79) montre quant à elle qu'un opérateur vectoriel se comporte de façon très similaire à l'opérateur de moment cinétique lui-même. Plus précisément on peut montrer que dans $\mathcal{E}(\tau, j)$, les deux opérateurs sont proportionnels (théorème de projection).

Ces deux remarques sont des conséquences d'un théorème général appelé théorème de Wigner-Eckart²². Ce dernier est un outil extrêmement puissant fournissant des règles de sélection sur les éléments de matrice des opérateurs en fonction de leur nature (scalaire, spinorielle, vectorielle, tensorielle).

• **Tenseurs de rang 2.**— Un tenseur T_{ij} de rang 2 est un objet à 9 composantes se comportant comme un produit (tensoriel) de deux vecteurs sous les rotations. Considérons deux vecteurs \vec{V} et \vec{W} . Les composantes du tenseur T_{ij} sont affectées par les rotations de la même manière que l'ensemble des composantes $V_i W_j$ du produit tensoriel $\vec{V} \otimes \vec{W}$, c'est-à-dire : $T'_{ij} = \mathcal{R}_{ik}(\vec{\theta}) \mathcal{R}_{jl}(\vec{\theta}) T_{kl}$.

▣ **Exercice 8.20 (**)** : Montrer qu'il est toujours possible de décomposer un tenseur T_{ij} comme

$$T_{ij} = \frac{C}{3} \delta_{ij} + A_{ij} + S_{ij} \quad (8.80)$$

où A_{ij} est un tenseur antisymétrique et S_{ij} un tenseur symétrique de trace nulle. Quelles sont les nombres de composantes indépendantes de chacune des composantes ? Montrer que cette décomposition est stable sous les rotations, i.e. que les composantes des trois parties ne sont pas mélangées par une rotation.

²⁰L'exemple des translations nous avait déjà montré que la transformation des coordonnées $\vec{r}' \simeq \vec{r} + \vec{\theta} \times \vec{r}$, éq. (8.16), fait intervenir le signe opposé de celui de la transformation de l'opérateur $\hat{r}' \simeq \hat{r} - \vec{\theta} \times \hat{r}$, éq. (8.77). On peut facilement le vérifier dans le cas du moment orbital discuté dans la section A.

²¹Plus généralement : $\langle \tau, j, m | \hat{S} | \tau', j', m' \rangle = \langle \tau, j, m | \hat{S} | \tau', j, m \rangle \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$.

²²Le théorème de Wigner-Eckart est exposé par exemple dans le §107 de [28]. Le lecteur sera en mesure de le décrypter après l'étude du chapitre 9 du présent cours.

8.2 Le spin

Pour l’instant nous n’avons rencontré que des quantités physiques engendrant les représentations du groupe des rotations de dimensions impaires (pour j entier) : les moments cinétiques considérés ci-dessus étaient des moments cinétiques *orbitaux* pour lesquels nous avons montré que j est quantifié par valeurs *entières*. À ce stade, nous pouvons nous demander à quoi correspondent les sous espaces $\mathcal{E}(j)$ pour j demi-entier ? Existe-t-il des réalisations physiques de moments cinétiques engendrant les représentations irréductibles du groupe des rotations de dimensions *paires*, ou ces représentations ne sont-elles que des curiosités mathématiques ?

Une fois n’est pas coutume, nous allons prendre un point de vue expérimental et montrer que certaines expériences mettent en évidence des contributions demi-entières au moment cinétique. Dans une expérience, le moment cinétique d’une particule chargée, ou plutôt son moment magnétique, se couple à un champ magnétique. Ce dernier joue donc le rôle de sonde du moment cinétique. L’effet de ce couplage sur le spectre des énergies porte le nom d’effet Zeeman, que nous discutons dans le paragraphe suivant.

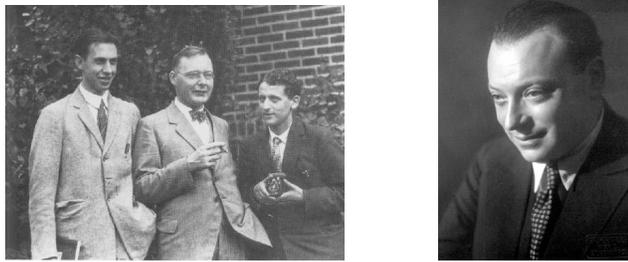


FIGURE 8.6 – Gauche : *Uhlenbeck, Kramers & Goudsmit*. Droite : *Wolfgang Pauli*.

8.2.1 Effet Zeeman

Au début du XX^{ème} siècle, certaines observations mirent en évidence l’existence d’une autre contribution au moment cinétique que le moment orbital. Pour révéler expérimentalement un moment cinétique il est commode d’appliquer un champ magnétique sur le système. Afin de comprendre cela, considérons l’hamiltonien d’une particule non relativiste de masse m et de charge électrique q soumise à un champ magnétique $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$ ²³ :

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}))^2}{2m} + V(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{q}{2m}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{q^2}{2m}\vec{A}^2 \quad (8.81)$$

Si on considère un champ magnétique uniforme, dans une jauge symétrique, le potentiel vecteur s’exprime comme $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$. Pour un champ magnétique très faible, nous admettons qu’il est licite de négliger le terme diamagnétique $\frac{q^2 B^2}{8m}\vec{r}^2$ dans l’hamiltonien. En développant ce dernier nous obtenons :

$$H \simeq \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{q}{2m}\vec{B} \cdot \vec{\ell} \quad (8.82)$$

²³ Il est intéressant de noter que l’équation du mouvement de la mécanique quantique (l’équation de Schrödinger) fait intervenir les potentiels vecteur et scalaire et non les champs électrique et magnétique comme les équations du mouvement classique. Cette remarque est à l’origine d’un effet d’origine purement quantique : *l’effet Aharonov-Bohm*. On peut imaginer une situation où les champs électrique et magnétique sont nuls dans les régions où la particule se meut, mais où le potentiel vecteur n’est pas nul. C’est par exemple le cas si on considère un solénoïde impénétrable : le champ magnétique est homogène à l’intérieur du solénoïde mais nul à l’extérieur ; le potentiel vecteur n’est pas nul à l’extérieur puisque sa circulation le long d’une courbe fermée s’enroulant une fois autour du solénoïde est égale au flux magnétique. En mécanique classique, la particule se déplace dans des régions où $\vec{B} = 0$; son mouvement ne subit aucune influence du flux magnétique. En revanche la mécanique quantique prédit une sensibilité de la fonction d’onde au flux magnétique, ce qu’on observe expérimentalement.

L'observable couplée au champ magnétique est le moment magnétique orbital de la particule (l'aimantation), qui est proportionnel au moment orbital, comme nous venons de le démontrer :

$$\vec{M}_{\text{orb}} = \frac{q}{2m} \vec{\ell} \quad (8.83)$$

Ce moment magnétique trouve son origine dans le mouvement de rotation de la charge électrique, dû à la force de Lorentz.

Spectre Zeeman des atomes. – Considérons maintenant un atome dont l'hamiltonien en champ magnétique nul est noté H_0 . Nous notons \vec{L} le moment cinétique orbital total de l'atome²⁴.

En l'absence de champ magnétique, l'invariance par rotation se traduit par $[\vec{L}, H_0] = 0$. Les états quantiques de l'atome peuvent donc être classés à l'aide des nombres quantiques L et M (valeurs propres de \vec{L}^2 et L_z), et d'autres nombres quantiques que nous regroupons dans la notation τ . L'invariance par rotation nous assure que les énergies sont indépendantes de M et sont dégénérées au moins $2L + 1$ fois. Nous les notons $E_{\tau,L}$. Si on applique un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{u}_z$ suffisamment faible pour pouvoir négliger le terme diamagnétique, les états propres de H_0 , \vec{L}^2 et L_z sont encore états propres de $H \simeq H_0 - \frac{q_e}{2m_e} B L_z$ et les nouvelles énergies dépendent maintenant de M :

$$E_{\tau,L,M}(B) \simeq E_{\tau,L} - \mu_B B M \quad (\text{faux en général}) \quad (8.84)$$

où

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e \hbar}{2m_e} \quad (8.85)$$

est le magnéton de Bohr (q_e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron).

Ce résultat a une conséquence remarquable : il permet de révéler expérimentalement la dégénérescence $2L + 1$ du niveau $E_{\tau,L}$. En appliquant un faible champ magnétique on observe un clivage des raies spectrales en multiplets. Si nous étudions la position des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique, nous obtenons un *spectre Zeeman* (figure 8.7).

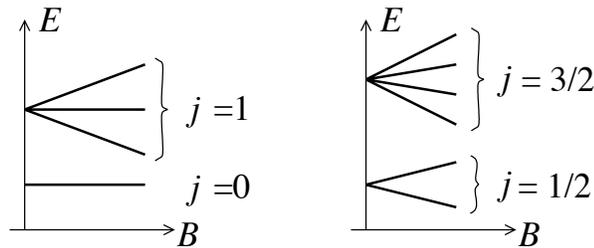


FIGURE 8.7 – à gauche : Un exemple de spectre Zeeman pour deux niveaux de moments $j = 0$ et $j = 1$. à droite : Spectre Zeeman pour deux niveaux de moments $j = 1/2$ et $j = 3/2$.

Les deux problèmes de l'équation (8.84). – Lorsque l'expression (8.84) est confrontée avec les résultats expérimentaux, deux difficultés apparaissent :

- D'une part la pente de $E_{\tau,L,M}(B)$ en fonction de B n'est pas celle prédite par l'expression (8.84). Un facteur supplémentaire, appelé *facteur de Landé* et noté g , doit être introduit. Ce coefficient adimensionné dépend du niveau $E_{\tau,L}$.

²⁴ L'énergie des électrons de l'atome est : $H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ où \vec{r}_i et \vec{p}_i sont respectivement la position et l'impulsion de l'électron i et r_{ij} la distance entre les deux électrons i et j . Le moment orbital total est $\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$.

☞ **Exercice 8.21 (**)** : vérifier que $[H_0, \vec{L}] = 0$.

- Plus spectaculaire : alors que l’origine purement orbitale du moment cinétique montre que les dégénérescences $2L+1$ sont *impaires*, (car $L \in \mathbb{N}$), on voit apparaître des multiplets pairs pour certains atomes (figure 8.7, à droite) ! Plus précisément, pour les atomes possédant un nombre d’électrons Z pair, les niveaux apparaissent en multiplets *impairs* (donc le moment cinétique total j est entier), alors que si Z est impair, les niveaux ont des dégénérescences *paires* et j est demi-entier.

En résumé, les niveaux doivent être repérés en général par un j entier ou demi-entier suivant l’atome. La dépendance en champ magnétique des niveaux Zeeman prend la forme :

$$E_{\tau,j,m}(B) \simeq E_{\tau,j} - g_{\tau,j} \mu_B B m \quad (8.86)$$

où $g_{\tau,j}$ est le facteur de Landé du niveau (dont nous serons en mesure de prédire la valeur au chapitre 9). Ces observations ont conduit à l’idée que le moment cinétique de l’atome contient une autre contribution que celle des moments orbitaux des électrons. Cette contribution vient d’un *moment cinétique intrinsèque* des électrons, appelé *spin*²⁵. La présence du champ magnétique est responsable d’un terme de couplage du moment orbital au champ, $-\vec{B} \cdot \vec{M}_{\text{orb}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{L}$, mais aussi d’un terme de couplage de cet autre moment cinétique, noté \vec{S} :

$$H_{\text{magn}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{L} - \gamma \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (8.87)$$

où la constante de couplage γ dépendra de la particule (rappelons toutefois que nous avons oublié le terme diamagnétique $\propto \vec{B}^2$ d’origine orbitale).

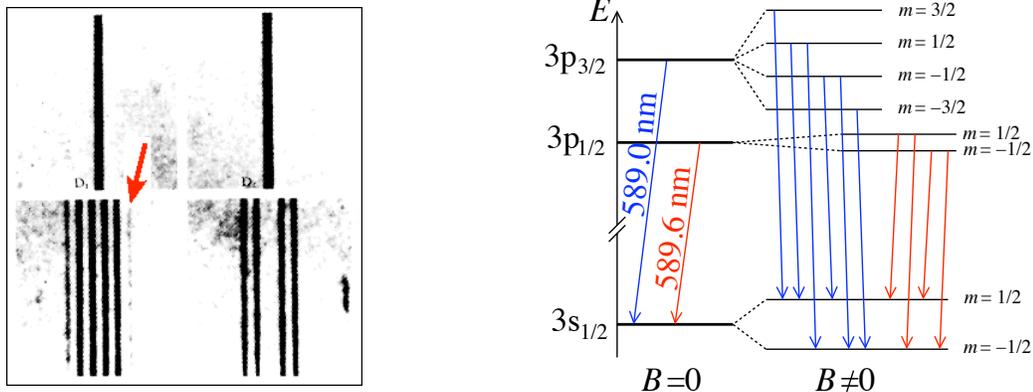


FIGURE 8.8 – Gauche : Figure de l’article de P. Zeeman de 1897 représentant une petite partie du spectre d’émission du sodium (en longueur d’onde). En haut : les deux raies du sodium à 589.0 nm et 589.6 nm (la longueur d’onde λ est en abscisse). La figure du bas montre le spectre d’émission obtenu lors de l’application d’un champ magnétique (notons l’existence d’une sixième raie peu visible sur la figure de gauche, repérée par la flèche rouge). Droite : Représentation schématique d’une partie du spectre du sodium et des transitions autorisées correspondant aux raies de la figure de gauche (transitions dipolaires électriques avec $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1$). Rq : La figure respecte les échelles pour les facteurs de Landé des trois niveaux, donnés dans l’exercice 8.22.

²⁵Pour sentir physiquement l’origine de cette grandeur, on peut faire l’analogie avec une toupie en mécanique classique. Le mouvement de celle-ci est décrit par les coordonnées \vec{r} , \vec{p} de son centre de masse, auxquelles on peut associer un moment orbital $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$. D’autre part son mouvement de rotation sur elle-même est décrit par un second moment cinétique, son “spin”. L’analogie a toutefois ses limites : on attribue à l’électron un spin $s = 1/2$, ce qui fabrique un objet de nature purement quantique (la limite classique correspond à $\hbar \rightarrow 0$ et $j \rightarrow \infty$).

Le spectre Zeeman du sodium.— Un exemple où apparaissent des multiplets pairs dans le spectre est le cas du sodium, un atome alcalin à $Z = 11$ électrons. En 1897, P. Zeeman étudia l'effet, sur le spectre d'émission²⁶ du sodium, de l'application d'un champ magnétique sur le gaz²⁷. L'état fondamental de l'atome de sodium est un niveau d'énergie noté $3s_{1/2}$ (de moment cinétique $j = 1/2$). Nous allons nous concentrer sur les transitions entre les deux niveaux excités $3p_{1/2}$ ($j = 1/2$) et $3p_{3/2}$ ($j = 3/2$), et le fondamental (il n'est pas crucial pour la présente discussion d'introduire les notations spectroscopiques; il nous suffit ici de savoir que l'indice correspond au moment cinétique total j du niveau. Les notations spectroscopiques seront discutées aux chapitres 12 et 13). Des transitions dans le domaine optique peuvent se produire entre les niveaux $3p$ et $3s$, associées aux deux longueurs d'onde $\lambda_1 = 589.0$ nm (raie D_1) et $\lambda_2 = 589.6$ nm (raie D_2). Ces raies sont visibles sur la partie en haut à gauche de la figure 8.8. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, nous pouvons voir sur la partie en bas à gauche de la figure 8.8 que les raies se divisent en un nombre **pair** de raies. Ces 10 raies correspondent aux transitions entre sous niveaux Zeeman $E_{3p_j,m}$ et $E_{3s_{1/2},m'}$, ce qui est représenté schématiquement sur la partie droite de la figure 8.8.

✎ **Exercice 8.22** (*): Donner les valeurs de $E_{3p_{1/2}} - E_{3s_{1/2}}$ et $E_{3p_{3/2}} - E_{3p_{1/2}}$ en eV. Les deux raies observées dans le spectre correspondent à des transitions dipolaires électriques, associées aux règles de sélection $\Delta\ell = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1$. Exprimer les pulsations associées aux transitions $(3p_j, m) \rightarrow (3s_{1/2}, m')$ en fonction de m, m' , et des facteurs de Landé. Sachant que les facteurs de Landé des trois niveaux sont respectivement : $g_{3s,1/2} = 2$, $g_{3p,1/2} = 2/3$ et $g_{3p,3/2} = 4/3$ (ce qui est représenté sur la figure)²⁸, retrouver l'allure du spectre d'émission expérimental et identifier les différentes raies de la figure de l'article de P. Zeeman avec les transitions $(3p_j, m) \rightarrow (3s_{1/2}, m')$.

✎ **Exercice 8.23** (**): Quel champ magnétique est-il nécessaire d'appliquer pour décaler la raie correspondant à la transition $(3p_{1/2}, -1/2) \rightarrow (3s_{1/2}, +1/2)$ de $\delta\lambda = 0.1$ nm.

8.2.2 Spin 1/2

Nous désignons par \vec{S} le spin (moment cinétique intrinsèque) d'une particule. De même que la masse et la charge électrique font partie de la "carte d'identité" d'une particule, **la valeur propre $s(s+1)\hbar^2$ de \vec{S}^2 est une caractéristique intrinsèque**. Contrairement au moment orbital ℓ , le spin s ne peut pas être modifié (ou alors c'est la particule qui est transformée en une autre particule). Par exemple, l'électron, le proton et le neutron sont des particules de spin $s = 1/2$ alors que le photon est une particule de spin $s = 1$ ²⁹. Le spin est un degré de liberté interne. L'état de spin est un vecteur d'un espace de Hilbert

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} \equiv \mathcal{E}(s) \quad (8.88)$$

de dimension $2s + 1$ dont une base est $\{|s, -s\rangle, \dots, |s, +s\rangle\}$.

On comprend bien que le cas du spin $s = 1/2$ joue un rôle particulièrement important, aussi nous étudions cette situation en détail. Dans ce cas l'espace de Hilbert des états de spin est de dimension 2. Une base est $\{|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle\}$. Comme $s = 1/2$ est une propriété

²⁶Si un atome se trouve initialement dans un état excité E_n , il peut retomber dans un état de plus basse énergie $E_{n'}$ par émission d'un photon de pulsation $\omega_{n \rightarrow n'} = (E_n - E_{n'})/\hbar$. Le spectre d'émission est l'ensemble des pulsations $\omega_{n \rightarrow n'}$ (ou des longueurs d'onde correspondantes).

²⁷P. Zeeman, *The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance*, Nature **55**, p. 347 (1897).

²⁸Le théorème de projection permet de montrer que le facteur de Landé atomique du niveau est $g_{S,L,j} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2j(j+1)}$ (annexe F)

²⁹Le spin $s = 1$ du photon est lié à la nature vectorielle du potentiel vecteur (nous avons vu plus haut que les vecteurs sont caractérisés par un moment cinétique $j = 1$).

intrinsèque, nous omettrons de préciser s dans les deux vecteurs et les noterons plus simplement $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Construisons les opérateurs de moment cinétique. En utilisant les équations (8.34,8.43) nous exprimons les opérateurs dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$:

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.89)$$

▣ **Exercice 8.24** : Donner l'expression de S_x et S_y et vérifier que $\vec{S}^2 = 3\hbar^2/4$. Vérifier que les composantes obéissent aux relations de commutation $[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k$.

Il est commode d'écrire l'opérateur de spin comme $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ où les trois matrices

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.90)$$

sont appelées les *matrices de Pauli*. Retenons les propriétés suivantes : elles sont de carré égal à l'identité, $\sigma_i^2 = 1$, et anticommulent entre elles $\sigma_i\sigma_j = -\sigma_j\sigma_i$ pour $i \neq j$.

▣ **Exercice 8.25** : Vérifier que le produit de deux matrices de Pauli est : $\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k$. Dédurre que

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) \quad (8.91)$$

où \vec{A} et \vec{B} sont deux vecteurs (si ce sont des opérateurs, ils sont proportionnels à l'opérateur identité de $\mathcal{H}_{\text{spin}}$).

▣ **Exercice 8.26** : Soit \vec{u} un vecteur unitaire. On note $\sigma_u \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}$. Montrer que $(\sigma_u)^2 = 1$. Exprimer la matrice σ_u en fonction des deux angles θ, φ permettant de repérer la direction de \vec{u} en coordonnées sphériques. Préciser les vecteurs propres de σ_u , notés $|\vec{u}, \pm\rangle$, en fonction des vecteurs propres de σ_z , notés $|\vec{u}_z, \pm\rangle \equiv |\pm\rangle$. Calculer les valeurs moyennes des trois composantes du spin dans l'état $|\vec{u}, +\rangle$. Dans quelle direction pointe le vecteur $\langle \vec{S} \rangle_{|\vec{u}, +\rangle}$?

▣ **Exercice 8.27** (*) : Soit \vec{v} un vecteur unitaire. Nous notons la composante du spin sur ce vecteur $S_v \stackrel{\text{def}}{=} \vec{S} \cdot \vec{v}$. Montrer que $\langle S_v \rangle_{|\vec{u}, +\rangle} = \frac{\hbar}{2}\vec{u} \cdot \vec{v}$. En déduire que, dans l'état $|\vec{u}, +\rangle$, les fluctuations de la composante $\Delta S_v_{|\vec{u}, +\rangle}$ sont maximales lorsque les deux vecteurs sont orthogonaux.

Spineur. – Un vecteur d'état général est de la forme : $|\psi\rangle = \psi_+|+\rangle + \psi_-|-\rangle$. Le doublet (ψ_+, ψ_-) formé par les composantes du vecteur d'état est appelé un *spineur*.

Rotation des spineurs. – Dans l'espace des états de spin, la matrice de rotation s'exprime comme

$$R(\vec{\theta}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\theta} \cdot \vec{S}} = e^{-\frac{i}{2}\vec{\theta} \cdot \vec{\sigma}} \quad (8.92)$$

Ces matrices 2×2 forment le groupe $SU(2)$ des matrices unitaires de déterminant 1. La nature vectorielle d'un vecteur est déterminée par le fait que les rotations agissent à l'aide des matrices du groupe $SO(3)$. De la même manière, c'est le fait que le doublet (ψ_+, ψ_-) est tourné à l'aide des matrices du groupe $SU(2)$ qui définit sa nature spinorielle.

Un spineur est un objet de nature purement quantique. Alors que les quantités physiques de la physique classique (scalaire, vecteur, tenseurs) sont associées aux $j \in \mathbb{N}$, c'est dans le cadre de la mécanique quantique que nous trouvons une utilité aux représentations de dimensions paires du groupe des rotations (j demi-entier) : pour faire tourner un spineur.

▣ **Exercice 8.28** (*) : Nous posons $\vec{\theta} = \theta\vec{u}$, où \vec{u} est unitaire, et introduisons la notation $\sigma_u \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}$. Montrer que

$$R(\vec{\theta}) = \cos(\theta/2) - i\sigma_u \sin(\theta/2) \quad (8.93)$$

✎ **Exercice 8.29** (**): Soit le vecteur unitaire $\vec{u} = -\sin \varphi \vec{u}_x + \cos \varphi \vec{u}_y$. Comparer le vecteur $R(\theta\vec{u})|+\rangle$ au vecteur $|+\rangle$ de l'exercice 8.26. Interpréter ce calcul.

Rq : Une rotation de 2π n'est pas l'identité dans $\mathcal{H}_{\text{spin}}$. – Nous constatons que l'action d'une rotation d'un angle 2π sur un état de spin n'est pas identique à l'identité. En effet, l'équation (8.93) montre que $R(2\pi\vec{u}) = -1$. Le spineur ne revient dans son état initial qu'après une rotation $R(4\pi\vec{u}) = 1$. Cf. [6, 31, 13] pour une discussion plus détaillée. D'un point de vue mathématique, ce point trouve son origine dans la relation entre le groupe $SU(2)$, représentation du groupe de rotation engendrée par les spineurs, et le groupe $SO(3)$, représentation engendrée par les vecteurs. Le premier est une représentation *projective* : à chaque rotation, correspondent deux éléments de $SU(2)$ différant par une phase. Ceci est lié à la topologie de l'espace dans lequel vit le vecteur $\vec{\theta}$ indexant les rotations, ce que nous avons déjà décrit ci-dessus : rappelons que $\vec{\theta}$ appartient à une sphère de rayon π et dont nous devons identifier deux points opposés à la surface (puisque $\mathcal{R}(+\pi\vec{u}) = \mathcal{R}(-\pi\vec{u})$).

✎ **Exercice 8.30** : Proposer un dispositif expérimental permettant de mettre en évidence que $R_{\text{spin}}(2\pi\vec{u}) = -1$.

L'expérience a été en effet réalisée³⁰. Elle est discutée en détail dans l'annexe page 138.

8.2.3 Le modèle non relativiste de l'électron : hamiltonien de Pauli

Nous avons discuté l'existence du degré de liberté de spin dans le paragraphe précédent. Pour spécifier l'état quantique d'un électron, il nous faut à la fois caractériser son état de spin et son état dans l'espace physique. L'espace de Hilbert de l'électron est donc le produit tensoriel de l'espace des états orbitaux et de l'espace des états de spin $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$ (plus haut nous avons adopté la notation $\mathcal{H}_{\vec{r}} \equiv \mathcal{H}_{\text{orb}}$). Une base de \mathcal{H} est par exemple $\{|\vec{r}\rangle \otimes |\sigma\rangle\}$, où $|\sigma = \pm\rangle$ décrit les deux états de spin. Soit $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, la fonction d'onde correspondante est donc une fonction d'onde à deux composantes (un spineur) : $\psi_{\sigma}(\vec{r}) = (\langle \vec{r}| \otimes \langle \sigma|) |\psi\rangle$.

Nous avons vu plus haut que l'hamiltonien contient un terme de couplage entre le moment magnétique orbital et le champ magnétique $H_{\text{orb}} = -\vec{\mathcal{M}}_{\text{orb}} \cdot \vec{B} = -\frac{q_e}{2m_e} \vec{\ell} \cdot \vec{B}$. Le moment cinétique intrinsèque de spin génère une autre contribution au moment magnétique :

$$\vec{\mathcal{M}}_{\text{spin}} = g_e \frac{q_e}{2m_e} \vec{S} \quad (8.94)$$

où $g_e \simeq 2$ pour l'électron³¹. Le moment cinétique total de la particule est la somme du moment orbital et du moment de spin : $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{S}$ (nous expliquerons au chapitre 9 comment additionner

³⁰S. A. Werner, R. Colella, A. W. Overhauser & C. F. Eagen, "Observation of the Phase Shift of a Neutron Due to Precession in a Magnetic Field", Phys. Rev. Lett. **35**(16), 1053 (1975).

³¹ On peut montrer que la valeur $g_e = 2$ est une conséquence du choix du couplage minimal (l'introduction du couplage avec le champ électromagnétique sous la forme $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}$) et de l'invariance sous le groupe de Galilée : J.-M. Lévy-Leblond, Commun. Math. Phys. **6**, 286 (1967). Elle apparaît également dans l'équation de Dirac décrivant un électron relativiste (invariante sous le groupe de Lorentz). Le cas $g_e = 2$ est associé à la conservation d'une quantité physique, $Q = \vec{S} \cdot (\vec{p} - q_e\vec{A})$, et à l'existence d'une symétrie appelée "supersymétrie" [23] (ici la supersymétrie n'a rien à voir avec une symétrie boson-fermion comme en physique des particules, mais fait référence à la structure particulière de l'hamiltonien (exercice 8.37) conduisant à une symétrie entre deux secteurs dans le spectre ; Q est appelée la charge supersymétrique).

Expérimentalement la valeur de g_e mesurée est $g_e \simeq 2.002$ (i.e. la supersymétrie est légèrement brisée). L'écart avec la valeur 2 est très bien prédit par la théorie de l'électrodynamique quantique développée dans les années 40 et provient du couplage entre l'électron et le champ électromagnétique quantifié. C'est même un des succès les plus remarquables de l'électrodynamique quantique comme on peut en juger en comparant la prédiction théorique et le résultat expérimental, écrit pour $g_e = 2(1 + a_e)$: $a_e^{\text{théo}} = 0.001\,159\,652\,200$ (40) et $a_e^{\text{exp}} = 0.001\,159\,652\,193$ (10) [6].

des moments cinétiques). De même, le moment magnétique total est donné par :

$$\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}}_{\text{orb}} + \vec{\mathcal{M}}_{\text{spin}} = \frac{q_e}{2m_e} \left(\vec{\ell} + g_e \vec{S} \right) \quad (8.95)$$

(moment orbital et moment cinétique pointent dans deux directions opposées si la charge est négative). L'interprétation de ces deux contributions est bien claire : le mouvement de rotation de charges électriques génère un moment magnétique (une aimantation). Reprenons l'analogie (un peu abusive dans le cas d'une particule ponctuelle!) entre la particule et une toupie. Le premier terme est dû au mouvement orbital (mouvement du centre de masse de la toupie). La seconde contribution provient du mouvement de rotation de la toupie sur elle-même.

Le champ magnétique se couple aux moments orbital et de spin, ce qui apporte une contribution à l'énergie : $H_{\text{magn}} = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$, en oubliant le terme diamagnétique. Finalement, si on reintroduit ce dernier, l'hamiltonien complet de l'électron non relativiste soumis à un potentiel scalaire $V(\vec{r})$ et à un champ magnétique $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$ est l'hamiltonien de Pauli :

$$\hat{H}_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{p} - q_e \vec{A}(\hat{r}) \right)^2 + V(\hat{r}) - g_e \frac{q_e}{2m_e} \vec{B}(\hat{r}) \cdot \hat{S} \quad (8.96)$$

Plus généralement cet hamiltonien décrit tout quanton non relativiste chargé ou non³². Insistons : les opérateurs \hat{r} et \hat{p} agissent dans \mathcal{H}_{orb} et \hat{S} dans $\mathcal{H}_{\text{spin}}$.

Facteur gyromagnétique.– Le facteur adimensionné g est appelé *facteur de Landé*. Le coefficient de proportionnalité entre le moment magnétique et le spin $\vec{\mathcal{M}}_{\text{spin}} = \gamma \vec{S}$ est appelé le *facteur gyromagnétique*.

- Pour l'électron : $\gamma_e \simeq -2.002 \frac{|q_e|}{2m_e}$.
- Pour le proton : $\gamma_p \simeq +5.59 \frac{|q_e|}{2m_p}$.
- Bien qu'électriquement neutre, le neutron possède également un moment³³ : $\gamma_n \simeq -3.82 \frac{|q_e|}{2m_n}$.

Rappelons-nous que les nucléons sont beaucoup plus lourds que l'électron : $m_n \simeq m_p \simeq 1800m_e$. Il s'ensuit que le couplage entre le champ magnétique et le spin de l'électron est beaucoup plus important qu'entre le champ magnétique et le spin des nucléons :

$$\gamma_e \simeq -650 \gamma_p \simeq 960 \gamma_n \quad (8.97)$$

En général, le moment magnétique d'un atome est donc largement dominé par le moment orbital et/ou les spins électroniques.

Dynamique d'une particule en champ magnétique.– La présence d'un champ magnétique se manifeste à deux endroits dans l'hamiltonien de Pauli (8.96) : d'une part à travers le potentiel vecteur $\vec{v} = \frac{1}{m_e} (\vec{p} - q_e \vec{A})$, ce qui décrit un couplage des degrés de liberté orbitaux (positions,...) au champ magnétique. Si le champ magnétique est homogène, ce terme est à l'origine du mouvement de rotation d'une particule chargée (orbite cyclotron). D'autre part le champ magnétique se couple au moment cinétique de spin, ce qui génère une dynamique de celui-ci (l'évolution de la partie spinorielle de l'état quantique).

³²Pour une particule non chargée électriquement mais portant un moment magnétique, l'hamiltonien de Pauli est donné par l'équation (8.98).

³³Cela reflète que le neutron est constitué de particules portant des charges électriques (un quark u et deux quarks d).

Plan de la fin du chapitre : Dynamique d'une particule neutre.— Afin de comprendre le rôle de ces deux termes, nous allons découpler les différents effets. Pour cela nous simplifions le problème en considérant le cas d'une particule *non chargée*, mais portant un spin (par exemple un atome). Nous analyserons ainsi exclusivement l'effet du terme $-\gamma\vec{B}\cdot\vec{S}$ sur la dynamique de la particule.

B homogène : problème séparable spin/orbite.— Dans un premier temps nous allons discuter le cas où le champ magnétique est homogène. Le degré de liberté de spin est découplé des degrés de liberté orbitaux et nous pouvons essentiellement oublier ces derniers (§ 8.2.4, “précession de Larmor”).

B inhomogène : couplage des degrés de liberté orbitaux et de spin.— Dans un deuxième temps nous analysons l'effet d'une dépendance du champ magnétique dans la position (champ inhomogène), i.e. l'effet d'un couplage entre degré de liberté de spin et degrés de liberté orbitaux. Autrement dit une situation où l'état de spin déterminera la “trajectoire” de la particule (§ 8.2.5, “Stern & Gerlach”).

8.2.4 Précession de Larmor

Nous abordons dans ce paragraphe la question de la dynamique du spin qui évolue en présence d'un champ magnétique. Considérons l'équation décrivant une particule de masse M non chargée et portant un spin (un neutron par exemple, ou un atome), soumise à un champ magnétique :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2M} - \gamma\vec{B}\cdot\vec{S} \quad (8.98)$$

γ est appelé *facteur gyromagnétique*. Dans la suite du paragraphe, nous étudions le cas d'un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B\vec{u}_z$. Nous nous concentrons uniquement sur la partie spin du vecteur d'état, que nous notons $|\chi(t)\rangle$. Les états propres de $H_{\text{magn}} = -\gamma BS_z$ sont les vecteurs propres de S_z , $|\pm\rangle$, associés aux valeurs propres $E_{\pm} = \mp\hbar\gamma B/2$. Maintenant que nous avons identifié les états stationnaires, nous nous posons la question de l'évolution d'un état quelconque. Supposons que le spin pointe initialement dans une direction donnée par un vecteur unitaire \vec{u} , repérée par les angles (θ, φ) . Le vecteur d'état est donc $|\chi(0)\rangle = |\vec{u}, +\rangle$. La lectrice, qui aura bien évidemment résolu les exercices 8.26 et 8.27, est immédiatement en mesure de conclure que le vecteur d'état à l'instant t est donné par :

$$|\chi(t)\rangle = \cos(\theta/2) e^{i\omega_L t/2} |+\rangle + \sin(\theta/2) e^{i\varphi - i\omega_L t/2} |-\rangle \quad (8.99)$$

où nous avons introduit la pulsation de Larmor $\omega_L = \gamma B$. Nous pouvons donc écrire

$$|\chi(t)\rangle = e^{i\omega_L t/2} |\vec{u}(t), +\rangle \quad (8.100)$$

où le vecteur $\vec{u}(t)$ pointe dans la direction repérée par les angles $(\theta, \varphi - \omega_L t)$. Autrement dit, le vecteur $\langle\vec{S}\rangle_{\chi(t)}$ tourne autour du champ magnétique (figure 8.9)³⁴.

Remarquons qu'après un temps $t = 2\pi/\omega_L$ le vecteur d'état n'a pas exactement retrouvé sa valeur, mais a reçu une phase : $|\chi(2\pi/\omega_L)\rangle = -|\chi(0)\rangle$ (cette remarque a déjà été faite ci-dessus). Il faut attendre la double période pour retrouver l'état initial.

La manipulation d'un spin se fait donc en appliquant un champ magnétique dans une direction et pendant un temps appropriés.

▣ **Exercice 8.31** : On considère un spin $s = 1/2$ initialement dans l'état $|\vec{u}_x, +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$. Montrer que le spin peut être retourné par l'application d'un champ perpendiculaire $\vec{B} = B\vec{u}_z$ pendant un temps $t = \pi/\omega_L$.

³⁴Gardons bien à l'esprit que la figure ne représente que la *valeur moyenne* du spin. En particulier les exercices 8.26 et 8.27 nous ont montré que les fluctuations des composantes de \vec{S} perpendiculaires à $\vec{u}(t)$ sont maximales, égales à $\hbar/2$.

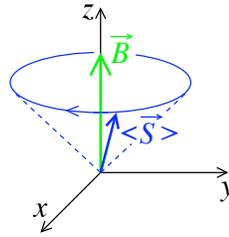


FIGURE 8.9 – *Précession de Larmor d'un spin soumis à un champ magnétique uniforme (le sens de rotation correspond à $\gamma > 0$).*

8.2.5 Expérience de Stern et Gerlach

L'expérience de Stern et Gerlach a joué un rôle très important historiquement puisque c'est une des expériences, avec l'observation de l'effet Zeeman, qui démontre l'existence du spin de l'électron. Décrivons l'expérience : on envoie un jet d'atomes d'argent³⁵ dans une région où règne un gradient de champ magnétique. L'atome étant électriquement neutre, l'hamiltonien ne contient pas de couplage au potentiel vecteur, mais seulement un terme de couplage entre le champ magnétique et le spin de l'atome (le spin total des électrons de l'atome d'argent est $s = 1/2$) et l'hamiltonien a donc la forme (8.98). Supposons dans un premier temps que le champ magnétique est uniforme : $\vec{B} = B_z \vec{u}_z$. Une base d'états propres de l'hamiltonien est donnée par les ondes planes $|\vec{p}\rangle \otimes |\pm\rangle$ pour des énergies $E_{\vec{p},\pm} = \frac{\vec{p}^2}{2M} \mp \gamma \frac{\hbar}{2} B_z$. L'état $|\vec{p}\rangle \otimes |\pm\rangle$ correspond au mouvement de translation rectiligne uniforme de la mécanique classique.

Couplage entre le spin et le mouvement orbital. – Jusqu'à présent nous avons discuté la situation où l'évolution du spin est découplée des degrés de liberté orbitaux : lorsque \vec{B} est homogène, les deux termes de (8.98) commutent $[\frac{\vec{p}^2}{2M}, \gamma \vec{B} \cdot \vec{S}] = 0$. Si l'on factorise initialement l'état comme $|\psi(0)\rangle = |\phi(0)\rangle_{\text{orb}} \otimes |\chi(0)\rangle_{\text{spin}}$, l'évolution temporelle de la partie orbitale est donc indépendante de celle de la partie spinorielle : $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{\vec{p}^2}{2M} - \gamma \vec{B} \cdot \vec{S})t} |\phi(0)\rangle \otimes |\chi(0)\rangle = (e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\vec{p}^2}{2M} t} |\phi(0)\rangle) \otimes (e^{\frac{i}{\hbar} \gamma \vec{B} \cdot \vec{S} t} |\chi(0)\rangle)$. L'état quantique garde une forme factorisée décrivant par exemple une précession du spin indépendante du mouvement orbital. Si en revanche le champ est inhomogène, $\vec{B} \rightarrow \vec{B}(\vec{r})$, on a $[\frac{\vec{p}^2}{2M}, \gamma \vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{S}] \neq 0$ et l'opérateur d'évolution ne se factorise plus puisque le terme couplage au champ magnétique $\vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{S}$ affecte également l'évolution orbitale. Les parties orbitale et spinorielle de $|\psi(t)\rangle$ deviennent *intriquées*. Autrement dit il y a un couplage entre l'évolution du spin et les degrés de liberté orbitaux. Dans un langage semiclassique, la **“trajectoire” de la particule dépend de l'état de spin.**

On envoie un faisceau d'atomes d'argent dans l'appareil de Stern & Gerlach (figure 8.10). D'après les symétries du problème nous voyons que $B_x = 0$ (sauf éventuellement sur les bords de l'aimant). D'autre part les atomes passent dans la région centrale où par symétrie³⁶ $B_y = 0$. On peut donc écrire que, lorsqu'ils traversent l'appareil, ils sont soumis à un champ magnétique de la forme³⁷ $\vec{B} \simeq B_z(\vec{r}) \vec{u}_z$. Grâce à cette approximation la composante du spin S_z reste une constante du mouvement, $[H, S_z] = 0$. La composante de la fonction d'onde $\psi_{\pm}(\vec{r}) = (\langle \vec{r} | \otimes \langle \pm |) | \psi \rangle$ sur

³⁵L'atome d'argent ($Z = 47$) est choisi car toutes les couches électroniques sont pleines sauf la dernière, occupée par un seul électron. Dans les notations spectroscopiques (*cf.* chapitre 12) sa configuration électronique est notée $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$.

³⁶L'atome passe donc sur l'axe où $B_x = B_y = 0$. En principe cela ne suffit pas à éliminer de l'équation puisque la fonction d'onde est délocalisée et explore également des régions où ces composantes sont non nulles.

³⁷Bien entendu, cette forme n'est valable que dans le plan de symétrie vertical xOz de l'aimant (sinon elle violerait l'une des quatre équations de Maxwell, $\text{div} \vec{B} = 0$) !

l'état de spin $|\pm\rangle$ obéit à l'équation

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_{\pm}(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta \mp \gamma\frac{\hbar}{2}B_z(\vec{r})\right)\psi_{\pm}(\vec{r}, t) \quad (8.101)$$

Le couplage au champ magnétique joue le même rôle qu'un terme potentiel mais avec deux signes opposés suivant l'état de spin. Le gradient de champ magnétique génère donc deux forces **opposées** suivant que le spin est $|+\rangle$ ou $|-\rangle$: les atomes de spin $|+\rangle$ sont déviés dans une direction et les atomes de spin $|-\rangle$ dans la direction opposée.

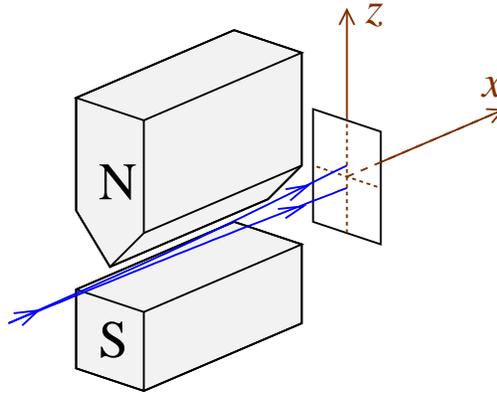


FIGURE 8.10 – *Expérience de Stern et Gerlach : un faisceau d'atomes d'argent passe entre deux aimants (pôles Nord et Sud), dans une région où règne un gradient de champ magnétique. Les faisceaux sont interceptés par un écran.*

Description semiclassique. – Le résultat de cette expérience est une manifestation extrêmement directe de la quantification du spin. Pour bien nous en convaincre, comparons un peu plus précisément les prédictions de la mécanique classique et de la mécanique quantique. Notons \vec{M} le moment magnétique de l'atome. Le couplage au moment magnétique génère un terme $H_{\text{magn}} = -\mathcal{M}_z B_z(\vec{r})$ dans l'énergie et donc une force $\vec{F}(\vec{r}) = \mathcal{M}_z \vec{\nabla} B_z(\vec{r})$. Pour simplifier la discussion, nous admettons que le champ magnétique modifie faiblement la direction du moment \vec{M} pendant la traversée de l'appareil³⁸. À cause des symétries du problème, le long de la trajectoire de l'atome, la force n'a de composante que vers le haut : $F_x = 0$ et $F_y(x, y = 0, z) = 0$. Usons d'un raisonnement semi-classique pour établir une relation entre le moment magnétique et la position de l'atome au niveau de l'écran. En supposant que F_z peut être considérée constante dans la relation fondamentale de la dynamique $M \frac{d^2 z}{dt^2} = F_z$, on obtient $z \simeq \frac{F_z}{2M} \left(\frac{L}{v}\right)^2$, où v est la vitesse des atomes et L la longueur de l'appareil. Finalement $z \simeq \frac{\partial_z B_z}{2M} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mathcal{M}_z$. Ces hypothèses simplificatrices nous ont conduit à la conclusion que la position z de l'atome au niveau de l'écran est proportionnelle à la composante verticale du moment : $z = \kappa \mathcal{M}_z$.

Dans le cadre classique, on peut supposer que la direction de \vec{M} est uniformément distribuée. Par conséquent l'atome sera dévié de $z \in [+z_{\text{max}}, -z_{\text{max}}]$ où $z_{\text{max}} = \kappa \|\vec{M}\|$. La mécanique classique prédit que les atomes sont détectés le long d'un petit segment sur l'écran.

En revanche, la mécanique quantique fait une autre prédiction : le moment magnétique des électrons de l'atome d'argent est quantifié et ne peut prendre que deux valeurs : $\mathcal{M}_z = \gamma S_z$ donc la mesure ne peut donner que deux résultats $\mathcal{M}_z = \pm \gamma \hbar/2$. Par conséquent les atomes ne

³⁸Nous avons vu qu'un moment magnétique soumis à un champ magnétique tourne autour de l'axe de ce dernier avec une pulsation γB (*précession de Larmor*). L'hypothèse que nous faisons ici est que l'état de spin est peu modifié pendant la traversée de l'appareil, ce qui est vrai si $|\gamma B|L/v \ll 1$, où v est la vitesse des atomes et L la longueur du Stern & Gerlach.

sont détectés qu'en deux positions possibles : $z = \pm \kappa \gamma \hbar / 2$. **L'existence des deux taches est donc une manifestation directe de la quantification du spin $s = 1/2$ de l'électron.**

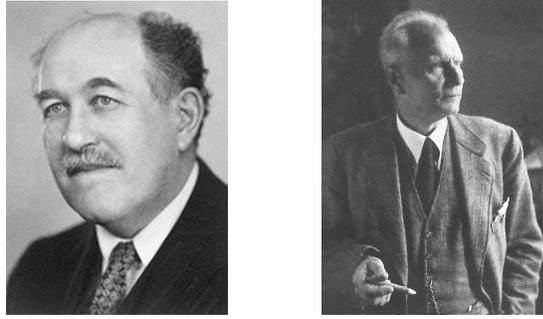


FIGURE 8.11 – Otto Stern & Walter Gerlach.

▣ **Exercice 8.32 (*)** : On fait passer un faisceau d'atomes de spin s dans un Stern & Gerlach. Combien de taches sont observées ? Pour $s \gg 1$, comparer avec le résultat attendu classiquement.

Appareil à mesurer S_z . – Notons que nous venons de présenter pour la première fois un appareil de mesure réaliste qui procède à une mesure d'une observable physique, ici S_z : un atome d'argent initialement dans un état de spin $|\chi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$ arrivera avec probabilité $|\alpha|^2$ en haut sur l'écran, et probabilité $|\beta|^2$ en bas^{39,40}.

Polariseur de spin. – Le Stern & Gerlach peut également être utilisé pour préparer les particules dans un état de spin particulier. À la sortie de l'appareil, il y a séparation spatiale des particules en fonction de leur état de spin. Il suffit donc d'intercepter la partie du faisceau associée à un des états de spin pour fabriquer une *source de particules dans un état de spin donné*. Autrement dit l'appareil permet de polariser le spin du faisceau (en perdant une partie de l'intensité). Nous venons donc de décrire une situation expérimentale permettant de fixer l'état quantique (de spin) de l'atome : préparer un système dans un certain état quantique (ce qui était une condition implicite de bien des discussions des chapitres précédents) n'est donc pas une simple vue de l'esprit.

☺ Les idées importantes :

- Les relations (8.55) à (8.58).
- Avoir en tête la structure diagonale par blocs de l'opérateur \vec{J} et des rotations dans la base des $|j, m\rangle$, *i.e.* les règles de sélection (8.47).
- *Invariance par rotation et spectre* : Dans un sous espace $\mathcal{E}(j)$, un opérateur scalaire est proportionnel à la matrice identité.
- La notion de spin.
- Très utile : les propriétés des matrices de Pauli.
- La précession de Larmor.
- L'expérience de Stern et Gerlach. L'appareil réalise une mesure d'une composante du spin.

³⁹Les atomes de spin $|+\rangle$ sont déviés vers le haut si $\gamma \partial_z B_z > 0$.

⁴⁰Notons qu'il y a un léger abus à dessiner les deux trajectoires sur la figure 8.10. C'est seulement lorsque l'atome est détecté (sur l'écran), qu'on peut dire qu'il est en haut ou en bas (c'est la réduction du paquet d'onde).

Annexe : Rotation d'un neutron ($S = 1/2$) d'un angle $\theta = 2\pi$: expérience

Dans cette annexe nous discutons une expérience démontrant l'effet de la phase $e^{i\pi}$ lorsque un spin $S = 1/2$ est tourné d'un angle 2π . L'expérience a été réalisée avec des neutrons⁴¹.

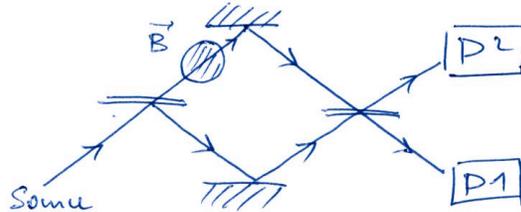


FIGURE 8.12 – Principe de l'expérience : un neutron (particule de spin $S = 1/2$) est envoyé sur un interféromètre (de type Mach-Zender). Le chemin supérieur traverse une zone de champ magnétique. Les neutrons sont détectés par deux détecteurs D1 et D2.

▣ **Exercice 8.33 (*)** : Neutron passant à travers un interféromètre de Mach-Zender.

A. Évolution temporelle le long du chemin supérieur.

Nous notons $|\chi\rangle$ l'état de spin du neutron (on rappelle que celui-ci a un spin $S = 1/2$). Le neutron traverse la zone de champ magnétique en un temps T durant lequel la dynamique de son état de spin est gouvernée par l'hamiltonien

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B} = \omega_B \hat{S}_z \quad (8.102)$$

où \hat{S} est l'opérateur de spin et $\omega_B \stackrel{\text{def}}{=} -g_n \frac{|q_e|B}{2m_n}$.

1/ On note $|\chi_{\text{in/out}}\rangle$ l'état de spin à l'entrée/sortie de la zone de champ magnétique. Montrer que

$$|\chi_{\text{out}}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\omega_B T \hat{S}_z} |\chi_{\text{in}}\rangle \quad (8.103)$$

Interpréter géométriquement cette relation (on pourra introduire la notation $\theta_B \stackrel{\text{def}}{=} \omega_B T$ pour la suite).

2/ On se place dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des états propres de \hat{S}_z . Donner la matrice représentant l'opérateur $e^{-\frac{i}{\hbar}\omega_B T \hat{S}_z}$.

3/ Le neutron est initialement dans l'état de spin

$$|\chi_{\text{in}}\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \quad (8.104)$$

Quelle condition vérifient les deux nombres complexes α et β ? Calculer explicitement $|\chi_{\text{out}}\rangle$.

B. Interférence et mesure.

Le neutron diffusé par les lames semi-réfléchissantes peut emprunter deux chemins possibles. En passant par le chemin supérieur, l'état de spin passe de $|\chi_{\text{in}}\rangle$ à $|\chi_{\text{out}}\rangle$ tandis que si le neutron passe par le chemin inférieur il reste dans l'état $|\chi_{\text{in}}\rangle$. On doit également tenir compte

⁴¹S. A. Werner, R. Colella, A. W. Overhauser & C. F. Eagen, "Observation of the Phase Shift of a Neutron Due to Precession in a Magnetic Field", Phys. Rev. Lett. **35**(16), 1053 (1975).

des amplitudes de transmission/réflexion des lames (figure 8.13). L'état de spin au niveau des détecteurs $D1$ et $D2$ est donné par la somme des amplitudes associées aux deux chemins⁴² :

$$|D_1\rangle = \frac{1}{2}(|\chi_{in}\rangle + |\chi_{out}\rangle) \quad (8.105)$$

$$|D_2\rangle = \frac{1}{2}(|\chi_{in}\rangle - |\chi_{out}\rangle) \quad (8.106)$$



FIGURE 8.13 – Effet des lames semi-réfléchissantes sur l'amplitude de la fonction d'onde.

1/ Quelle est la probabilité $\mathcal{P}(1, \pm)$ de détecter le neutron dans l'état de spin $|\pm\rangle$ au niveau du détecteur $D1$ (on demande ici de rappeler la formule du cours) ?

2/ Dans l'expérience on ne dispose pas de polariseur de spin. Le détecteur $D1$ mesure donc une intensité de faisceau proportionnelle à

$$\mathcal{P}(1) = \mathcal{P}(1, +) + \mathcal{P}(1, -) \quad (8.107)$$

Exprimer cette probabilité en fonction de l'angle θ_B .

3/ Montrer que $\mathcal{P}(1)$ s'annule pour $\theta_B = 2\pi$. Comment interprétez-vous ce résultat ?

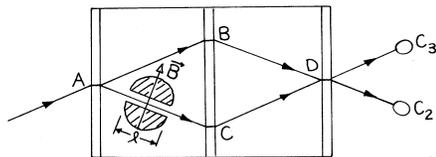


FIG. 1. A schematic diagram of the neutron interferometer. On the path AC the neutrons are in a magnetic field B (0 to 500 G) for a distance l (2 cm).

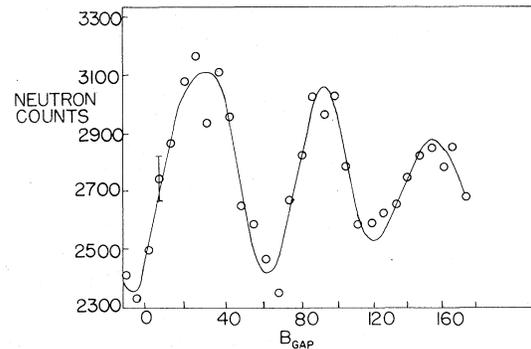


FIG. 3. The difference count, $I_2 - I_3$, as a function of the magnetic field in the magnet air gap in gauss. Approximate counting time was 40 min per point.

FIGURE 8.14 – Résultat expérimental : différence $\mathcal{P}(1) - \mathcal{P}(2)$ en fonction du champ magnétique. Notons que dans l'expérience les probabilités de réflexion et de transmission à travers les lames semi-réfléchissantes ne sont pas égales, ce qui explique le faible contraste des oscillations. Figures tirées de : R. Colella, A. W. Overhauser & C. F. Eagen, *Phys. Rev. Lett.* **35**(16), 1053 (1975).

⁴²Par exemple l'amplitude détectée au niveau du détecteur du haut est donnée par la somme des amplitudes des deux chemins : $\mathcal{A}(\text{Source} \rightarrow D2) = \mathcal{A}(\text{chemin sup.}) + \mathcal{A}(\text{chemin inf.}) = -\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{out}\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{in}\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}(\chi_{in} - \chi_{out})$.

C. Une modélisation plus correcte – matrices de diffusion.

On peut faire quelques critiques sur le traitement du problème tel que nous l'avons formulé. Principalement sur les “états” $|D_1\rangle$ et $|D_2\rangle$. Le lecteur aura en effet remarqué que ceux-ci ne sont pas des états physiques normalisés. Plus généralement notre formulation (légèrement incorrecte) a rendu obscure la question de la conservation de la probabilité (i.e. du nombre de neutrons).

Pour éviter cet écueil nous proposons maintenant une formulation rigoureuse du problème reposant sur la notion de *matrice de diffusion*, qui sera intriduite dans deux chapitres. Je conseille au lecteur d'aller faire l'exercice 5.2, page 75, pour se familiariser avec cette notion. L'exercice peut toutefois être sauté sans nuire à la compréhension de la suite de l'annexe.

Dans l'interféromètre de Mach-Zender de la figure 8.12, les neutrons ne sont pas rétrodiffusés et se propagent uniquement vers l'avant. Cette observation simplifie la discussion : nous pouvons découper le dispositif expérimental en “tranches”, connectées entre elles par des matrices de diffusion. Remarquons qu'à un instant donné, le neutron peut se trouver dans **quatre** états différents (on parle de “canaux de diffusion”) : dans la partie supérieure ou inférieure du dispositif et avec un spin $+$ ou $-$. Nous pouvons donc écrire que le vecteur d'état a quatre composantes que nous regroupons dans deux paires de spineurs :

$$\Psi \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} \chi_u \\ \chi_d \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \chi_{u,d} = \begin{pmatrix} \chi_+^{u,d} \\ \chi_-^{u,d} \end{pmatrix} \quad (8.108)$$

$\chi_{\pm}^{u,d} \in \mathbb{C}$ est l'amplitude de probabilité pour être en haut(bas) avec un spin $+$ ($-$), à un certain niveau du dispositif. L'état $|\Psi\rangle$ caractérise à la fois l'état orbital (u/d) et l'état de spin ($+/-$).

Dans l'expérience les neutrons sont injectés par en bas et l'état initial (à gauche, avant de rentrer dans l'interféromètre) est donc

$$\Psi_{\text{initial}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \chi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (8.109)$$

où nous avons repris la notation de l'exercice pour les deux composantes complexes du spineur. Le passage à travers la première lame semi-réfléchissante affecte l'état orbital en mélangeant les amplitudes u et d , mais laisse l'état de spin inchangé. La lame fait donc passer la particule de l'état Ψ_{initial} à l'état

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \Psi_{\text{initial}} \quad (8.110)$$

où $\mathbf{1}_2$ est la matrice identité 2×2 (les coefficients sont les amplitudes de probabilité (figure 8.13)). La conservation de la probabilité est manifeste : cette matrice, reliant des canaux entrant aux canaux sortant, est une matrice de diffusion (scattering matrix) **unitaire**, comme on peut le vérifier aisément : $S^\dagger S = S S^\dagger = \mathbf{1}_4$.

La traversée de l'interféromètre est décrite par une autre matrice de diffusion décrivant la précession du spin si le neutron emprunte le chemin u alors que l'état de spin est invariant s'il emprunte le chemin d . Cette fois la matrice de diffusion n'affecte pas l'état orbital mais seulement l'état de spin.

Enfin le neutron est diffusé par la seconde lame semi-réfléchissante. L'état final, au niveau des détecteurs, est finalement donné par

$$\Psi_{\text{final}} = \underbrace{\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \end{pmatrix}}_{\text{lame 2}} \underbrace{\begin{pmatrix} \mathcal{R}(\theta_B) & 0 \\ 0 & \mathbf{1}_2 \end{pmatrix}}_{\text{interféromètre}} \underbrace{\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \end{pmatrix}}_{\text{lame 1}} \Psi_{\text{initial}} \quad (8.111)$$

où

$$\mathcal{R}(\theta_B) = e^{-\frac{i}{2}\theta_B\sigma_z} = \mathbf{1}_2 \cos(\theta_B/2) - i\sigma_z \sin(\theta_B/2) \quad (8.112)$$

décrit la rotation du spin sous l'effet du champ magnétique. Un calcul élémentaire donne l'état final en fonction du bi-spineur décrivant l'état de spin du neutron injecté :

$$\Psi_{\text{final}} = \begin{pmatrix} \chi_u^{\text{final}} \\ \chi_d^{\text{final}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} [\mathbf{1}_2 - \mathcal{R}(\theta_B)] \chi \\ [\mathbf{1}_2 + \mathcal{R}(\theta_B)] \chi \end{pmatrix} \quad (8.113)$$

(on aura reconnu les “états” $|D_1\rangle$ et $|D_2\rangle$ qui regroupent chacun une partie des composantes du vrai état normalisé $|\Psi_{\text{final}}\rangle$). Le bi-spineur χ_u^{final} regroupe les deux amplitudes au niveau du détecteur D2 et χ_d^{final} au niveau du détecteur D1. La conservation de la probabilité est une conséquence de l'unitarité des différentes matrices de diffusion et se traduit par

$$\Psi_{\text{final}}^\dagger \Psi_{\text{final}} = \Psi_{\text{initial}}^\dagger \Psi_{\text{initial}} = 1. \quad (8.114)$$

En l'absence de polariseur de spin, les deux probabilités de détection du neutron par D1 et D2 sont donc données par

$$\mathcal{P}(1) = (\chi_d^{\text{final}})^\dagger \chi_d^{\text{final}} \quad (8.115)$$

$$\mathcal{P}(2) = (\chi_u^{\text{final}})^\dagger \chi_u^{\text{final}} \quad (8.116)$$

i.e., en utilisant⁴³ $\chi^\dagger \chi = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$,

$$\boxed{\mathcal{P}(1) = \cos^2(\theta_B/4) \quad \text{et} \quad \mathcal{P}(2) = \sin^2(\theta_B/4)} \quad (8.117)$$

Puisque nous mesurons un signal non polarisé en spin, les probabilités sont indépendantes de l'état de spin du neutron injecté (i.e. de χ).

Nous retrouvons bien que la rotation de $\theta_B = 2\pi$ génère une interférence *destructive* au niveau du détecteur D1. C'est une manifestation de la phase de $\mathcal{R}(\theta_B = 2\pi) = -\mathbf{1}_2$.

▣ **Exercice 8.34 (***)** : À l'aide du formalisme de matrice de diffusion que nous venons de présenter (si cela n'est pas déjà fait, faire d'abord l'exercice 5.2), on pourra reprendre l'analyse pour des amplitudes de probabilité arbitraires au niveau des lames semi-réfléchissantes, i.e. remplacer les coefficients $\pm 1/\sqrt{2}$ par des coefficients complexes assurant l'unitarité des matrices ; un premier pas dans cette direction est de substituer

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} -\mathbf{1}_2 \cos \theta_l & \mathbf{1}_2 \sin \theta_l \\ \mathbf{1}_2 \sin \theta_l & \mathbf{1}_2 \cos \theta_l \end{pmatrix}, \quad (8.118)$$

où θ_l contrôle la probabilité de transmission/réflexion à travers la lame. Un pas supplémentaire est d'ajouter des phases aux différents chemins. On expliquera ainsi que la courbe expérimentale de la figure 8.14 présente un faible contraste.

⁴³Le calcul se fait simplement : $\mathcal{P}(1,2) = \frac{1}{4}\chi^\dagger [\mathbf{1}_2 \pm \mathcal{R}(\theta_B)^\dagger] [\mathbf{1}_2 \pm \mathcal{R}(\theta_B)] \chi = \frac{1}{2}\chi^\dagger [\mathbf{1}_2 \pm \frac{1}{2}\{\mathcal{R}(\theta_B) + \mathcal{R}(-\theta_B)\}] \chi$. En utilisant que $\frac{1}{2}\{\mathcal{R}(\theta_B) + \mathcal{R}(-\theta_B)\} = \mathbf{1}_2 \cos(\theta_B/2)$ on trouve $\mathcal{P}(1,2) = \frac{1}{2}[1 \pm \cos(\theta_B/2)]$. QED.

Exercices

☞ **Exercice 8.35** (*): Un gaz d'atomes avec un nombre Z pair d'électrons est excité avec de la lumière. Considérons des transitions dipolaires électriques ($\Delta\ell = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1$) entre les sous niveaux Zeeman de deux niveaux $np_{j=1}$ et $n's_{j=0}$ (la situation correspondant au schéma de la partie gauche de la figure 8.7). Énumérer toutes les transitions possibles. Dessiner l'allure du spectre des longueurs d'onde correspondant à ces transitions.

☞ **Exercice 8.36** (*): Nous considérons maintenant les transitions dipolaires électriques entre les sous niveaux Zeeman de deux niveaux $nd_{j=2}$ et $n'p_{j=1}$. Quel est le nombre de raies dans le spectre d'émission? En supposant que les facteurs de Landé sont $g_{nd,2} = 7/6$ et $g_{n'p,1} = 1$, représenter le spectre des longueurs d'onde.

Dans un deuxième temps, on détecte la lumière émise avec un filtre polariseur, laissant uniquement passer la lumière polarisée circulairement (correspondant à des transitions $\Delta m = +1$). Dessiner le nouveau spectre d'émission obtenu après filtrage.

☞ **Exercice 8.37** (*): Montrer que, sans terme d'énergie potentielle et pour une configuration de champ magnétique quelconque, l'hamiltonien de Pauli pour $g_e = 2$ peut s'écrire : $H_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m_e} [\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q_e \vec{A})]^2$ (avec $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$).

☞ **Exercice 8.38** (**): Électrons relativistes – Équation de Dirac bidimensionnelle.– On considère un électron relativiste de masse m en deux dimensions⁴⁴. Sa dynamique est décrite par le Hamiltonien

$$H_D = c(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y) + mc^2 \sigma_z \quad (8.119)$$

où σ_i sont les matrices de Pauli, définies éq. (8.90). Montrer que $H_D^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4$. Déduire le spectre des valeurs propres de H_D . Écrire les équations du mouvement de Heisenberg pour $\vec{r}_H(t)$ et $\vec{p}_H(t)$ (cf § page 74). Quelles sont les valeurs propres de l'opérateur vitesse?

Pour en savoir plus sur l'équation d'onde pour des électrons relativistes on pourra consulter l'ouvrage [33].

⁴⁴Une réalisation physique d'électrons relativistes en deux dimensions se produit en matière condensée dans le graphène (feuille de graphite). On peut montrer que la dynamique des électrons qui dominent les propriétés de transport est décrite par $H_D = c(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y)$ pour une vitesse $c \sim 10^6$ m/s. Notons que cette forme de l'énergie vient de ce que les électrons se déplacent dans le réseau en nid d'abeille de la feuille de graphène (les vrais électrons n'ont pas perdu leur masse!).

Problème : Rotation moléculaire

Nous étudions dans le problème le spectre des énergies de rotation des molécules.

A. Molécule diatomique

Nous considérons une molécule diatomique constituée de deux atomes de nature différente formant une liaison chimique très rigide. Dans le centre de masse, l'énergie de la molécule est

$$H_{\text{cm}} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(|\vec{r}|) \quad (8.120)$$

où \vec{r} et \vec{p} sont les variables relatives. μ est la masse réduite : $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$.

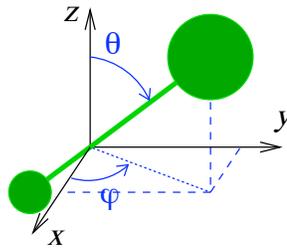


FIGURE 8.15 – Molécule diatomique.

Dans le problème nous supposons que le degré de liberté de vibration est gelé (par exemple cela correspond à considérer $V(r) = \frac{1}{2}\mu\omega_{\text{vib}}^2(r - r_0)^2$ avec $\omega_{\text{vib}} \rightarrow \infty$).

1/ Discuter physiquement cette hypothèse.

Nous étudions les degrés de **rotation** de la molécule diatomique. à une constante additive près, l'hamiltonien peut être pris

$$H = \frac{1}{2I} \vec{\ell}^2 \quad (8.121)$$

où $\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$ et $I = \mu r_0^2$. Si on ne s'intéresse qu'à la rotation, celle-ci est décrite par 2 degrés de liberté : deux angles (θ, φ) ou la direction d'un vecteur. L'espace de Hilbert est l'espace des fonctions $\psi(\theta, \varphi)$ normalisées.

2/ Quel est le spectre des énergies ? Quels sont les états propres de H (préciser les domaines de variation des nombres quantiques) ? Les fonctions d'onde correspondantes ? Discuter les dégénérescences.

3/ On considère la molécule HCl. Donner un ordre de grandeur de I (on rappelle que le numéro atomique du chlore est $Z = 17$ et que le noyau est constitué de $A = 35$ nucléons (l'isotope ^{35}Cl est présent dans la nature à 75% et ^{37}Cl à 25%). En déduire l'énergie du premier état excité (en eV).

4/ **Molécule constituée par deux atomes identiques.** – On considère une molécule constituée par deux atomes identiques (ex : H_2). En supposant que les atomes sont des **bosons**, quelle propriété doit satisfaire la fonction d'onde dans le référentiel du centre de masse (i.e. fonction de la coordonnée relative \vec{r}) ? Quelle est la propriété correspondante pour $\psi(\theta, \varphi)$? En déduire comment le spectre est modifié par rapport à la situation discutée précédemment.

B. Molécule plus complexe : toupie quantique

Dans la suite du problème nous nous intéressons à la rotation d'une molécule plus complexe. Le problème consiste donc à étudier la dynamique quantique d'un *rotateur rigide* (une toupie). Contrairement au cas de la molécule diatomique, décrite par une unique direction, la description de l'état de la toupie requiert deux vecteurs. Autrement dit, alors que la molécule diatomique est repérée par **deux** angles, une molécule plus complexe doit être repérée par **trois** angles d'Euler.

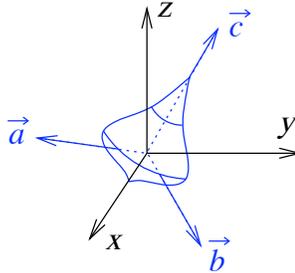


FIGURE 8.16 – Toupie.

On note \vec{J} le moment cinétique de la toupie.

1/ Rappeler la valeur du commutateur $[J_x, J_y]$.

On introduit le trièdre orthonormé direct $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, les trois vecteurs de base du référentiel propre de la toupie. Ces trois vecteurs sont des variables dynamiques du problème, donc représentés par des opérateurs⁴⁵ de nature **vectorielle** :

$$[J_i, a_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} a_k, \quad [J_i, b_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} b_k, \quad \text{et} \quad [J_i, c_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} c_k \quad (8.122)$$

ce qu'on peut également écrire

$$\vec{J} \times \vec{a} = i\hbar \vec{a}, \quad \text{etc} \quad (8.123)$$

On introduit les composantes de \vec{J} dans le référentiel propre de la toupie : $J_a \stackrel{\text{def}}{=} \vec{J} \cdot \vec{a}$, $J_b \stackrel{\text{def}}{=} \vec{J} \cdot \vec{b}$ et $J_c \stackrel{\text{def}}{=} \vec{J} \cdot \vec{c}$. Remarquons que $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$.

2/ Montrer que $[\vec{J}, J_b] = 0$. Quel est le sens de ce résultat ? Puis montrer que $[\vec{a}, J_b] = -i\hbar \vec{a} \times \vec{b}$.

3/ Calculer $[J_a, J_b]$. Comparer avec le résultat de la question 1.

4/ On note $\hbar\mu$ les valeurs propres de l'opérateur J_c ; quel est le spectre de J_c ?

5/ On a vu que l'état de rotation est caractérisé par trois degrés de liberté. Les états quantiques doivent donc être indicés par 3 nombres quantiques. Justifier que $\{\vec{J}^2, J_z, J_c\}$ est un ECOOC. Les vecteurs propres communs à ces trois opérateurs $\{|j, m, \mu\rangle\}$ forment donc une base de l'espace de Hilbert.

L'énergie de rotation de la toupie fait intervenir trois moments d'inertie associés à la rotation autour des trois axes dans le référentiel de la toupie :

$$H = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (8.124)$$

6/ **Toupie sphérique** ($I_a = I_b = I_c$) : **molécule CH₄**.– Discuter le spectre des énergies et leurs degrés de dégénérescence. Comparer avec le cas de la molécule diatomique. Pouvez-vous envisager une expérience permettant de distinguer cette différence ?

⁴⁵Ces opérateurs sont analogues à des vecteurs positions. Toutes leurs composantes commutent deux à deux : $[a_i, a_j] = [a_i, b_j] = \dots = 0$.

7/ Toupie symétrique ($I_a = I_b \neq I_c$).– (le cas de la figure). Donner le spectre des énergies et leurs dégénérescences.

Problème : Moment quadrupolaire électrique

Nous étudions une molécule possédant un moment quadrupolaire électrique (par exemple la molécule de CO_2 ayant une structure linéaire) soumise à un champ électrique. Pour simplifier nous supposons que nous pouvons restreindre l'espace de Hilbert de la molécule à un sous espace $\mathcal{E}(L=1)$ de son moment orbital \hat{L} . Nous notons $|L, m\rangle$ les états propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z .

A. Question préliminaire.–

Écrire les trois matrices, simplement notées L_x , L_y et L_z , représentant les trois opérateurs \hat{L}_x , \hat{L}_y et \hat{L}_z dans la base $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$. Vérifier que $\vec{L}^2 = 2\hbar^2$.

B. Molécule en champ électrique.– Dans la base $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$, l'hamiltonien décrivant l'interaction quadrupolaire électrique de la molécule avec un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ est de la forme

$$H_{QE} = \frac{\omega_{\mathcal{E}}}{\hbar} (L_u^2 - L_v^2) \quad \text{où } L_u \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} \cdot \vec{u} \quad \& \quad L_v \stackrel{\text{def}}{=} \vec{L} \cdot \vec{v} \quad (8.125)$$

Les deux vecteurs unitaires sont $\vec{u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_x + \vec{u}_z)$ et $\vec{v} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_x - \vec{u}_z)$. La pulsation est $\omega_{\mathcal{E}} \propto \mathcal{E}$.

1. Écrire la matrice représentant H_{QE} dans la base $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$.
2. Trouver les états stationnaires (notés $|0\rangle$ et $|\pm\rangle$).
3. La molécule est initialement dans l'état $|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1\rangle - |1, -1\rangle)$. Calculer $|\psi(t)\rangle$.
4. On fait une mesure de L_z à l'instant t . Faire un tableau résumant les résultats possibles de cette mesure et les probabilités associées.
5. Calculer $\langle \vec{L} \rangle_{\psi(t)}$. Quel est le mouvement de ce vecteur ?

C. Question supplémentaire : rotations dans $\mathcal{E}(1)$.– Considérons une rotation d'angle θ autour d'un axe \vec{u} (vecteur unitaire). Nous introduisons $\vec{\theta} \stackrel{\text{def}}{=} \theta \vec{u}$. On rappelle que l'opérateur de rotation dans l'espace de Hilbert est

$$\hat{R}(\vec{\theta}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \hat{L}} \quad (8.126)$$

1. Nous introduisons les trois états

$$|p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \quad (8.127)$$

$$|p_y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \quad (8.128)$$

$$|p_z\rangle = |1, 0\rangle \quad (8.129)$$

Donner les fonctions d'onde représentant ces trois états. Faire un schéma représentant la surface iso-amplitude⁴⁶ associée à chacun de ces états.

2. Rotation autour de Oz .– Écrire la matrice représentant la rotation $\hat{R}(\theta \vec{u}_z)$ dans la base $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$, puis dans la base $\{|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$. Interpréter ce dernier résultat.

⁴⁶La surface sur laquelle $|\psi(\theta, \varphi)| = \text{cste}$.

Problème : Résonance magnétique

L'exercice est tiré du livre [6].

Nous étudions un dispositif expérimental permettant de mesurer le rapport gyromagnétique γ (la constante de couplage entre le spin et le champ magnétique).

1/ Si on considère une particule chargée et une particule non chargée, portant toutes deux un spin (par exemple le proton et le neutron), décrire qualitativement leurs dynamiques lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique uniforme.

Dans la suite du problème, nous étudions un atome de spin $s = 1/2$ et nous nous concentrons *exclusivement* sur la dynamique de son spin. On rappelle que, dans l'espace de Hilbert des états de spin, les composantes de l'opérateur de spin sont représentées, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des états propres de S_z , par les matrices de Pauli : $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ avec

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.130)$$

2/ **Rotations de spin.** – La rotation d'angle α autour d'une direction spécifiée par le vecteur unitaire \vec{u} est représentée dans l'espace de Hilbert par l'opérateur unitaire $R(\alpha\vec{u}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\vec{u}\cdot\vec{S}}$. Donner l'expression de la matrice représentant l'opérateur de rotation $R(\alpha\vec{u}_z)$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$.

3/ **Hamiltonien pour un champ magnétique tournant.** – L'atome est soumis à un champ magnétique $\vec{B}(t)$ tournant à pulsation ω :

$$\vec{B}(t) = B_1 (\vec{u}_x \cos \omega t + \vec{u}_y \sin \omega t) + B_0 \vec{u}_z \quad (8.131)$$

On rappelle que l'hamiltonien décrivant le couplage entre le moment magnétique et le champ est $H = -\vec{B}(t) \cdot \vec{M}$, où $\vec{M} = \gamma\vec{S}$ est le moment magnétique de l'atome. γ est le rapport gyromagnétique.

a/ Donner l'expression de la matrice représentant H dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$.

b/ L'état de spin est décrit par le vecteur d'état $|\chi(t)\rangle = \chi_+(t)|+\rangle + \chi_-(t)|-\rangle$, où le doublet (χ_+, χ_-) est appelé un *spineur*. Écrire les équations d'évolution pour les deux composantes $\chi_{\pm}(t)$ du vecteur d'état.

4/ On introduit les nouvelles variables :

$$\varphi_{\pm}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \chi_{\pm}(t) e^{\pm i\omega t/2} \quad (8.132)$$

a/ Donner l'interprétation physique du changement de variable (8.132).

b/ Montrer que les nouvelles variables obéissent aux équations d'évolution

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix} = \tilde{H} \begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \tilde{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega - \omega_0 \end{pmatrix} \quad (8.133)$$

où l'on précisera l'expression de ω_0 et ω_1 en fonction des paramètres du problème (γ , B_0 et B_1). Pourquoi \tilde{H} est-il indépendant du temps ?

5/ **Diagonalisation de \tilde{H} .** – On introduit l'angle θ défini par :

$$\cos \theta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega_0 - \omega}{\Omega} \quad \text{et} \quad \sin \theta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega_1}{\Omega} \quad \text{où} \quad \Omega \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \quad (8.134)$$

a/ Exprimer \tilde{H} en fonction de θ et Ω .

b/ Calculer les valeurs propres et vecteurs propres de \tilde{H} .

6/ Oscillations de Rabi.– L'état de spin de l'atome est initialement $|\chi(0)\rangle = |+\rangle$.

a/ Dédire les composantes $\varphi_{\pm}(t)$, puis $\chi_{\pm}(t)$.

b/ Donner l'expression de la probabilité $\mathcal{P}_{+\rightarrow-}(t)$ pour que le spin se retourne à l'instant t . On exprimera cette probabilité en fonction de ω_1 , Ω et t .

c/ Étudier la probabilité hors résonance $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$ et à résonance $\omega = \omega_0$. Sur une même figure, représenter *soigneusement* le résultat dans ces deux cas limites. Pourquoi le résultat à résonance est-il surprenant ?

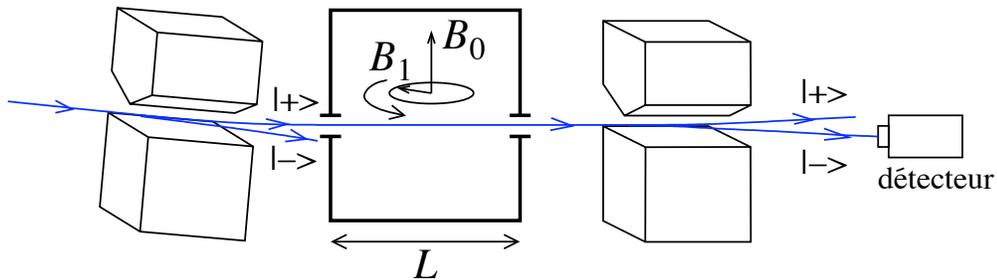


FIGURE 8.17 – Un Stern & Gerlach est suivi d'une cavité de longueur L dans laquelle règne un champ magnétique tournant. On dispose un second Stern & Gerlach à la sortie de la cavité.

7/ Résonance magnétique.– On envoie un jet d'atomes de vitesse v dans le dispositif représenté sur la figure 8.17. La longueur L de la cavité dans laquelle règne le champ magnétique tournant est telle que $\omega_1 \frac{L}{v} = (2n + 1)\pi$.

a/ Quels rôles jouent les deux appareils de Stern & Gerlach dans le dispositif ?

b/ On mesure le nombre d'atomes détectés en fonction de B_0 , à ω et B_1 fixés ; le résultat est représenté sur la figure 8.18. Expliquer l'allure de cette courbe. À quoi correspond le pic ?

c/ La résonance se produit pour $\omega = 59$ GHz et $B_0 = 1$ T. Calculer γ et déduire le facteur de Landé g de l'atome défini par $\gamma = g \frac{q_e}{2m_e}$ où q_e et m_e sont respectivement la masse et la charge de l'électron.

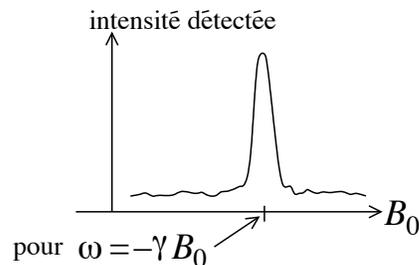


FIGURE 8.18 – Nombre d'atomes détectés en fonction de la composante $B_z = B_0$.

Chapitre 9

Addition des moments cinétiques

Nous avons vu au chapitre 8 que le moment cinétique d'un atome reçoit plusieurs contributions : les moments orbitaux des différents électrons ainsi que leurs spins. Dans l'exercice 8.2 nous avons montré que si \vec{J}_1 et \vec{J}_2 sont deux opérateurs de moments cinétiques agissant dans deux espaces de Hilbert \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 , l'opérateur

$$\vec{J} = \vec{J}_1 \otimes \mathbb{1}_2 + \mathbb{1}_1 \otimes \vec{J}_2 \quad (9.1)$$

est encore un opérateur de moment cinétique, agissant dans $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$; c'est-à-dire que les composantes de \vec{J} obéissent aux relations de commutation (8.26). Un exemple de situation où nous sommes amenés à considérer deux moments cinétiques est l'étude de l'atome d'hydrogène dont le moment cinétique total est donné par la somme du moment orbital de l'électron et de son spin : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (le spin du proton apporte une troisième contribution en principe).

ECOCs.— Supposons qu'un ECOC de $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ soit $\{\vec{J}_1^2, J_{1z}, \vec{J}_2^2, J_{2z}\}$ (en faisant cette hypothèse nous mettons de côté les éventuels degrés de liberté radiaux qui ne jouent aucun rôle dans ce chapitre). Les vecteurs propres des quatre opérateurs sont notés $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$. Une seconde remarque importante est de noter que

$$[\vec{J}, \vec{J}_1^2] = [\vec{J}, \vec{J}_2^2] = 0 \quad (9.2)$$

ce qui montre qu'un autre ECOC acceptable est $\{\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, \vec{J}^2, J_z\}$. Autrement dit une autre base possible est celle des vecteurs propres de cette seconde série d'opérateurs, que nous notons $|j_1; j_2; j, m\rangle$. Bien que l'addition de deux moments cinétiques s'interprète de manière intéressante dans le cadre plus général de la théorie des groupes¹, la pratique que nous en aurons se limitera à la possibilité d'effectuer un *changement de base* :

$$\text{base } \{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\} \leftrightarrow \text{base } \{|j_1; j_2; j, m\rangle\} \quad (9.3)$$

Motivation : Nous verrons que dans de nombreux problèmes, c'est la seconde base qui se révèle adaptée à la classification des états propres de l'hamiltonien.

Coefficients de Clebsch-Gordan.— Comme nous allons travailler à j_1 et j_2 fixés, nous pouvons omettre les deux indices dans le vecteur ; nous simplifierons la notation $|j_1; j_2; j, m\rangle \equiv |j, m\rangle$, ce qui limitera également les confusions entre les deux bases. La décomposition du vecteur $|j, m\rangle$ dans la base des $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ s'écrit sous la forme :

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (9.4)$$

¹le produit tensoriel de deux représentations irréductibles de $j > 0$ est une représentation réductible, pouvant être décomposée comme somme de représentations irréductibles : équation (9.7).

elle fait intervenir des coefficients $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} \stackrel{\text{def}}{=} \langle j, m | j_1, m_1; j_2, m_2 \rangle$, choisis dans \mathbb{R} par convention et appelés des “coefficients de Clebsch-Gordan”. Un des objets de ce chapitre est de développer la méthode permettant de déterminer ces coefficients.

▣ **Exercice 9.1** : Montrer que $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} \neq 0$ ssi $m = m_1 + m_2$.

9.1 Inégalité triangulaire : valeurs de j permises

Considérons un sous espace $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$. Cet espace est un espace stable sous les rotations. Nous en déduisons qu’il se décompose comme la réunion de sous espaces propres de \vec{J}^2 , ce que nous écrivons : $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2) = \bigoplus_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} \mathcal{E}(j)$. Une première question à laquelle nous devons répondre est de savoir sur quelles valeurs de j porte la somme. La deuxième question sera de décomposer les vecteurs $|j, m\rangle$ d’un sous espace $\mathcal{E}(j)$ sur les $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$.

- Le nombre quantique m_1 varie entre $-j_1$ et $+j_1$ et m_2 varie entre $-j_2$ et $+j_2$. Puisque $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ nous déduisons que ses valeurs propres m varient entre $-(j_1 + j_2)$ et $j_1 + j_2$, i.e. $j_{\max} = j_1 + j_2$.

- Nous analysons la dégénérescence des valeurs propres m . Si nous considérons la valeur de m maximum, celle-ci n’est pas dégénérée puisque seul $|j_1, j_1; j_2, j_2\rangle$ possède cette valeur propre. Nous déduisons notamment que $|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle$. D’autre part nous constatons que la dégénérescence maximale est donnée par $d_{\max} = 2j_2 + 1$ si $j_2 \leq j_1$ (on peut s’en convaincre aisément après un rapide examen de la figure 9.1 : par exemple la valeur propre $m = 0$ est dégénérée $3 = 2 \times 1 + 1$ fois).

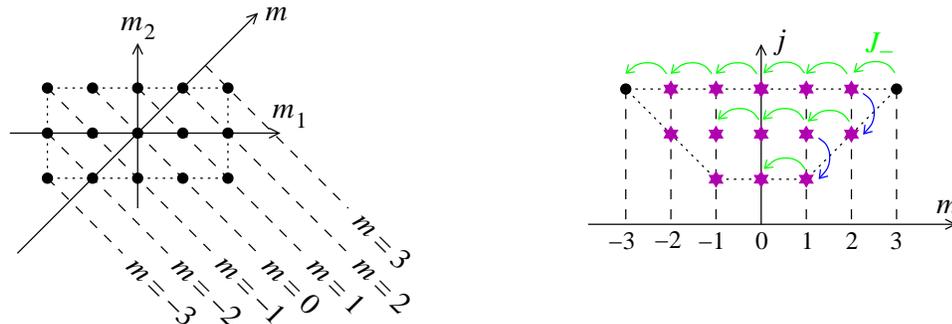


FIGURE 9.1 – Deux bases de $\mathcal{E}(2) \otimes \mathcal{E}(1) = \mathcal{E}(3) \oplus \mathcal{E}(2) \oplus \mathcal{E}(1)$ (on vérifie bien que $5 \times 3 = 7 + 5 + 3$). À gauche : représentation des états $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ pour $j_1 = 2$ et $j_2 = 1$. À droite : représentation des états $|j, m\rangle$. Le long d’une ligne correspondant à une valeur de m donnée, les états en étoiles sont des combinaisons linéaires des états ronds.

- La dégénérescence maximale d_{\max} des valeurs propres m de J_z correspond au nombre de sous espaces $\mathcal{E}(j)$:

$$j_{\max} - j_{\min} + 1 = d_{\max} = 2j_2 + 1 \quad \text{si } j_1 \geq j_2 \tag{9.5}$$

Nous en déduisons que $j_{\min} = j_1 - j_2$. Finalement nous obtenons l’encadrement :

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \tag{9.6}$$

Cette inégalité est parfois appelée “règle du triangle”. Nous pouvons écrire que l’espace se décompose comme :

$$\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2) = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathcal{E}(j) \tag{9.7}$$

$\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ est un espace stable sous les rotations, cependant cette relation montre que cet espace se décompose comme une somme de sous espaces plus petits $\mathcal{E}(j)$ stables sous les rotations.

▣ **Exercice 9.2 (*)** : Vérifier que les dimensions des espaces reliés par l'équation (9.7) coïncident : $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j + 1)$.

9.2 Construction des vecteurs $|j_1, j_2; j, m\rangle$

Nous cherchons maintenant la relation entre les deux bases. Nous considérons les sous espaces $\mathcal{E}(j)$ successivement à partir de la plus grande valeur de j .

Sous espace $\mathcal{E}(j = j_{\max})$.— Nous avons déjà vu que :

$$|j = j_{\max}, m = j_{\max}\rangle = |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle \quad (9.8)$$

Des applications successives de l'opérateur $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ permettent d'exprimer tous les vecteurs $|j = j_{\max}, m\rangle$. Par exemple :

$$J_- |j_{\max}, j_{\max}\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle \quad (9.9)$$

Nous connaissons l'action des opérateurs sur les vecteurs dans les deux membres :

$$\begin{aligned} \sqrt{j_{\max}(j_{\max} + 1) - j_{\max}(j_{\max} - 1)} |j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle \\ = \sqrt{j_1(j_1 + 1) - j_1(j_1 - 1)} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - j_2(j_2 - 1)} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle \end{aligned} \quad (9.10)$$

Finalement nous trouvons :

$$|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle \quad (9.11)$$

En continuant à appliquer J_- nous trouvons l'expression de tous les vecteurs de $\mathcal{E}(j = j_{\max})$.

Sous espace $\mathcal{E}(j = j_{\max} - 1)$.— Nous suivons la même logique : nous partons du vecteur associé à la valeur maximale de m puis appliquons l'opérateur J_- plusieurs fois pour construire les autres vecteurs au sein du sous espace $\mathcal{E}(j = j_{\max} - 1)$. Pour trouver le vecteur $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle$ nous remarquons qu'il est donné comme une combinaison linéaire de $|j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle$ et $|j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle$. D'autre part il doit être orthogonal au vecteur (9.11) (flèche bleue de la figure 9.1). Nous déduisons que :

$$|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle \quad (9.12)$$

Nous lui appliquons ensuite l'opérateur J_- (flèche verte de la figure 9.1) pour construire les autres états de $\mathcal{E}(j = j_{\max} - 1)$.

etc. La procédure consiste donc à parcourir les lignes horizontales de la partie droite de la figure 9.1, à partir du haut, comme l'indiquent les flèches.

▣ **Exercice 9.3 (**)** : *Tenseurs de rang 2.*— Dans l'exercice 8.20, nous avons montré qu'un vecteur est un objet de moment cinétique $j = 1$. Nous avons introduit la notion de tenseur T_{ij} (tenseur de rang 2) comme un objet physique dont les composantes se transforment comme les produits de composantes de 2 vecteurs ($V_i W_j$). Nous avons montré que T_{ij} se décompose comme une somme de trois parties stables sous les rotations (la trace, un tenseur antisymétrique et un tenseur symétrique de trace nulle). Si on considère $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(1) = \bigoplus_j \mathcal{E}(j)$, sur quelles valeurs de j porte la somme ? Quelles sont les dimensions des sous espaces correspondants ? à quelles quantités physiques peut-on associer les différents sous espaces $\mathcal{E}(j)$?

9.3 Composition de deux spins 1/2

Pour illustrer la procédure détaillée dans la section précédente nous considérons le cas de la composition de deux spins $s_1 = s_2 = 1/2$: $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. Le spin total est noté S . Il satisfait $|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2$, *i.e.* $S = 0$ ou 1 . Nous notons $|++\rangle$, $|+-\rangle$, $| - + \rangle$ et $|--\rangle$ les quatres vecteurs propres de S_{1z} et S_{2z} . Nous construisons les états propres de \vec{S}^2 et S_z .

Sous espace $\mathcal{E}(S = 1)$.— Le point de départ est le vecteur

$$|1, 1\rangle = |++\rangle \quad (9.13)$$

L'application de $S_- = S_{1-} + S_{2-}$ sur $|++\rangle$ sous donne successivement :

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \quad (9.14)$$

$$|1, -1\rangle = |--\rangle \quad (9.15)$$

Ces trois états portent le nom “d'état triplet”.

Sous espace $\mathcal{E}(S = 0)$.— Le vecteur $|S = 0, M = 0\rangle$ est orthogonal à $|S = 1, M = 0\rangle$. Nous déduisons l'expression du dernier vecteur :

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \quad (9.16)$$

appelé “état singulet”.

▣ **Exercice 9.4 (*) :** $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(1/2)$.— La composition d'un moment $j_1 = 1$ avec un moment $j_2 = 1/2$ se révèlera utile pour l'étude des corrections relativistes dans l'atome d'hydrogène (chapitre 13). Montrer que les vecteurs de $j = 3/2$ sont :

$$\begin{cases} |3/2, 3/2\rangle &= |1, 1; 1/2, 1/2\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 1; 1/2, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0; 1/2, 1/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0; 1/2, -1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |1, -1; 1/2, 1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle &= |1, -1; 1/2, -1/2\rangle \end{cases} \quad (9.17)$$

et ceux de $j = 1/2$ sont :

$$\begin{cases} |1/2, 1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1; 1/2, -1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 0; 1/2, 1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 0; 1/2, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1; 1/2, 1/2\rangle \end{cases} \quad (9.18)$$

▣ **Exercice 9.5 (*) :** Donner les coefficients de Clebsch-Gordan correspondant à cette décomposition.

▣ **Exercice 9.6 : (Important)** Soit deux moment cinétiques \vec{J}_1 et \vec{J}_2 (par exemple les deux spins de deux particules). On note $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ le moment cinétique total. L'hamiltonien est²

$$H = A \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2. \quad (9.19)$$

²C'est l'hamiltonien effectif qui décrit l'interaction dipolaire magnétique entre les spins du proton et de l'électron lorsque l'atome d'hydrogène est dans son état fondamental, *cf.* § 13.3 sur la structure hyperfine, page 225. C'est aussi la forme de l'Hamiltonien décrivant le couplage spin-orbite, apparaissant dans l'étude de la structure fine de l'atome d'hydrogène, *cf.* § 13.2 page 221.

Montrer que $[H, \vec{J}_1] = i\hbar\mathcal{A} \vec{J}_1 \times \vec{J}_2$ et $[H, \vec{J}] = 0$ Interpréter physiquement ces relations. En écrivant

$$H = \frac{1}{2}\mathcal{A}(\vec{J}^2 - \vec{J}_1^2 - \vec{J}_2^2), \quad (9.20)$$

déduire une base d'états stationnaires. Analyser (physiquement) les dégénérescences des niveaux d'énergie.

▣ **Exercice 9.7 (**)** : Collision entre deux spins 1/2. – Nous étudions l'évolution de l'état de spin d'un proton et d'un neutron entrant en collision. Les spins des deux particules sont notés \vec{S}_1 et \vec{S}_2 . Nous modélisons l'interaction sous la forme

$$H_{\text{int}} = \alpha(t) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (9.21)$$

La fonction $\alpha(t)$ n'est non nulle que sur l'intervalle de temps $[0, T]$ correspondant à la durée de la collision (cf. figure 9.2). Elle est choisie constante sur cet intervalle.

1/ Pour $\alpha(t) = \alpha$ donner les états propres et les valeurs propres de H_{int} .

2/ Initialement les deux spins sont dans l'état $|\psi_{\text{initial}}\rangle = |+-\rangle$. Calculer l'état de spin $|\psi_{\text{final}}\rangle$ après la collision.

3/ Déduire la probabilité de retournement des deux spins $\text{Proba}[|+-\rangle \rightarrow |-+\rangle]$ au cours de la collision. Tracer cette probabilité en fonction du temps d'interaction.

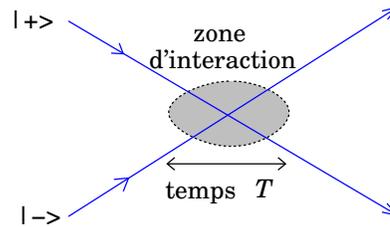


FIGURE 9.2 – Collision entre deux particules.

☺ Les idées importantes :

- Le plus important : la règle du triangle, i.e. l'encadrement (9.6), i.e. la décomposition (9.7).
- La logique pour trouver la relation entre les deux bases (9.3), résumée sur la figure 9.1.
- Dans la pratique, le contenu du chapitre est souvent utilisé pour diagonaliser des hamiltoniens du type de celui de l'exercice 9.6. Le même truc est toujours employé!

Chapitre 10

Introduction à la théorie des collisions

10.1 Ce que le chapitre discute et ce dont il ne parle pas...

La théorie des collisions (ou théorie de la diffusion, “scattering” en anglais) est un aspect très important du formalisme quantique ¹ visant à dégager un certain nombre d’idées et propriétés générales dans la situation où une particule (une onde) subit une collision avec une cible, figure 10.1, i.e. d’autres particules (ou des collisions entre particules dans un accélérateur, figure 11.1).

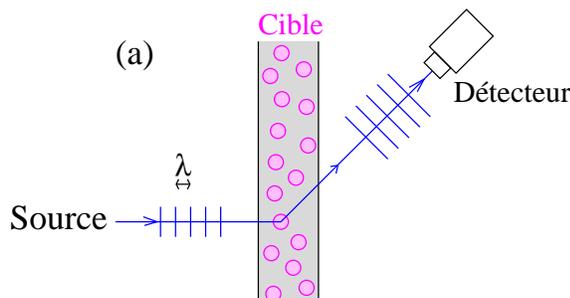


FIGURE 10.1 – Onde (lumière, électrons, neutrons, particules α ...) envoyée sur une cible. Les ronds représentent les centre diffuseurs de la cible (les atomes par exemple).

Cette situation a déjà été rencontrée au cours de ces notes et il est presque inutile de souligner son importance dans des domaines extrêmement variés : nous l’avons évoqué dans l’introduction à plusieurs reprises (expérience de Rutherford, expériences de collisions dans les accélérateurs de particules,...). Notons que le concept de collision fournit des outils puissants pour étudier la thermodynamique des gaz faiblement en interaction (développement du viriel [29],...) par exemple très utile dans le cadre de la physique des gaz atomiques (milieux dilués). Enfin, un dernier contexte dans lequel se déploie la puissance de cette idée est fourni par la matière condensée où la notion de collision est utilisée pour décrire le transport électronique dans des structures de dimensions micrométriques cohérentes (deux problèmes illustrent ce dernier point ainsi que la figure de la couverture) : approche de Landauer-Büttiker [11].

Le sujet serait suffisamment vaste pour occuper un ouvrage complet (voire plusieurs). Pour en toucher du doigt la richesse, considérons une situation physique précise que nous avons

¹Notons également l’existence d’une “théorie des collisions classiques”, développée dans tous les bons livres de mécanique classique (par exemple [27] ou le premier chapitre de l’ouvrage [43]).

évoquée dans le chapitre d'introduction : l'expérience de Rutherford de bombardement d'un film d'or par des particules α . Cette expérience, historique puisqu'elle démontra l'existence du noyau atomique, est bien analysée en considérant que chaque particule α (chargée d'une charge $+2|q_e|$) est déviée par un unique noyau d'or (de charge $+79|q_e|$) via l'interaction coulombienne. Ce régime de *diffusion simple* (figure 10.1) où chaque particule α rencontre un *unique* centre diffuseur reproduit le résultat expérimental. Dans ce régime l'intensité mesurée est une somme *incohérente* des amplitudes associées à une collision sur le site i :

$$I_{\text{simple}} \propto \sum_{\text{diffuseur } i} |\mathcal{A}_{\text{une coll. sur } i}|^2. \quad (10.1)$$

En général l'amplitude dépend des directions incidentes et diffusées et l'intensité présente une dépendance angulaire non triviale.

Plusieurs complications intéressantes pourraient se produire :

(A) Si le paquet d'onde décrivant la particule α était suffisamment étendu spatialement (à l'échelle du réseau cristallin selon lequel s'arrangent les atomes d'or), le processus de diffraction de la particule α serait sensible à la structure cristalline (en pratique cela se produit pour d'autres types d'onde incidentes, comme des rayons X ou des électrons). C'est un régime de *diffusion de Bragg* (figure 10.2.b). Contrairement au cas de la diffusion simple, l'intensité est donnée en ajoutant de manière *cohérente* les amplitudes associées à une collision sur un site :

$$I_{\text{Bragg}} \propto \left| \sum_{\text{diffuseur } i} \mathcal{A}_{\text{une coll. sur } i} \right|^2. \quad (10.2)$$

On observe une figure d'interférences (comme en optique lorsqu'une onde lumineuse est envoyée sur un réseau).

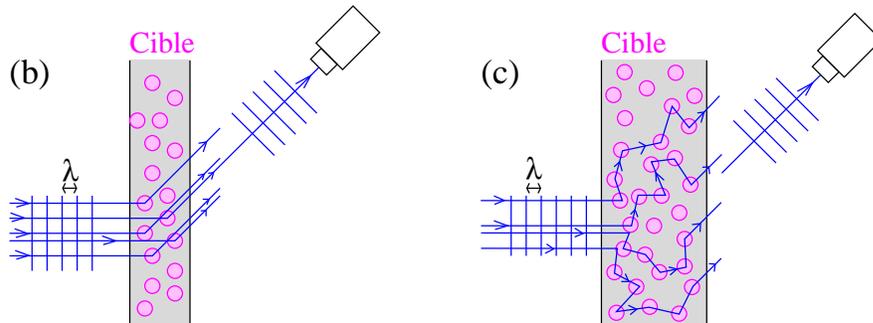


FIGURE 10.2 – (b) : Régime de diffusion de Bragg : l'onde diffuse de manière cohérente sur plusieurs centres diffuseurs. (c) : Régime de diffusions multiples : l'onde diffuse de manière cohérente sur plusieurs diffuseurs et subit des processus de diffusions multiples. Rq. : Sur le schéma, la direction des ondes diffusées par la cible correspond à celle du détecteur pour indiquer la nature des chemins de diffusion détectés ; bien entendu la cible diffuse l'onde dans toutes les directions spatiales a priori.

(B) Si la cible est maintenant plus épaisse, l'onde incidente pourrait avec une forte probabilité d'interagir avec plusieurs centre diffuseurs avant de sortir de la cible d'or ; nous serions dans un régime de *collisions multiples*. On peut encore distinguer un régime incohérent : les amplitudes associées aux chemins de diffusions, notés $\mathcal{C} = (i_1, i_2, \dots, i_N)$, sont ajoutées de manière incohérente

$$I_{\text{Mult.}}^{(\text{incoh.})} \propto \sum_{\text{chemin } \mathcal{C}} |\mathcal{A}_{\mathcal{C}}|^2 \quad (10.3)$$

Si la séquence de collisions est très longue, l'onde diffusée perd la mémoire de la direction incidente et est diffusée de manière isotrope (à l'entrée et à la sortie). Cela correspond au régime de diffusion de la lumière dans un nuage ou dans un verre de lait [20, 2]. Enfin il existe également un régime de diffusions multiples cohérent dans lequel les amplitudes sont ajoutées de façon cohérentes :

$$I_{\text{Mult.}}^{(\text{coh.})} \propto \left| \sum_{\text{chemin } \mathcal{C}} \mathcal{A}_{\mathcal{C}} \right|^2. \quad (10.4)$$

Ce régime plus difficile à observer peut donner lieu à des phénomènes très intéressants de localisation de l'onde par un milieu désordonné (localisation d'Anderson) [2].

(C) La formule de Rutherford décrit la collision de deux particules dont l'énergie cinétique ne change pas au cours de la collision. On parle de diffusion *élastique*. Dans certaines situations la particule incidente pourrait déposer de l'énergie dans la cible : la diffusion est *inélastique*.

(D) On pourrait s'intéresser au cas où la particule incidente possède des degrés de liberté internes (un spin, un degré d'excitation,...) pouvant être affecté par le processus de collision.

Cette petite liste vise simplement à suggérer la variété des questions que nous pourrions légitimement nous poser et à délimiter le champ de la discussion qui va suivre. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à une situation où toutes les complications (A-D) sont absentes et considérer le régime de collision simple ² *élastique* : nous pouvons alors nous ramener à un problème à deux particules (la particule incidente et la particule cible), i.e. à l'étude d'une particule envoyée sur une cible décrite par un potentiel $V(r)$ de portée finie (i.e. décroissant "vite" ³) dans le régime élastique tel que $E_c(t \rightarrow -\infty) = E_c(t \rightarrow +\infty)$. Nous commencerons par analyser la situation unidimensionnelle (déjà abordée brièvement dans les chapitres antérieurs) qui permet déjà de présenter un certain nombre de concepts simplement : matrice S , déphasages, résonance,...

10.2 Théorie des collisions en une dimension

Bien que notre approche de la situation unidimensionnelle est davantage motivée par des buts didactiques, notons qu'elle peut se révéler utile pour décrire de vraies situations physiques. ⁴

10.2.1 Un problème de diffusion sur une ligne semi-infinie – déphasage

Commençons par nous placer dans la situation la plus simple qui soit : nous étudions le problème d'une particule envoyée depuis $x = +\infty$ sur un potentiel décroissant "vite" à l'infini, $V(x \rightarrow \infty) = 0$, et totalement réfléchissant à l'origine, i.e. $V(x < 0) = +\infty$ (figure 10.3). Nous pouvons écrire l'état stationnaire de diffusion d'énergie E dans la région de potentiel nul comme :

$$\psi(x; E) \underset{x \rightarrow \infty}{\simeq} \underbrace{e^{-ikx}}_{\text{incident}} + \underbrace{r(E)e^{+ikx}}_{\text{reflechi}} \quad \text{où } r(E) = e^{i2\eta(E)} \quad (10.5)$$

où la présence du mur réfléchissant à l'origine impose que la probabilité de réflexion soit $|r|^2 = 1$. Dans cette situation simple, l'onde réfléchi ne peut être affectée que par une phase, appelée déphasage $\eta(E)$. Bien que caractérisant le comportement *asymptotique* de la fonction d'onde, cette phase code de nombreuses informations physiques intéressantes sur la région de diffusion, comme nous le discutons maintenant.

²Le régime de diffraction de Bragg est discuté en annexe.

³La question de savoir quand le potentiel décroît assez vite sera laissée en suspens...

⁴Les progrès réalisés ces dernières décennies dans le domaine de la fabrication de micro et nano-structures conductrices permettent aujourd'hui de confiner les électrons dans des structures de basse dimension et de réaliser ainsi des "guides d'onde" pour l'onde électronique. Lorsqu'un unique mode transverse est excité, le système est dans une situation *effectivement* unidimensionnelle.

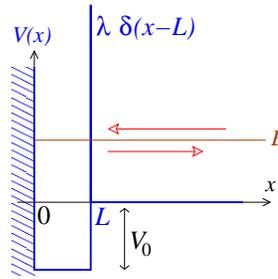


FIGURE 10.3 – Diffusion par un potentiel avec un puits de largeur finie et une barrière.

Considérons un exemple précis de potentiel présentant un puits de profondeur $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ et de largeur L , et une barrière (un potentiel δ en $x = L$) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d^2}{dx^2} - k_0^2 \theta(L-x) + \lambda \delta(x-L) \right) \psi(x) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi(x) \quad \text{pour } x > 0 \quad (10.6)$$

L'étude de cette situation est déjà assez instructive.

Tout d'abord il est utile pour la discussion de trouver l'équation de quantification donnant les énergies des états liés d'énergie $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} < 0$. La fonction d'onde est de la forme $\psi(x) = \frac{\sin Kx}{\sin KL}$ pour $x \in [0, L]$, où $K = \sqrt{k_0^2 - k^2}$, et $\psi(x) = e^{-k(x-L)}$ pour $x \in [L, \infty[$. L'équation de quantification est obtenue en imposant la condition de raccordement de part et d'autre du potentiel $\frac{\hbar^2 \lambda}{2m} \delta(x-L) : \left[\frac{d}{dx} \ln |\psi(x)| \right]_{L^-}^{L^+} = \lambda$, i.e.

$$K \cotg KL = -(k + \lambda) \quad (10.7)$$

dont nous notons l'ensemble des solutions $\{E_n\}_{n=1, \dots, N_B}$. Cette équation peut être résolue graphiquement. Par exemple il est facile de voir qu'en l'absence de la barrière ($\lambda = 0$) un nouvel état lié apparaît chaque fois que $k_0 = \pi(n + \frac{1}{2})$, $n \in \mathbb{N}$.

▣ **Exercice 10.1** : Vérifier cette dernière assertion.

Tournons nous maintenant vers notre principal objet d'étude, à savoir les propriétés de la diffusion, pour $E = +\frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0$. La fonction d'onde dans le puits s'écrit $\psi(x) = [e^{-ikL} + r e^{+ikL}] \frac{\sin Kx}{\sin KL}$ où $K = \sqrt{k_0^2 + k^2}$ [le préfacteur est choisi afin d'assurer la continuité avec (10.5)]. Le raccordement des deux expressions nous donne l'expression du coefficient de réflexion

$$r(E) e^{2ikL} = e^{2i\eta(E) + 2ikL} = -\frac{K \cotg KL + ik + \lambda}{K \cotg KL - ik + \lambda} \quad (10.8)$$

Nous pouvons facilement vérifier que lorsque $k_0 = 0$ et $\lambda = 0$ (ou de manière équivalente si $k \rightarrow \infty$) le membre de droite se comporte comme $-e^{2ikL}$, i.e. $\eta(E \rightarrow \infty) = \frac{\pi}{2} \bmod \pi$.

Relation avec le spectre d'états liés Définissant la solution d'une équation différentielle (l'équation de Schrödinger), le coefficient de réflexion (l'amplitude de probabilité de réflexion) possède des propriétés d'analyticité nous permettant d'établir une correspondance entre cette propriété des états stationnaires de diffusion ($E > 0$) et les états liés du problème. Ce point se comprend en écrivant la fonction d'onde $\psi(x; E = +k^2) \propto \frac{1}{r(E)} e^{-ikx} + e^{ikx}$. Cette solution est également une solution de l'équation de Schrödinger pour $E < 0$ (i.e. $k = \sqrt{E + i0^+} \rightarrow ik$), $\psi(x; E = -k^2) \propto \frac{1}{r(E = -k^2 + i0^+)} e^{kx} + e^{-kx}$, cependant la normalisabilité est obtenue dans ce cas en écrivant $r(E + i0^+) = \infty$. Autrement dit : les états liés du problème sont les solutions de l'équation

$$r(E) = \infty \text{ pour } E \in \{E_n\}_{n=1, \dots, N_B} \quad (10.9)$$

ce qui est manifeste en notant que l'équation de quantification (10.7) a pour solution les pôles de l'équation (10.8).

Cette relation entre propriétés de la diffusion (i.e. du continuum d'états pour $E > 0$) et les états liés (i.e. spectre discret pour $E < 0$) s'illustre notamment à travers le *théorème de Levinson* (1949) qui montre que le déphasage permet de compter les états liés :

$$N_B = \# \text{ d'états liés} = \frac{\eta(0) - \eta(\infty)}{\pi} \quad (10.10)$$

où il est entendu que la fonction $\eta(E)$ est une fonction continue de l'énergie ⁵ (voir le § 133 de [28]) que nous illustrons sur la figure 10.4 dans le cas du potentiel de la figure 10.3.

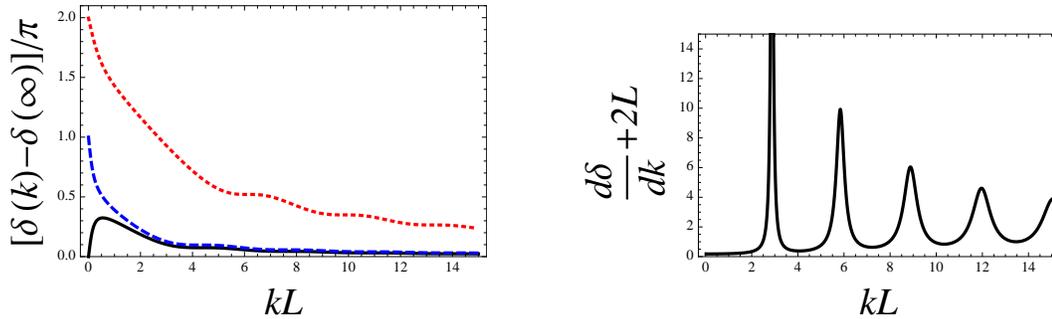


FIGURE 10.4 – À gauche : Déphasage en fonction de k pour différentes profondeurs de puits de largeur $L = 1$ en l'absence de barrière ($\lambda = 0$) : $k_0 = \frac{\pi}{2} - 0.1$, $\frac{\pi}{2} + 0.1$ et $3\frac{\pi}{2} + 0.1$ (pour $\lambda = 0$ les états liés apparaissent dans le puits pour $k_0 = \pi(n + \frac{1}{2})$). Les courbes illustrent le théorème de Levinson donnant le nombre d'états liés dans le puits : $N_B = \frac{1}{\pi}[\eta(0) - \eta(\infty)]$. À droite : $\frac{d\eta}{dk} + 2L$ pour $k_0 = 0$ et $\lambda = 10/L$.

Résonances Nous simplifions maintenant le problème et considérons la situation en l'absence du puits, $k_0 = 0$, avec une barrière $\lambda \neq 0$.

$$r(E) = e^{2i\eta(E)} = -\frac{e^{+ika} + \frac{\lambda}{k} \sin ka}{e^{-ika} + \frac{\lambda}{k} \sin ka} e^{-2ikL} \quad (10.11)$$

La présence de la barrière nous permet de varier le “couplage” entre la région $[0, L]$ et la région semi-infinie, $x > L$. En particulier pour $\lambda = \infty$ les deux régions sont découplées : sur $[0, L]$ nous sommes ramenés à un problème d'états liés ($\psi(0) = \psi(L) = 0$) dont la solution est le spectre d'états liés de la boîte quantique, $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$ et $\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x$ avec $k_n = \frac{n\pi}{L}$ pour $n \in \mathbb{N}^*$. Sur $[L, \infty[$ nous retrouvons les solutions libres $\psi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin k(x - L)$ avec $k \in \mathbb{R}^+$.

Nous pouvons maintenant montrer que lorsque λ fini mais grand, le problème de diffusion garde la trace des états liés obtenus à la limite $\lambda \rightarrow \infty$.

✎ **Exercice 10.2** : On analyse la limite $\lambda \rightarrow \infty$ (en pratique $\lambda \gg k$)

a) Montrer que $e^{2i\eta(E)+2ikL} \underset{k \sim \tilde{k}_n}{\simeq} -\frac{k - \tilde{k}_n - i\gamma_n}{k - \tilde{k}_n + i\gamma_n}$ où $\tilde{k}_n \simeq k_n(1 - \frac{1}{\lambda L})$ et $\gamma_n \simeq k_n^2/(\lambda^2 L)$.

b) Une analyse en énergie montrerait que

$$e^{2i\eta(E)+2ikL} \underset{E \sim \tilde{E}_n}{\simeq} -\frac{E - \tilde{E}_n - i\Gamma_n/2}{E - \tilde{E}_n + i\Gamma_n/2} \quad (10.12)$$

⁵L'équation (10.8) ne donne le déphasage $\eta(E)$ que modulo π . Une autre formulation du théorème de Levinson est : $N_B = \#$ de discontinuité de $\eta(E)$ modulo π .

Donner l'expression de \tilde{E}_n et Γ_n . Analyser le mouvement de $r(E)$ dans le plan complexe.

c) Tracer l'allure de $\frac{d\eta}{dk} + 2L$. Pourquoi parle-t-on de "résonance" ?

Les résonances (pics de largeurs $\delta E \sim \Gamma_n$ de la figure 10.4) s'interprètent comme des états quasi-liés, de grande durée de vie \hbar/Γ_n . Nous montrerons en effet dans un problème (problème C page 265) que $\tau(E) \stackrel{\text{def}}{=} \hbar \frac{d\eta}{dE} = \frac{m}{\hbar k} \frac{d\eta}{dk}$ s'interprète comme le *temps de retard de l'onde à la réflexion* dû à l'interaction. Un pic indique donc que la particule passe un temps très long dans la région d'interaction (ici $[0, L]$).

La situation que nous sommes en train d'analyser est tout à fait analogue à ce qui se produit dans les accélérateurs de particules : certaines particules subissant une collision sont susceptibles de former un état quasi-lié (une résonance) qui se manifeste par un pic dans la section efficace de collision (la probabilité de diffuser l'une sur l'autre). Le pic s'interprète comme la formation d'une nouvelle particule de durée de vie finie \hbar/Γ_n .

Conclusion L'analyse détaillée de la situation très simple de la figure 10.3 nous a montré deux points intéressants :

- l'étude des propriétés de diffusion (i.e. du continuum, $E > 0$), précisément du *comportement asymptotique* la fonction d'onde et du déphasage $\eta(E)$, donne accès à des propriétés des états liés du problème (à $E < 0$).
- D'autre part nous avons introduit le concept de "résonance". L'amplitude de diffusion (ici le coefficient de réflexion) signale l'existence d'états quasi-liés (correspondant à des sauts de π du déphasage).

10.2.2 Diffusion unidimensionnelle – matrice S

Nous considérons dans ce paragraphe la situation légèrement plus compliquée de la diffusion d'une particule par un potentiel $V(x)$ défini sur \mathbb{R} et supposer décroître "rapidement" à l'infini $V(x \rightarrow \pm\infty) = 0$. Cette analyse nous permet d'introduire le concept de matrice S et de comprendre comme se généralise la notion de déphasage introduite au paragraphe précédent.

Pour toute énergie positive $E = +\frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0$, l'équation de Schrödinger admet deux solutions linéairement indépendantes. Une base de solutions dont nous donnons aisément une interprétation physique est formée des deux solutions présentant les comportements asymptotiques suivants :

$$\psi_G(x; E) \simeq \begin{cases} e^{+ikx} + r(E) e^{-ikx} & \text{pour } x \rightarrow -\infty \\ t(E) e^{+ikx} & \text{pour } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (10.13)$$

$$\psi_D(x; E) \simeq \begin{cases} t'(E) e^{-ikx} & \text{pour } x \rightarrow -\infty \\ e^{-ikx} + r'(E) e^{+ikx} & \text{pour } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (10.14)$$

La première de ces solutions décrit la situation physique où la particule incidente depuis $-\infty$ est diffusée vers la gauche, resp. la droite, avec une amplitude de probabilité r , resp. t (nous sous-entendons la dépendance en énergie). L'état stationnaire $\psi_D(x; E)$ décrit une particule incidente de $+\infty$ et met en jeu les amplitudes de probabilité r' , t' .

Nous regroupons ces quatre coefficients complexes dans la matrice 2×2 , appelée *matrice de diffusion* (matrice S).

$$S \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \quad (10.15)$$

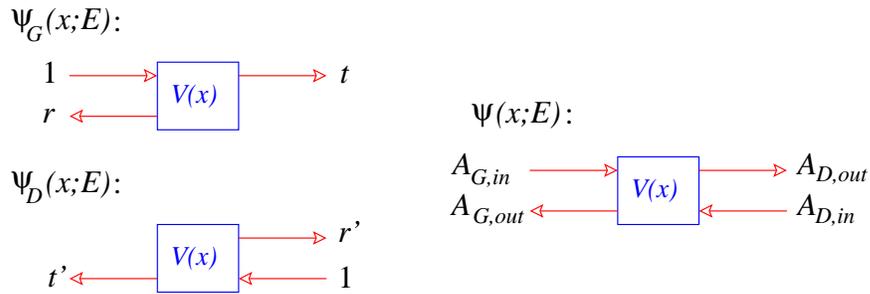


FIGURE 10.5 – Différents états stationnaires de diffusion décrivant la situation unidimensionnelle.

La solution la plus générale de l'équation de Schrödinger est une combinaison linéaire des deux solutions écrites plus haut :

$$\psi(x; E) = A_{G,in} \psi_G(x; E) + A_{D,in} \psi_D(x; E) \quad (10.16)$$

décrivant la situation physique où la particule est injectée à la fois depuis la gauche et depuis la droite. La matrice S permet alors de relier les amplitudes entrantes $A_{G,in}$, $A_{D,in}$ aux amplitudes sortantes (figure 10.5) :

$$\begin{pmatrix} A_{G,out} \\ A_{D,out} \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A_{G,in} \\ A_{D,in} \end{pmatrix} \quad (10.17)$$

▣ **Exercice 10.3** : Écrire explicitement la solution (10.16) dans les deux régions asymptotiques et interpréter (10.17)

▣ **Exercice 10.4** : Montrer que la conservation de la probabilité (i.e. $J_{G,D}(x \rightarrow -\infty) = J_{G,D}(x \rightarrow +\infty)$ où $J_{G,D}(x) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi_{G,D}^* \frac{d\psi_{G,D}}{dx}]$) est assurée si la matrice est unitaire $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$.⁶

Nous montrons maintenant comment nous pouvons retrouver la notion de déphasage dans cette situation. Pour cela nous introduisons une autre base d'états stationnaires d'énergie E :

$$\Psi_\sigma(x) \underset{|x| \rightarrow \infty}{\simeq} [a_\sigma \theta(x) + b_\sigma \theta(-x)] \cos(k|x| + \eta_\sigma(E)) \quad (10.18)$$

où $\sigma = \pm$ est un indice discret.⁷ Nous avons introduit deux déphasages $\eta_\sigma(E)$. Nous cherchons à établir une relation entre les deux bases d'états. Pour cela nous décomposons chaque état dans la base de départ $\Psi_\sigma(x) = C_\sigma \psi_G(x; E) + \psi_D(x; E)$. En comparant les comportements asymptotiques en $x \rightarrow +\infty$ nous obtenons $r' + C_\sigma t = e^{2i\eta_\sigma}$ et en $x \rightarrow -\infty$: $t' + C_\sigma r = C_\sigma e^{2i\eta_\sigma}$. En éliminant C_σ les deux équations conduisent à $e^{4i\eta_\sigma} - (r + r')e^{2i\eta_\sigma} - tt' + rr' = 0$. Autrement dit, nous venons de montrer que les deux états $\Psi_+(x)$ et $\Psi_-(x)$ sont les deux états propres de la matrice de diffusion. Ils sont appelés les *ondes partielles*. Les déphasages correspondent aux phases des valeurs propres de la matrice S :

$$\boxed{\det(S - e^{2i\eta_\sigma} \mathbf{1}) = 0} \quad (10.19)$$

Nous retrouverons cette idée générale.⁸

⁶Notons que la réciproque est moins facile à prouver : l'orthonormalisation de la base d'états $\{\psi_G, \psi_D\}$ implique l'unitarité de S .

⁷**Potentiel pair.**— Remarquons que c'est seulement lorsque le potentiel est symétrique $V(x) = V(-x)$ que les deux états stationnaires possèdent une symétrie sous la parité. Dans ce cas $a_\sigma = \sigma b_\sigma$ et $\Psi_+(x)$ et $\Psi_-(x)$ sont respectivement les états pair et impair.

⁸Notons que dans la situation semi-infinie analysée dans le paragraphe précédent, le coefficient de réflexion joue le rôle de matrice de diffusion $S = r = e^{2i\eta}$.

Règle de somme de Krein-Friedel Nous discutons une relation entre matrice S et spectre du problème.⁹ Pour cela nous considérons que le système est maintenant dans un volume fini, sur un intervalle $[-R; +R]$ sur les bords duquel nous imposons des conditions de Dirichlet $\psi(\pm R) = 0$. Le spectre est alors quantifié, ce qui prend une forme sympathique dans la base des ondes partielles : $\Psi_\sigma(\pm R) = 0$ i.e. $k_n R + \eta_\sigma(E_n) + \pi/2 = n\pi$, où $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$. Afin d'analyser la limite thermodynamique $R \rightarrow \infty$, nous introduisons la notation $\delta k_n = k_{n+1} - k_n$. Nous voyons que l'équation de quantification prend la forme $\frac{1}{\delta k_n} \simeq \frac{R}{\pi} + \frac{1}{\pi} \frac{d\eta_\sigma(E_n)}{dk_n}$. Le premier terme s'interprète comme la densité d'états en l'absence du potentiel diffusant $1/\delta k_n^{(0)} = R/\pi$, dans le canal σ . Nous montrons ainsi que les déphasages sont reliés à la variation de densité d'états¹⁰ induite par l'introduction du potentiel diffusant :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx [\rho(x; E) - \rho_0(x; E)] = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma=\pm} \frac{d\eta_\sigma(E)}{dE} = \frac{1}{2i\pi} \frac{d}{dE} \ln \det S(E) \quad (10.20)$$

(où nous avons utilisé que $\text{tr} \ln = \ln \det$).

Démonstration du théorème de Levinson La règle de somme de Krein-Friedel est une relation qui nous donne la variation de la densité d'états¹¹ $\delta\rho(E)$ induite par l'introduction d'un potentiel diffusant (codé dans la matrice S). La règle de somme nous fournit une expression de $\delta\rho(E)$ dans la partie positive du spectre (continuum). En admettant que l'introduction du potentiel ne change pas le nombre total d'états mais ne fait que redistribuer leur répartition (éventuellement en envoyant dans \mathbb{R}^- , i.e. produire des états liés), nous pouvons écrire

$$N_B + \int_0^\infty dE \delta\rho(E) = 0, \quad (10.21)$$

où N_B est le nombre d'états liés. Nous utilisons maintenant la relation (10.20) pour exprimer l'intégrale $\int_0^\infty dE \delta\rho(E) = \frac{1}{\pi} \sum_\sigma \int_0^\infty dE \frac{d\eta_\sigma(E)}{dE}$, i.e.

$$N_B = \frac{1}{\pi} \sum_\sigma [\eta_\sigma(0) - \eta_\sigma(\infty)] \quad (10.22)$$

Le théorème de Levinson apparaît donc comme une règle de somme sur la règle de somme de Friedel.

10.2.3 Conclusion

Jusqu'à présent nous avons dégagé quelques propriétés sur la matrice S , qui s'avèrent générales : relation entre matrice S et propriétés spectrales (relation avec les états liés, relation avec les états quasi-liés, relation avec la densité d'états). Nous avons également introduit la notion de déphasage dans une situation (presque) triviale (la diffusion sur le demi axe \mathbb{R}^+) et avons montré comment cette notion apparaît dans une situation légèrement plus complexe (diffusion sur \mathbb{R}). Ce dernier cas nous a permis d'introduire le concept de matrice de diffusion et nous avons démontré que les *déphasages sont les phases des valeurs propres* $e^{2i\eta_\sigma(E)}$ de la matrice S . Malgré ces progrès nous n'avons toutefois pas encore expliqué comment il est possible de calculer la matrice S dans une situation générale. C'est l'objet du prochain paragraphe.

⁹Cette relation est assez célèbre ; la discussion du présent paragraphe a été développée dans la référence [40].

¹⁰Nous notons $\rho(x; E) = \sum_n |\varphi_n(x)|^2 \delta(E - E_n)$ la densité d'états locale.

¹¹Il s'agit de la variation de la densité d'états *totale* $\rho(E) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_n \delta(E - E_n)$. Celle-ci diverge avec le volume du système, cependant l'équation (10.20) montre que la différence des deux quantités infinies, " $\delta\rho(E) = \rho(E) - \rho_0(E)$ ", est finie.

10.3 Formulation générale

Le paragraphe suivant fait référence à la notion de fonction de Green introduite en annexe.

☺ Une étude des exercices 10.5 et 10.7 est conseillée à ce stade.

Équation de Lippmann-Schwinger

Séparons l'hamiltonien en une partie libre, notée H_0 , et le potentiel donnant lieu au processus de diffusion, noté V (cette séparation est nécessaire afin de définir des états asymptotiquement libres) : $H = H_0 + V$. Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire dans une situation de diffusion (spectre continu) : $(E - H)|\psi_E\rangle = 0$, que nous pouvons écrire $(E - H_0)|\psi_E\rangle = V|\psi_E\rangle$. Nous sommes maintenant tentés de diviser membres de gauche et de droite par l'opérateur $E - H_0$ afin d'obtenir une équation pour l'état stationnaire. Ce faisant nous devons prendre garde à deux choses : le premier point (le plus délicat) est que l'opérateur $(E - H_0)$ n'est pas inversible. En effet, nous étudions ici les états de diffusion appartenant au continuum d'états de H , or $\text{Spec}(H_0) = \mathbb{R}^+ \subset \text{Spec}(H)$. Pour $E \in \mathbb{R}^+$, l'inversion de $(E - H_0)$ conduit soit à la fonction de Green retardée $G^+(E) = (E - H_0 + i0^+)^{-1}$, soit à la fonction de Green avancée $G^-(E) = (E - H_0 - i0^+)^{-1}$ (cf. annexe). Le deuxième point est que l'équation homogène $(E - H_0)|\psi_E\rangle = 0$ admet pour solution un solution $|\psi_E^{(0)}\rangle$ du problème libre, $(E - H_0)|\psi_E^{(0)}\rangle = 0$. Finalement nous aboutissons à l'équation de Lippmann-Schwinger pour les états stationnaires sortants (+) ou entrants (-) :

$$\boxed{|\psi_E^\pm\rangle = |\psi_E^{(0)}\rangle + G_0^\pm(E)V|\psi_E^\pm\rangle} \quad (10.23)$$

La nature sortante ou entrante se déduit des comportements asymptotique des fonctions de Green retardée et avancée discutés dans l'annexe (On pourra également étudier l'exercice 10.6). Écrite en représentation d'espace, cette équation est une équation intégrale pour les états stationnaires :

$$\psi_E^\pm(r) = \psi_E^{(0)}(r) + \int dr' G_0^\pm(r, r'; E) V(r') \psi_E^\pm(r') \quad (10.24)$$

La situation physique représentée sur la figure 10.6 correspond à l'état sortant $\psi_E^+(r)$.

La fonction de Green est particulièrement adaptée à l'écriture d'un développement en puissances du potentiel. Écrivant $\frac{1}{z-H} - \frac{1}{z-H_0} = \frac{1}{z-H_0} V \frac{1}{z-H}$, nous déduisons que $G = G_0 + G_0 V G$ (équation de Dyson). Nous pouvons ainsi écrire $G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots$. En procédant de manière analogue dans l'équation de Lippmann-Schwinger, $|\psi_E^\pm\rangle = |\psi_E^{(0)}\rangle + G_0^\pm V |\psi_E^{(0)}\rangle + G_0^\pm V G_0^\pm V |\psi_E^{(0)}\rangle = (1 + G_0^\pm V + G_0^\pm V G_0^\pm V + \dots) |\psi_E^{(0)}\rangle$, nous aboutissons à l'équation

$$\boxed{|\psi_E^\pm\rangle = (\mathbf{1} + G^\pm(E)V) |\psi_E^{(0)}\rangle} \quad (10.25)$$

qui nous fournit en principe un moyen de construire l'état de diffusion $|\psi_E^\pm\rangle$, à partir de l'état libre $|\psi_E^{(0)}\rangle$. Notons toutefois que nous n'avons fait que repousser la difficulté (résoudre une équation intégrale) dans le calcul de la fonction de Green exacte du problème avec potentiel. L'exercice suivant montre néanmoins que cette équation peut être résolue exactement dans un cas simple.

☺ Une d'application de ces résultats un peu formels est l'exercice 10.8.

Approximation de Born Lorsque le potentiel diffusant est suffisamment faible (ou que l'énergie de la particule incidente est grande), une bonne approximation qui simplifie la

construction de l'état stationnaire de diffusion peut être de remplacer l'état stationnaire par l'état libre dans le membre de droite de l'équation de Lippmann-Schwinger (10.23) ou (10.24) :

$$|\psi_E^\pm\rangle^{(\text{Born})} \simeq (\mathbf{1} + G_0^\pm(E)V)|\psi_E^{(0)}\rangle \quad (10.26)$$

Matrice T On introduit parfois la matrice T définie par $G(E)V = G_0(E)T(E)$, i.e. $T(E) = V + V G(E) V$. L'état stationnaire s'exprime alors comme $|\psi_E^\pm\rangle = (\mathbf{1} + G_0^\pm(E)T^\pm(E))|\psi_E^{(0)}\rangle$, ce qui montre que la matrice T joue le même rôle, dans l'état stationnaire exact, que le potentiel V dans l'approximation de Born. Pour en savoir plus je renvoie à l'ouvrage plus spécialisé [15].

Matrice S

Nous avons introduit la matrice S dans la situation unidimensionnelle comme une matrice couplant des canaux entrants aux canaux sortants. Cette idée se généralise formellement : en général les états de diffusion sont repérés par leur énergie et un ensemble de nombres quantique (la direction de l'onde incidente, ou le moment orbital,...) appelés "*indices de canaux de diffusion*". Nous regroupons tous ces nombres quantiques dans un indice a, b , etc. Les éléments de matrice S sont alors définis comme [33] :

$$S_{ab} = \langle \psi_a^- | \psi_b^+ \rangle \quad (10.27)$$

(de même que dans le cas unidimensionnel).

10.4 Diffusion dans la situation bidimensionnelle

L'analyse de la situation en dimension supérieure à 1 nous permet d'introduire une nouvelle notion centrale de la théorie de la diffusion : la notion de section efficace. Si cette motivation peut paraître "scolaire", cependant il n'en est rien : l'étude du cas bidimensionnel est devenu très intéressant depuis qu'il est possible de réaliser des gaz d'électrons piégés à l'interface de deux semiconducteurs. À suffisamment basse température (qq K) la physique de ces électrons est effectivement bidimensionnelle (on pourra voir la discussion du chapitre 15).

10.4.1 Section efficace

Dans une expérience de collision, une particule est envoyée depuis l'infini sur une cible (figure 10.6) qui diffuse une onde sortante. Revenons un instant sur la situation unidimensionnelle : la fonction d'onde (10.13) est décomposée en une onde incidente $\psi_{\text{inc}}(x \rightarrow -\infty) \simeq e^{+ikx}$ et une onde sortante, de part et d'autre du potentiel diffuseur $\psi_{\text{ref}}(x \rightarrow -\infty) \simeq re^{-ikx}$ et $\psi_{\text{trans}}(x \rightarrow +\infty) \simeq te^{+ikx}$. Vu de l'infini, le potentiel agit comme une source à l'origine répartissant le courant incident, $+\frac{\hbar k}{m}$, dans les différentes directions de l'espace ($-|r|^2 \frac{\hbar k}{m}$ à gauche et $|t|^2 \frac{\hbar k}{m}$ à droite). Revenons maintenant à la situation bidimensionnelle et écrivons la fonction d'onde, asymptotiquement libre, décrivant la même situation :

$$\psi_{\vec{k}}^-(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \underbrace{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}_{\text{incidente}} + \underbrace{\frac{f(\theta)}{\sqrt{r}} e^{ikr}}_{\text{diffusée}} \quad (10.28)$$

où le premier terme décrit la particule envoyée sur la source avec une impulsion $\hbar\vec{k}$. Le second terme décrit une onde émise depuis le centre diffuseur (le diffuseur joue le rôle de source effective).

Afin de nous en convaincre, nous calculons les densités de courant associés aux deux termes ; $\vec{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi_{\text{inc}}^* \vec{\nabla} \psi_{\text{inc}}] = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$. Pour calculer le courant diffusé, utilisons ¹² $\vec{\nabla} \psi_{\text{diff}} = [(ik -$

¹²Rappelons l'expression du gradient en coordonnées polaires $\vec{\nabla} = \vec{u}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \vec{u}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta}$.

$\frac{1}{2r})\vec{u}_r + \frac{[\ln f(\theta)]'}{r}\vec{u}_\theta] \psi_{\text{diff}}$, i.e. $\vec{J}_{\text{diff}} \simeq \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{r} |f(\theta)|^2 \vec{u}_r$. La fonction $f(\theta)$ caractérisant la distribution angulaire de l'onde diffusée par la cible est appelée *amplitude de diffusion*. Elle permet donc de calculer la *probabilité pour que la particule soit diffusée par la cible*, donnée par le rapport du courant total diffusé $\int_0^{2\pi} d\theta r \|\vec{J}_{\text{diff}}\|$ et du courant incident \vec{J}_{inc} . Cette quantité (qui a la dimension d'une longueur en 2D) est appelée la *section efficace totale*

$$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\int_0^{2\pi} d\theta r \|\vec{J}_{\text{diff}}\|}{\|\vec{J}_{\text{inc}}\|} = \int_0^{2\pi} d\theta |f(\theta)|^2 \quad (10.29)$$

Une autre quantité intéressante qui code non seulement la probabilité pour que la particule soit diffusée, mais en plus la distribution angulaire du courant diffusé, est la *section efficace différentielle*; elle mesure le rapport du courant de particules détectées dans un détecteur d'ouverture angulaire $d\theta$ placé à distance r de la cible (figure 10.6), $r d\theta \|\vec{J}_{\text{diff}}\|$, et de la densité de courant incident \vec{J}_{inc} :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{courant mesuré}}{\text{densité de courant incident}} = \frac{r d\theta \|\vec{J}_{\text{diff}}\|}{\|\vec{J}_{\text{inc}}\|} \Rightarrow \boxed{\frac{d\sigma}{d\theta} = |f(\theta)|^2} \quad (10.30)$$

Approximation de Born

Nous appliquons l'équation (10.26) pour obtenir une forme approchée de l'amplitude de diffusion. Nous injectons l'état libre $\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ dans (10.26) et obtenons l'état (sortant) :

$$\psi_{\vec{k}}^{(\text{Born})}(\vec{r}) \simeq e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \int d\vec{r}' G_0^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \quad (10.31)$$

Nous avons besoin de la fonction de Green retardée libre, donnée par une fonction de Hankel (Bessel de troisième espèce, cf. annexe A page 257) :

$$G_0^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \frac{m_e}{2i\hbar^2} H_0^{(1)}(kR) \underset{R \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{m_e}{\hbar^2 i \sqrt{2i\pi k R}} e^{ikR} \quad (10.32)$$

où $R = \|\vec{r} - \vec{r}'\|$. Dans l'équation (10.31), le potentiel contraint le point \vec{r}' à se trouver à une distance typique r_0 de l'origine (où r_0 désigne la portée du potentiel), alors que le point \vec{r} se trouve dans la région asymptotique, au niveau du détecteur. Nous pouvons donc utiliser le développement limité $\|\vec{r} - \vec{r}'\| \simeq r - \vec{u}_r \cdot \vec{r}'$ où $\vec{u}_r = \vec{r}/r$. En insérant cette expression dans (10.31) nous obtenons

$$\psi_{\vec{k}}^{(\text{Born})}(\vec{r}) \simeq e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \frac{m_e}{\hbar^2 i \sqrt{2i\pi k r}} e^{ikr} \int d\vec{r}' V(\vec{r}') e^{i(\vec{k} - k\vec{u}_r)\cdot\vec{r}'} \quad (10.33)$$

En introduisant la notation $\vec{k}' \stackrel{\text{def}}{=} k\vec{u}_r$ pour désigner le vecteur d'onde des particules détectées, nous identifions l'expression approchée de l'amplitude de diffusion, que nous notons plus suggestivement $f(\vec{k}', \vec{k}) \equiv f(\theta)$

$$\boxed{f^{(\text{Born})}(\vec{k}', \vec{k}) \simeq \frac{m_e}{\hbar^2 i \sqrt{2i\pi k}} \tilde{V}(\vec{k}' - \vec{k})} \quad (10.34)$$

où $\tilde{V}(\vec{q}) = \int d\vec{r} V(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ est la transformée de Fourier du potentiel (notons que $\frac{m_e}{\hbar^2} \tilde{V}(\vec{q})$ est sans dimension en 2D). La quantité a le sens d'une amplitude de probabilité pour que l'onde incidente d'impulsion $\hbar\vec{k}$ soit diffusée dans un état d'impulsion $\hbar\vec{k}'$.

Validité ?????

10.4.2 Diffusion par un potentiel radial – ondes partielles et déphasages

Le problème libre dans une base de fonctions symétriques sous les rotations

La théorie des collisions discute comment les états libres sont couplés par le potentiel diffuseur. Il convient donc de discuter précisément des bases libres adaptées. La base naturelle introduite dans les chapitres précédent est celle des ondes planes $\frac{1}{2\pi} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Il est aussi utile de discuter une base d'états libres classés par leur moment orbital (i.e. leurs propriétés sous les rotations). En écrivant le Laplacien sous la forme $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta}$, nous voyons que les états propres symétriques par rotation sont des fonctions cylindriques¹³ (fonction de Bessel, cf. annexe A page 257) :

$$\phi_{k,m}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{k}{2\pi}} J_m(kr) e^{im\theta} \text{ avec } k \in \mathbb{R}^+ \text{ et } m \in \mathbb{Z} \quad (10.35)$$

où m est le moment orbital (rappelons que l'opérateur de moment orbital est $\ell_z = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x) = -i\hbar\partial_\theta$).

Une relation utile pour la suite est de savoir comment décomposer une onde plane dans la base de ces fonctions. Pour cela nous écrivons que l'onde plane pour le vecteur $\vec{k} = k\vec{u}_z$ est $e^{ikr \cos \theta} = \sum_m a_m e^{im\theta}$. Les coefficients sont donnés par $a_m = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{-im\theta + ikr \cos \theta}$. Nous reconnaissons la représentation intégrale des fonctions de Bessel, éq. (A.31) page 261,

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{m \in \mathbb{Z}} i^m J_m(kr) e^{im\theta} \quad (10.36)$$

Relation entre le déphasage et la section efficace

Nous avons vu sur le cas unidimensionnel que les déphasage sont associés aux *ondes partielles*, i.e. aux états propres de la matrice S . Dans la situation invariante par rotation que nous sommes en train de considérer, ces états propres sont des états symétriques sous les rotations (rappelons nous que les états propres de S sont aussi des états propres de l'hamiltonien). Pour le potentiel radial, Les ondes partielles sont donc les états propres de H et de ℓ_z , que nous notons $\Psi_{k,m}(\vec{r}) = u_{k,m}(r) e^{im\theta}$.

La partie radiale de la fonction d'onde est solution de l'équation différentielle

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{m^2}{r^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} V(r) \right) u_{k,m}(r) = k^2 u_{k,m}(r) \quad (10.37)$$

(ne pas confondre la masse, notée ici m_e , avec le moment orbital m !)

Si le potentiel décroît suffisamment vite, la solution se comporte asymptotiquement comme

$$u_{k,m}(r \rightarrow \infty) \simeq \frac{1}{\sqrt{r}} \cos \left(kr - |m| \frac{\pi}{2} + \eta_m(E) - \frac{\pi}{4} \right) \quad (10.38)$$

où le déphasage $\eta_m(E)$ de l'onde partielle est mesuré relativement au comportement de la solution libre $u_{k,m}^{(0)}(r) = J_m(kr) \sim \frac{1}{\sqrt{r}} \cos \left(kr - |m| \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4} \right)$ d'après (A.32) (i.e. $\eta_m = 0$ si $V(r) = 0$).

Nous pouvons identifier le comportement asymptotique de l'état stationnaire de diffusion avec sa décomposition sur les ondes partielles

$$\psi_{k\vec{u}_z}(\vec{r}) = \sum_m c_m u_{k,m}(r) e^{im\theta} \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} e^{ikr \cos \theta} + \frac{f(\theta)}{\sqrt{r}} e^{ikr} . \quad (10.39)$$

¹³Les $\phi_{k,m}(\vec{r})$ sont les fonctions propres de l'énergie, $-\Delta \phi_{k,m}(\vec{r}) = k^2 \phi_{k,m}(\vec{r})$, et du moment orbital $-i\hbar \partial_\theta \phi_{k,m}(\vec{r}) = m \phi_{k,m}(\vec{r})$.

Les coefficients c_m sont obtenus en imposant que $\sum_m c_m u_{k,m}(r) e^{im\theta} - e^{ikr \cos \theta}$ soit une onde sortante, $\propto \frac{1}{\sqrt{r}} e^{ikr}$. En utilisant la relation (10.36), nous obtenons $c_m = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} i^m e^{i\eta_m}$. Nous en déduisons l'expression de l'amplitude de diffusion et de la section efficace totale en terme des déphasages :

$$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2i\pi k}} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \left(e^{2i\eta_m(E)} - 1 \right) e^{im\theta} \quad (10.40)$$

et

$$\sigma = \frac{2}{\pi k} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \sin^2 \eta_m(E) \quad (10.41)$$

Intérêt de l'analyse en termes des déphasages L'intérêt de l'analyse en déphasage est qu'en pratique la section efficace pour un potentiel de portée finie r_0 ne fait seulement intervenir qu'un nombre fini de déphasages (autrement dit ceux-ci décroissent avec m). Pour comprendre cela nous revenons sur l'équation différentielle satisfaite par la partie radiale $u_{k,m}(r)$ de l'onde partielle. L'analyse du comportement pour $r \rightarrow 0$ montre que la fonction se comporte comme $u_{k,m}(r) \sim r^{|m|}$, i.e. plus le moment cinétique augmente, moins la solution est sensible au potentiel. En remarquant que la position du premier maximum de la fonction de Bessel $J_{\nu \rightarrow \infty}(z)$ se comporte comme $z_{\max} \sim \sqrt{\nu}$, nous déduisons que lorsque $\sqrt{|m|} \gg kr_0$, la solution radiale coïncide avec la solution libre $u_{k,m}(r) \simeq J_m(kr)$ et le déphasage est nul. Autrement dit, à une énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, un nombre fini de déphasages, les $\eta_m(E)$ t.q. $|m| \lesssim M_{\max} \sim (kr_0)^2$, contribuent significativement à l'amplitude de diffusion.

Dans le cas extrême de la limite de basse énergie, $E \rightarrow 0$ (précisément $kr_0 \ll 1$), la diffusion ne sonde que les propriétés de grande échelle du potentiel et la diffusion est bien caractérisée uniquement par l'onde s (le terme de moment orbital $m = 0$). Dans ce cas la diffusion est isotrope, i.e. l'amplitude de diffusion indépendante de l'angle, $f_{k \rightarrow 0}(\theta) \simeq \frac{1}{\sqrt{2i\pi k}} (e^{2i\eta_0(E)} - 1)$. On montre sur un exemple dans l'exercice 10.11 que le comportement attendu génériquement pour le déphasage de basse énergie est $\eta_0(E \rightarrow 0) \sim 1/\ln(kr_0)$ où r_0 est la portée du potentiel, si bien que l'amplitude de diffusion diverge à basse énergie en deux dimensions :

$$f_{k \rightarrow 0}(\theta) \sim \frac{1}{\sqrt{k} \ln(kr_0)} \rightarrow \infty. \quad (10.42)$$

Ceci est assez différent du cas tridimensionnel qui sera discuté dans la section suivante pour lequel l'amplitude de diffusion sur un potentiel de portée finie tend vers une limite finie $f_{k \rightarrow 0}^{(3D)}(\theta) \simeq -a_s$.

L'analyse de la diffusion en terme des déphasages offre donc une manière d'étudier le problème efficacement dans la limite de basse énergie, complémentaire de l'approche perturbative (approximation de Born) valable à haute énergie.

Théorème optique Il est intéressant de pointer une relation entre l'amplitude de diffusion vers l'avant et la section efficace totale. En utilisant (10.40) et (10.41), on montre aisément que

$$\sigma = -\operatorname{Re} \left[\sqrt{\frac{2i}{\pi k}} f(\theta = 0) \right] \quad (10.43)$$

Règle de somme de Krein-Friedel La relation de Krein-Friedel a été démontrée plus haut dans la situation unidimensionnelle. Le résultat reste vrai dans chaque canal de diffusion, donc nous pouvons écrire la version bidimensionnelle :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} [\rho(\vec{r}; E) - \rho_0(\vec{r}; E)] = \frac{1}{\pi} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{d\eta_m(E)}{dE} = \frac{1}{2i\pi} \frac{d}{dE} \ln \det S(E). \quad (10.44)$$

10.5 Diffusion dans la situation tridimensionnelle

La situation tridimensionnelle est une variation du cas bidimensionnel (avec un degré de liberté supplémentaire). D'autre part cette situation est celle couramment décrite dans les ouvrages [33, 28, 8, 6], aussi nous serons beaucoup plus bref.

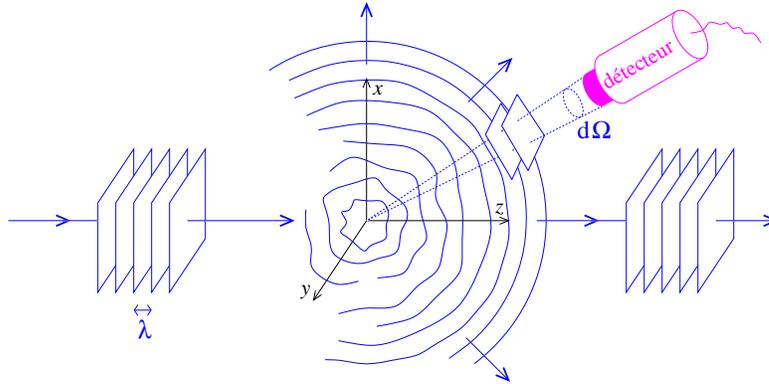


FIGURE 10.6 – Diffusion d'une onde plane par un potentiel localisé à l'origine

Diffusion d'une particule par un potentiel – états stationnaires de diffusion et section efficace.— Nous analysons la situation physique suivante : un flux de particules est envoyé sur un potentiel diffuseur $V(\vec{r})$ concentré à l'origine, de portée finie. Celui-ci dévie les particules dans des directions arbitraires. Nous plaçons un détecteur dans la direction (θ, ϕ) , mesurant le flux de particules déviées dans cette direction. Nous cherchons donc une solution de l'équation de Schrödinger stationnaire $[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ du type état de diffusion. La solution recherchée, décrivant la situation physique d'intérêt, doit donc comporter un terme $\psi_{\text{inc}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ décrivant l'onde incidente (des particules d'impulsion $\hbar\vec{k}$), d'énergie $E = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$ (par commodité choisissons $\vec{k} = k\vec{u}_z$). D'autre part la solution stationnaire $\psi(\vec{r})$ contient un terme décrivant l'onde diffusée. La fonction d'onde est de la forme :

$$\psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} e^{ikz} + \frac{f(\theta, \phi)}{r} e^{ikr} \quad (10.45)$$

où $f(\theta, \phi)$ est l'*amplitude de diffusion*. Le flux de particules incidentes (le courant calculé à partir de l'onde incidente) est $\vec{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$. À grande distance, le flux diffusé est dominé par la contribution radiale du courant¹⁴ $\vec{J}_{\text{diff}} \simeq \frac{\hbar k}{m} \frac{\vec{u}_r}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2$. Nous introduisons la *section efficace différentielle*, mesurant le rapport du courant de particules mesuré par un détecteur d'ouverture angulaire $d\Omega$ divisé par le flux incident $\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\|\vec{J}_{\text{diff}}\| r^2 d\Omega}{\|\vec{J}_{\text{inc}}\|}$. On obtient finalement

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2} \quad (10.46)$$

Cette quantité, ayant la dimension d'une surface (d'où le nom), mesure donc la *probabilité pour que la particule soit diffusée dans la direction (θ, ϕ)* . La section efficace totale, $\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}$ mesure la probabilité pour que la particule interagisse avec l'obstacle. Elle donne une estimation de la surface du faisceau interceptée par l'obstacle. Notons qu'elle peut diverger si le potentiel est à longue portée, comme le potentiel coulombien.

¹⁴En coordonnées sphériques $\vec{\nabla} = \vec{u}_r \partial_r + \frac{\vec{u}_\theta}{r} \partial_\theta + \frac{\vec{u}_\phi}{r \sin \theta} \partial_\phi$.

Approximation de Born.— Nous pouvons reprendre l'analyse de l'amplitude de diffusion à l'approximation de Born en suivant les mêmes lignes que dans le cas bidimensionnel. Nous aurons cette fois besoin de l'expression de la fonction de Green en trois dimension :

$$G_0^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2 R} e^{ikR} \quad (10.47)$$

Nous obtenons l'amplitude de diffusion de Born :

$$f^{(\text{Born})}(\vec{k}', \vec{k}) \simeq -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \tilde{V}(\vec{k}' - \vec{k}) \quad (10.48)$$

Potentiel à symétrie sphérique – déphasages Si nous supposons le potentiel à symétrie sphérique $V(\vec{r}) \rightarrow V(r)$. Dans l'équation de Schrödinger stationnaire, la symétrie par rotation du potentiel n'est brisée qu'en imposant la direction $\vec{k} = k\vec{u}_z$ du faisceau de particules incidentes. La solution ne doit donc dépendre que de r et θ , mais pas de ϕ pour respecter l'invariance par rotation résiduelle autour de l'axe \vec{u}_z : la fct d'onde se comporte asymptotiquement comme $\psi(r, \theta) \simeq e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}$. En suivant les lignes des calculs faits dans le cas bidimensionnel, nous obtiendrions [28] :

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \left(e^{2i\eta_\ell(E)} - 1 \right) P_\ell(\cos \theta) \quad (10.49)$$

où $P_\ell(x)$ est un polynôme de Legendre. En utilisant $\int d\Omega P_\ell(\cos \theta)^2 = \frac{4\pi}{2\ell+1}$, l'intégration angulaire nous donne la section efficace totale

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sin^2 \eta_\ell(E). \quad (10.50)$$

Le théorème optique prend la forme

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0) \quad (10.51)$$

Le cas de la diffusion de basse énergie est également intéressant. Pour des raisons analogues à celles avancées dans le cas 2D l'amplitude de diffusion est isotrope, dominée par l'onde s . On peut montrer que, pour un potentiel de portée finie, l'amplitude de diffusion tend vers une limite finie, appelée *longueur de diffusion* [28]

$$f_{k \rightarrow 0}(\theta) \simeq -a_s \quad (10.52)$$

(a_s n'est pas nécessairement positive). La section efficace correspondante est $\sigma_{k \rightarrow 0} \simeq a_s^2$, ce qui montre que a_s est la dimension interceptant effectivement le faisceau. Notons que cette échelle peut être très différente de la dimension géométrique associée au diffeur (portée de l'interaction) comme on le verra dans les exercices.

Annexe : Fonctions de Green

Opérateur d'évolution

Nous avons introduit dans les chapitres antérieurs l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t) \stackrel{\text{def}}{=} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ (l'expression suppose un hamiltonien indépendant du temps). Nous introduisons les opérateurs $\hat{K}_+(t) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{i}{\hbar}\theta(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ et $\hat{K}_-(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{i}{\hbar}\theta(-t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ décrivant l'évolution vers le futur ou vers le passé (bien sûr, les particules ne se propagent que vers le futur en pratique, cependant rien n'interdit, au niveau du formalisme, de considérer la propagation vers le passé). Nous vérifions sans peine que ces deux opérateurs sont des fonctions de Green de l'équation de Schrödinger, i.e.

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)\hat{K}_\pm(t) = \delta(t). \quad (10.53)$$

Dans le problème D on montre que dans le cas du problème libre, $H = \frac{1}{2m}p^2$, l'expression des éléments de matrice de l'opérateur $\hat{K}_+(t)$ est

$$K_+(x, t|x_0, 0) \stackrel{\text{def}}{=} \langle x|\hat{K}_+(t)|x_0\rangle = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar t}}\exp\frac{im(x-x_0)^2}{2\hbar t}. \quad (10.54)$$

Au facteur $-\frac{i}{\hbar}$ près, cette fonction s'interprète comme l'amplitude de probabilité pour qu'une particule initialement en x_0 soit en x après un temps t (ici exprimée dans le problème libre). Elle décrit donc la *propagation* de la particule vers le futur, d'où le nom de *propagateur* parfois donné à $K_+(x, t|x_0, 0)$.

Fonction de Green de l'équation de Schrödinger stationnaire

Nous introduisons l'opérateur résolvante $\hat{\mathcal{G}}(z) \stackrel{\text{def}}{=} [z - \hat{H}]^{-1}$ de la variable complexe z . Cet objet s'interprète comme la fonction de Green de l'équation de Schrödinger stationnaire, pour une énergie complexe $E \rightarrow z : (z - \hat{H})\hat{\mathcal{G}}(z) = 1$. En le sandwichant entre un bra et un ket nous obtenons la représentation spectrale de la résolvante :

$$\mathcal{G}(r, r'; z) \stackrel{\text{def}}{=} \langle r|\hat{\mathcal{G}}(z)|r'\rangle = \sum_n \frac{\varphi_n(r)\varphi_n^*(r')}{z - E_n}, \quad (10.55)$$

où $\{E_n, \varphi_n(r)\}$ désigne le spectre de H . Cette expression montre l'intérêt de cette quantité, qui est de contenir toute l'information sur le spectre de H de manière compacte, dans une fonction de z , et des positions : si nous sommes capables de calculer cette fonction, alors les valeurs propres de l'énergie correspondent aux pôles de $\mathcal{G}(r, r'; z) \underset{z \sim E_n}{\propto} \frac{1}{z - E_n}$, et les fonctions d'onde aux résidus correspondants, $\text{Résidu}[\mathcal{G}(r, r'; z); E_n] = \varphi_n(r)\varphi_n^*(r')$. Lorsque le spectre est continu, la résolvante présente une coupure dans le plan complexe (ligne de discontinuité).

Relation avec l'opérateur d'évolution Nous pouvons maintenant établir le lien entre les fonctions de Green de l'équation de Schrödinger en temps et l'opérateur de résolvante. Pour cela nous utilisons les notions introduites dans l'annexe page 44. Nous calculons sans difficulté les transformées de Fourier des deux propagateurs

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar}Et} \hat{K}_\pm(t) = \frac{1}{E - \hat{H} \pm i0^+} = \hat{\mathcal{G}}(E \pm i0^+), \quad (10.56)$$

où nous avons introduit la notation (2.64). Nous définissons les fonctions de Green retardée (+) et avancée (-) :

$$\hat{G}^\pm(E) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{\mathcal{G}}(E \pm i0^+). \quad (10.57)$$

On peut facilement vérifier que ces deux opérateurs correspondent à deux fonctions de Green particulières de l'équation de Schrödinger stationnaire $[E + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta - V(r)]G^\pm(r, r'; E) = \delta(r - r')$ où $G^\pm(r, r'; E) \stackrel{\text{def}}{=} \langle r | \hat{G}^\pm(E) | r' \rangle$. Puisque nous avons vu que $K_+(r, t|r', 0)$ décrit l'amplitude de probabilité pour qu'une particule injectée en r' se propage dans le futur jusqu'en r en un temps t , nous interprétons $G^+(r, r'; E)$ comme l'amplitude de probabilité pour que la particule injectée en r' avec une énergie E se propage jusqu'en r , d'où le nom de *fonction de Green retardée*. Puisque nous avons vu que $K_-(r, t|r', 0)$ décrit la propagation vers le passé, nous comprenons mieux l'appellation de *fonction de Green avancée* pour $G^-(r, r'; E)$.

☺ La résolution de l'exercice 10.6 est fortement recommandée pour aider la compréhension de l'annexe.

Annexe : Diffusion de Bragg

On considère une matière diffusante constituée d'un grand nombre de sites diffuseurs de positions \vec{r}_i . Nous montrons que dans le régime de diffusion de Bragg, la section efficace révèle la structure de la matière : la distribution spatiale des centres diffuseurs, l'existence d'ordre (cristal) ou non (gaz ou liquide). C'est l'idée de base de la spectroscopie par rayons X utilisée en cristallographie pour caractériser la structure cristalline.

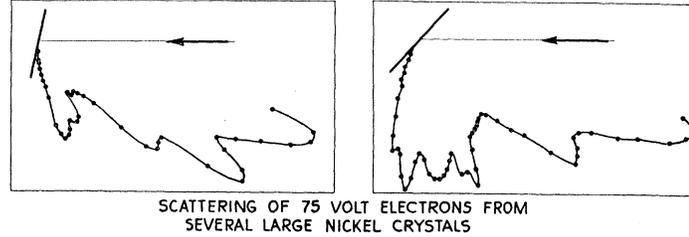


Fig. 1. Scattering curves from nickel before and after crystal growth had occurred.

FIGURE 10.7 – Célèbre expérience de diffraction de Bragg d'électrons par un cristal de Nickel. La ligne représente l'intensité mesurée dans les différentes orientations (i.e. la section efficace différentielle). Les oscillations de l'amplitude démontrent un effet d'interférences. Figure tirée de C. Davisson & L. H. Germer, *Diffraction of electrons by a crystal of Nickel*, Physical Review **30**, 705 (1927).

Nous calculons maintenant la section de collision sur un ensemble de centres diffuseurs dans l'approximation de Born. Nous introduisons la densité des centres diffuseurs : $\rho(r) = \sum_i \delta(r - r_i)$. Si chaque centre diffuseur affecte la particule incidente de position R par un potentiel $v(R)$, le potentiel total diffusant la particule est $V(R) = \sum_i v(R - r_i) = \int dr v(R - r) \rho(r)$. En injectant directement cette expression dans la section efficace de Born (10.34) ou (10.48), nous obtenons une amplitude de diffusion

$$f^{(\text{Born})}(\vec{k}', \vec{k}) \propto \tilde{V}(\vec{q}) = \tilde{v}(\vec{q}) \tilde{\rho}(\vec{q}) \text{ avec } \vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}. \quad (10.58)$$

Pour bien distinguer la différence entre la diffusion simple (somme incohérente des amplitudes de diffusion associées à chaque diffuseur) de la diffusion de Bragg (somme cohérente), nous écrivons explicitement la transformée de Fourier de la densité de diffuseurs $\tilde{\rho}(\vec{q}) = \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}$. Nous pouvons ainsi écrire $f^{(\text{Born})}(\vec{k}', \vec{k}) \propto \tilde{v}(\vec{q}) \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}$, autrement dit chaque centre diffuseur apporte une contribution $f_{\text{diff. } i}(\vec{k}', \vec{k}) \propto \tilde{v}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}$ à l'amplitude de diffusion.

Le régime de diffusion simple correspond à calculer la somme des modules au carré de ces amplitudes (somme *incohérente* des amplitudes de probabilité); le courant détecté dans la direction \vec{k}' est

$$I_{\text{simple}}(\vec{k}') \propto \sum_i \left| f_{\text{diff. } i}(\vec{k}', \vec{k}) \right|^2 \propto |\tilde{v}(q)|^2 \underbrace{\sum_i \left| e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \right|^2}_{\# \text{ de diffuseurs}} \propto |\tilde{v}(q)|^2 \quad (10.59)$$

ce qui ne nous renseigne que sur le potentiel d'un diffuseur isolé. En faisant cela nous avons négligé les interférences quantiques entre les ondes émises par les différents centres diffuseurs.

En revanche la diffusion de Bragg correspond à l'addition *cohérente* des amplitudes de probabilité

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{k}') \propto \left| \sum_i f_{\text{diff. } i}(\vec{k}', \vec{k}) \right|^2 \propto |\tilde{v}(q)|^2 \left| \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \right|^2 = |\tilde{v}(q)|^2 |\tilde{\rho}(q)|^2 \quad (10.60)$$

ce qui sonde non seulement la structure du potentiel de chaque diffuseur, mais aussi le facteur de structure des diffuseurs $\tilde{\rho}(q)$.

Exercices

✎ **Exercice 10.5 : Fonction de Green de l'équation de Schrödinger 1D.**— On considère l'équation de Schrödinger unidimensionnelle $H\psi(x) = E\psi(x)$ où $H = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ (nous fixons $\hbar^2/(2m) = 1$ pour alléger).

a) Vérifier que la fonction de Green obéit à l'équation différentielle $(z - H)\mathcal{G}(x, x'; z) = \delta(x - x')$. En déduire une condition de raccordement : $\frac{d\mathcal{G}(x, x')}{dx}\Big|_{x=x'_+} - \frac{d\mathcal{G}(x, x')}{dx}\Big|_{x=x'_-} = ?$

b) Supposons que E n'appartient pas au spectre de H (par exemple dans le cas du problème libre on se place à énergie $E < 0$). Dans ce cas l'équation différentielle $(E - H)f(x) = 0$ admet deux solutions indépendantes non normalisables. Nous notons $f_{\pm}(x)$ les solutions de l'équation différentielle décroissant à l'infini : $f_{\pm}(x \rightarrow \pm\infty) = 0$ et $W = W[f_+, f_-] = f_+ f'_- - f'_+ f_-$ le wronskien de ces deux solutions. Montrer que W est indépendant de x .

c) Montrer que la fonction de Green est donnée par

$$\mathcal{G}(x, x'; E) = -\frac{1}{W} f_+(x_>) f_-(x_<) \quad (10.61)$$

où $x_> \stackrel{\text{def}}{=} \max(x, x')$ et $x_< \stackrel{\text{def}}{=} \min(x, x')$.

✎ **Exercice 10.6 : Fonction de Green libre 1D.**— Nous appliquons le résultat de l'exercice précédent au cas du problème libre.

a) Dans le cas du problème libre, donner les deux fonctions $f_{\pm}(x)$. Déduire que la fonction de Green libre est

$$\mathcal{G}_0(x, x'; E) = -\frac{1}{2\sqrt{-E}} e^{-\sqrt{-E}|x|} \quad \text{pour } E \in \mathbb{R}^- \quad (10.62)$$

b) Lorsque $E \in \mathbb{R}^+$, i.e. lorsque E appartient au spectre de l'opérateur, la fonction de Green présente une singularité (une coupure, i.e. une ligne de discontinuité). Exprimer la fonction de Green juste au dessus et juste au dessous de la coupure $\mathcal{G}_0(x, x'; E \pm i0^+)$.

c) Calculer la discontinuité $\mathcal{G}_0(x, x; E - i0^+) - \mathcal{G}_0(x, x; E + i0^+)$ et donner son sens physique.

✎ **Exercice 10.7 : Fonction de Green pour une impureté δ .**— Nous déterminons la fonction de Green de l'hamiltonien $H = H_0 + V$, où $H_0 = -\Delta$ est l'hamiltonien libre et V décrit une impureté localisée, i.e. $V(r) = \lambda \delta(r)$.

a) Écrire l'équation de Dyson $G = G_0 + G_0 V G$ en représentation d'espace (i.e. pour $G(r, r')$). Montrer qu'on peut la résoudre en fixant $r = 0$.

b) Déduire que

$$G(r, r') = G_0(r, r') + G_0(r, 0) \frac{1}{1/\lambda - G_0(0, 0)} G_0(0, r') \quad (10.63)$$

✎ **Exercice 10.8 : Diffusion par une impureté δ .**— L'hamiltonien libre est $H_0 = -\frac{d^2}{dx^2}$ et nous étudions la diffusion induite par une impureté localisée, décrite par le potentiel $V(r) = \lambda \delta(x)$.

a) Dans la situation unidimensionnelle, la fonction de Green libre a été calculée ci-dessus (exercice 10.6). En utilisant ce résultat, montrer que la fonction de Green retardée est $G_0^+(x, x'; E = k^2) = \frac{1}{2ik} e^{+ik|x|}$ (donner la fonction de Green avancée).

b) Les états libres sont les ondes planes $\psi_k^{(0)}(x) = e^{ikx}$ avec $k \in \mathbb{R}$. En appliquant la formule (10.25) pour la fonction de Green (10.63) obtenue dans l'exercice 10.7, écrire explicitement les états stationnaires sortants.

c) Déduire l'expression des coefficients de réflexion et transmission r et t . Justifier physiquement

que $r = r'$ et $t = t'$. Analyser le comportement en énergie (notamment les cas limites $k \gg \lambda$ et $k \ll \lambda$).

d) Écrire explicitement la matrice S (matrice 2×2 ici). Montrer qu'après prolongement analytique aux énergies $E < 0$, elle diverge pour l'énergie de l'état lié (qui n'existe que si $\lambda < 0$); c'est l'analogie de l'équation (10.9).

▣ **Exercice 10.9 : Matrice T pour une impureté δ .**— En reprenant le résultat de l'exercice 10.7, donner l'expression de la matrice T pour une impureté δ , i.e. exprimer $T(r, r'; E) \stackrel{\text{def}}{=} \langle r | T(E) | r' \rangle$.

▣ **Exercice 10.10 : Diffusion sur une sphère dure dans l'approximation de Born.**— Calculer l'amplitude de diffusion puis la section efficace pour une sphère dure dans l'approximation de Born, $V(r) = \infty$ pour $r < r_0$ et $V(r) = 0$ sinon. Considérer les cas 2D et 3D. Discuter la dépendance angulaire.

▣ **Exercice 10.11 : Diffusion par une sphère dure en deux dimensions : déphasages.**— Nous étudions les déphasages décrivant la diffusion sur une sphère dure en 2D : $V(r < r_0) = \infty$ et $V(r > r_0) = 0$.

a) La solution générale de l'équation différentielle (10.37) pour $r > r_0$ peut être écrite comme une combinaison linéaire de fonctions de Bessel : $u_{k,m}(r) = A J_m(kr) + B N_m(kr)$ (cf. annexe A page 257). Quelle valeur de A/B satisfait les conditions aux limites ?

b) En déduire que le déphasage est donné par $\tan \eta_m(E) = \frac{J_m(kr_0)}{N_m(kr_0)}$.

c) En utilisant les formules de l'annexe A, montrer que $\eta_{m \neq 0}(E \rightarrow 0) \sim (kr_0)^{2|m|}$ et $\eta_0(E \rightarrow 0) \simeq \frac{\pi}{2} \ln^{-1}(kr_0/2)$.

▣ **Exercice 10.12 : Diffusion sur un état peu lié en 3D.**— Nous étudions la diffusion sur un potentiel possédant un état lié de basse énergie $|E_0| \rightarrow 0$. Par exemple nous considérons l'équation de Schrödinger 3D pour un potentiel $V(\vec{r}) = -\frac{\hbar k_0}{2m} \theta(r_0 - \|\vec{r}\|)$.

a) Montrer que l'état lié n'existe que pour un puits suffisamment profond.

b) On se place proche de la condition d'existence de l'état lié. Montrer que l'extension de la fonction d'onde de l'état lié est beaucoup plus grande que la portée r_0 du potentiel.

c) On étudie les états stationnaires à basse énergie $E \rightarrow 0$. Justifier que l'on peut se limiter à l'étude de l'onde s .

d) Résoudre l'équation de Schrödinger et déduire l'expression du déphasage $\eta_0(E)$. Montrer que l'amplitude de diffusion présente le comportement de basse énergie

$$f \simeq -\frac{1}{\kappa + ik} \quad (10.64)$$

Interpréter κ .

e) Montrer que la section efficace correspondante est beaucoup plus grande que la portée du potentiel pour $k \sim \kappa$.

Cet effet a été discuté par E. Wigner en 1933 puis H. Bethe et R. Peierls en 1935 (cf. [28], § 133).

Problème : Matrices de transfert – Formule de Breit Wigner

REÉCRIRE.

A. Introduction : Matrices de Transfert

Nous considérons l'équation de Schrödinger stationnaire

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (10.65)$$

pour un potentiel $V(x)$ nul partout sauf dans l'intervalle $[x_1, x_2]$.

1. Justifier que la solution la plus générale de l'équation de Schrödinger stationnaire pour une énergie E est de la forme :

$$\psi_E(x) = A e^{ik(x-x_1)} + B e^{-ik(x-x_1)} \text{ pour } x < x_1 \quad (10.66)$$

$$= C e^{ik(x-x_2)} + D e^{-ik(x-x_2)} \text{ pour } x > x_2 \quad (10.67)$$

Préciser la relation entre l'énergie et k .

2. Quel est le nombre de solutions linéairement indépendantes ?

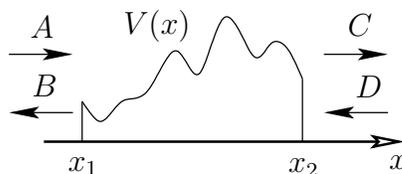


FIGURE 10.8 – La matrice de transfert $M(x_2, x_1)$ relie les amplitudes des ondes planes de part et d'autre de la barrière.

Nous introduisons la notion de matrice de transfert qui permet de traiter efficacement certains problèmes unidimensionnel. La matrice de transfert $M(x_2, x_1)$ sert à coder l'information sur le potentiel $V(x)$. La connaissance de la matrice de transfert est équivalente à celle des solutions de l'équation de Schrödinger.

Définition :

la matrice de transfert (2×2) relie les deux couples de coefficients comme :

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = M(x_2, x_1) \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \quad (10.68)$$

B. Loi de composition

L'intérêt principal des matrices de transfert vient de la loi de composition.

Soit $V_1(x)$ un potentiel défini sur l'intervalle $[x_1, x_0]$ et nul en dehors de cet intervalle. $V_2(x)$ est défini sur l'intervalle $[x_0, x_2]$ et nul ailleurs. Les potentiels sont respectivement associés aux matrices de transfert $M_1(x_0, x_1)$ et $M_2(x_2, x_0)$ (voir la figure 2).

1. Montrer que la matrice caractérisant le potentiel sur l'intervalle $[x_1, x_2]$ est donnée par

$$M(x_2, x_1) = M_2(x_2, x_0) \times M_1(x_0, x_1). \quad (10.69)$$

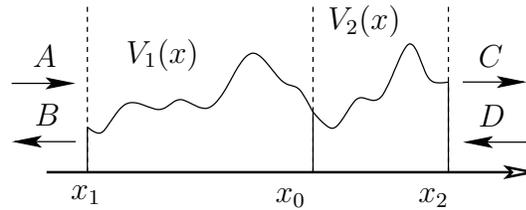


FIGURE 10.9 – Composition des matrices de transfert pour deux potentiels.

C. Matrice de transfert et coefficients de réflexion/transmission

On considère un potentiel symétrique $V_S(x)$. On cherche à établir la relation entre les éléments de la matrice de transfert M_S caractérisant ce potentiel et les amplitudes de probabilité de réflexion et de transmission r et t .

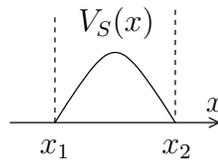


FIGURE 10.10 – .

a) *État stationnaire de diffusion droit.* – Justifier qu'une des solutions de l'équation de Schrödinger pour un tel potentiel s'écrit, hors de $[x_1, x_2]$:

$$\psi_E^{(d)}(x) = t e^{-ik(x-x_1)} \quad \text{pour } x < x_1 \quad (10.70)$$

$$= r e^{ik(x-x_2)} + e^{-ik(x-x_2)} \quad \text{pour } x > x_2. \quad (10.71)$$

Donner une interprétation physique pour chacun des termes. Exprimer deux des éléments de la matrice M_S en fonction de r et t

b) *État stationnaire de diffusion droit.* – Justifier qu'une solution linéairement indépendante de la précédente a la forme :

$$\psi_E^{(g)}(x) = e^{ik(x-x_1)} + r e^{-ik(x-x_1)} \quad \text{pour } x < x_1 \quad (10.72)$$

$$= t e^{ik(x-x_2)} \quad \text{pour } x > x_2. \quad (10.73)$$

Exprimer les deux autres éléments de la matrice M_S en fonction de r et t .

c) *Conservation du courant.* – Montrer que la conservation du courant conduit à la relation

$$|r|^2 + |t|^2 = 1 \quad (10.74)$$

On peut également montrer (ça n'est pas demandé) que

$$\frac{r}{t} + \frac{r^*}{t^*} = 0 \quad (10.75)$$

d) Dédurre que la matrice de transfert peut s'écrire

$$M_S = \begin{pmatrix} 1/t^* & r/t \\ r^*/t^* & 1/t \end{pmatrix}. \quad (10.76)$$

Calculer $\det M_S$.

D. Matrice de transfert pour le problème libre

Montrer que la matrice caractérisant un intervalle de longueur a sur lequel $V(x) = 0$ est donnée par :

$$M_0(a) = \begin{pmatrix} e^{ika} & 0 \\ 0 & e^{-ika} \end{pmatrix}. \quad (10.77)$$

Vérifier que de telles matrices satisfont la loi de composition.

E. Double barrière de potentiel - Formule de Breit-Wigner

On considère le potentiel constitué de deux barrières identiques, séparées par un intervalle de largeur a . La barrière dans l'intervalle $[x_1, x_2]$ est décrite par une matrice de la forme (10.76). L'intervalle $[x_2, x_3]$ par la matrice (10.77). La barrière de l'intervalle $[x_3, x_4]$ par une matrice (10.76) avec les mêmes coefficients que celle de l'intervalle $[x_1, x_2]$.

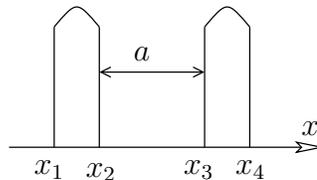


FIGURE 10.11 –

Pour simplifier on suppose que **les coefficients de réflexion et de transmission sont indépendants de l'énergie**. On peut alors choisir :

$$\begin{cases} t = i\sqrt{T} \\ r = -\sqrt{1-T} \end{cases} \quad \text{où } T \in [0, 1] \quad (10.78)$$

1. Matrice de transfert.– Calculer la matrice de transfert M_D de la double barrière, décrivant le potentiel dans l'intervalle $[x_1, x_4]$.

2. Coefficient de transmission.– Démontrer que le coefficient de transmission t_D de la double barrière s'exprime comme :

$$t_D = \frac{t^2 e^{ika}}{1 - r^2 e^{2ika}} \quad (10.79)$$

Développer cette expression comme une série géométrique de $(re^{ika})^2$ et interpréter physiquement les termes de la série.

3. Résonances.– On s'intéresse au régime dans lequel la transmission de la barrière est faible $|t| \ll 1$. Montrer que la probabilité de transmission $T_D = |t_D|^2$ présente des pics très marqués en fonction du vecteur d'onde k (tracer l'allure de T_D en fonction de ka). Quelles sont les valeurs de k correspondant aux maxima de T_D ? Commentaire?

4. Formule de Breit-Wigner.– On note k_n les valeurs de k correspondant aux maxima de $|t_D|^2$. On se place dans le voisinage de la n ème résonance, *i.e.* $k = k_n + \delta k$ avec $\delta k a \ll 1$.

a) Montrer que la probabilité de transmission peut se mettre sous la forme :

$$T_D(E) \underset{E \sim E_n}{\simeq} \frac{T_{\max}(\Gamma_n/2)^2}{(E - E_n)^2 + (\Gamma_n/2)^2} \quad (10.80)$$

où Γ_n est un coefficient que l'on exprimera en fonction de E_n et T . Donner l'expression de T_{\max} .

b) On admet que la probabilité de recouvrement d'un paquet d'onde initialement dans le puits de potentiel est de la forme

$$\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \sim f(t) = \int_0^\infty dE e^{-iEt/\hbar} T_D(E). \quad (10.81)$$

Comment se comporte cette fonction avec le temps? Quelle interprétation physique peut-on alors donner au pic de résonance de la probabilité de transmission? Commenter ce résultat à l'aide d'une inégalité de Heisenberg.

c) à l'aide de cette interprétation, commenter physiquement l'expression de Γ_n trouvée à la question a).

Problème : Interaction ponctuelle en dimension $d \geq 2$

Nous discutons dans ce chapitre comme traiter une impureté localisée dans le cas tridimensionnel. Nous serions tentés de généraliser le calcul unidimensionnel et de reprendre l'analyse pour un potentiel $V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 \lambda}{2m_e} \delta(\vec{r})$, cependant nous serions confronté à une difficulté : la formule, éq. (10.63), donnant la fonction de Green en présence d'une impureté δ fait apparaître un $G_0(\vec{0}, \vec{0})$ au dénominateur. Or $G_0(\vec{0}, \vec{0}) = \infty$ en dimension $d \geq 2$, ce qui conduit au résultat trivial que le potentiel n'a aucun effet sur l'onde ! Soulignons qu'en considérant un potentiel $V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 \lambda}{2m_e} \delta(\vec{r})$, nous avons en tête de *modéliser* le problème physique d'une impureté générant un potentiel de courte portée (dans un vrai problème physique le potentiel aurait une portée petite mais finie : par exemple une impureté dans un réseau cristallin est responsable d'un potentiel ayant une portée au moins égale au pas du réseau ; l'interaction écrantée entre électrons d'un métal a la portée de la longueur d'écran, de l'ordre de quelques Å dans les bons métaux, comme l'argent). C'est la modélisation du problème physique de l'impureté localisée qui est ici en question. Deux approches (donnant le même résultat) sont possibles.

Pseudopotentiel (cas 3D)

La première approche consiste à remplacer la distribution $\delta(\vec{r})$ en 3D par une autre distribution localisée ne posant pas de problème. Elle est due à Kerson Huang [19]. Nous introduisons

$$\tilde{\delta}(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} \quad (10.82)$$

1. Calculer l'action de $\tilde{\delta}$ sur une fonction régulière (finie) à l'origine.
2. Nous introduisons une fonction $\psi(\vec{r})$ divergeant comme $1/r$ à l'origine, et contenant une partie régulière : $\psi(\vec{r}) = \psi_{\text{reg}}(\vec{r}) + \frac{A}{r}$. Montrer que

$$\tilde{\delta}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \psi_{\text{reg}}(\vec{0}) \delta(\vec{r}) \quad (10.83)$$

3. Nous étudions la diffusion sur un tel potentiel (je fixe $\hbar^2/(2m) = 1$ pour simplifier)

$$H = -\Delta + \lambda \tilde{\delta}(\vec{r}) \quad (10.84)$$

Calculer $\Delta \psi(\vec{r})$ (on rappelle que $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})$). Montrer que l'état stationnaire

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{f}{r} e^{ikr} \quad (10.85)$$

est solution de l'équation de Schrödinger stationnaire et déduire l'amplitude de diffusion f . Commenter la limite $k \rightarrow 0$.

4. Discuter l'existence ou non d'état(s) lié(s).

Renormalisation du poids de l'impureté

Le problème a reprendre le raisonnement suivi en $d = 1$ provient de la divergence de la fonction de Green à points coïncidents :

$$G_0^+(r_0, 0) \underset{r_0 \rightarrow 0}{\simeq} \frac{1}{2\pi r_0} - \frac{i}{4\pi} k \quad (10.86)$$

Nous admettons qu'il est justifié de remplacer $G_0^+(0, 0)$ par $G_0^+(r_0, 0)$ dans l'équation (10.63). La justification de cette substitution vient de la remarque suivante : le terme $G_0^+(0, 0)$ trouve son

origine dans des intégrales du type $\int dr V(r) G_0^+(r, 0)$, or si le potentiel possède une portée petite r_0 , l'intégrale fait apparaître la fonction de Green à une distance typique r_0 . La procédure de renormalisation consiste maintenant à absorber la divergence de $G_0^+(r_0, 0)$ en "renormalisant" le poids de l'impureté :

$$\frac{1}{\lambda} - G_0^+(0, 0) \longrightarrow \frac{1}{\lambda} - G_0^+(r_0, 0) \simeq \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2\pi^2 r_0} + \frac{i}{4\pi} k \quad (10.87)$$

on introduit le poids "renormalisé"

$$\frac{1}{\lambda_R} = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2\pi^2 r_0} \quad (10.88)$$

La limite $r_0 \rightarrow 0$ et $\lambda \rightarrow 0^+$ est donc bien définie. Calculer l'amplitude de diffusion f en utilisant cette procédure.

Montrer que l'on obtient le même résultat qu'avec le pseudo-potentiel.

Remarque : cas bidimensionnel

Dans la situation bidimensionnelle la fonction de Green présente une divergence logarithmique

$$G_0^+(r_0, 0) \underset{r_0 \rightarrow 0}{\simeq} \frac{1}{2\pi} \ln kr_0 - \frac{i}{4} \quad (10.89)$$

Dans ce cas il est moins évident de proposer un pseudopotentiel (*cf.* [37]). La procédure de renormalisation conduit à introduire le poids renormalisé $\frac{1}{\lambda_R} = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2\pi} \ln(a/r_0)$ où a est une échelle arbitraire.¹⁵ On peut donner un sens physique à cette échelle : Si $\lambda_R < 0$, calculer l'énergie de l'état lié E_0 .

Montrer que l'amplitude de diffusion prend cette fois la forme (avant procédure de renormalisation du poids de l'impureté) :

$$f = \frac{1}{2i\sqrt{2i\pi k}} \frac{1}{1/\lambda + \frac{1}{2\pi} \ln(1/kr_0) + \frac{i}{4}} \quad (10.90)$$

Exprimer l'amplitude de diffusion en fonction de E_0 .

La procédure de renormalisation a été discutée par exemple dans [22]).

¹⁵Le cas bidimensionnel est particulier car le poids de l'impureté est adimensionné (en général on vérifiera que $[\lambda] = L^{d-2}$). La procédure de renormalisation qui élimine une échelle, $r_0 \rightarrow 0$, doit donc introduire une nouvelle échelle "physique", ici a .

Chapitre 11

Particules identiques et postulat de symétrisation

Jusqu'à présent nous avons rencontré des problèmes à une particule. Nous discutons dans ce chapitre comment construire les états quantiques lorsque le problème contient plusieurs particules *identiques*. Nous entendons par particules identiques des particules ayant les mêmes caractéristiques intrinsèques (même masse, même charge, même spin,...), comme par exemple plusieurs électrons. Nous allons voir qu'il existe une différence importante entre la mécanique classique et la mécanique quantique.

Afin d'introduire le problème de l'indiscernabilité, nous analysons une expérience de collision à deux corps (figure 11.1) : deux particules en interaction sont envoyées l'une sur l'autre et sont détectées par deux appareils. Chaque détecteur reçoit une particule, toutefois, en mécanique classique, nous pouvons les numéroter par la pensée et suivre leurs trajectoires, du moins en principe. Les deux situations à gauche de la figure 11.1 correspondent donc à deux situations distinctes. Des *particules classiques identiques* sont *a priori discernables*.

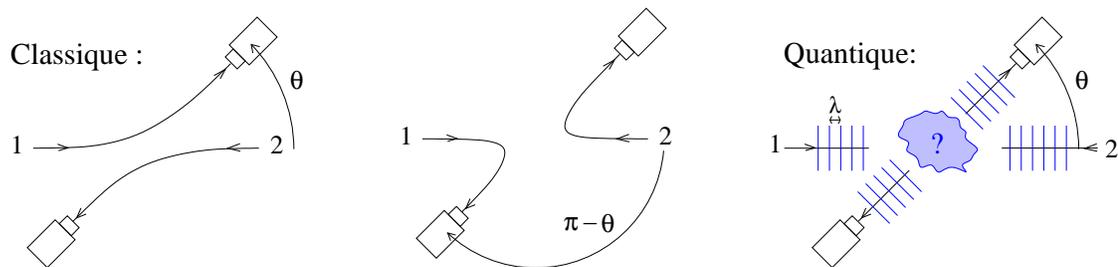


FIGURE 11.1 – *Expérience de collision* : on envoie deux particules identiques l'une contre l'autre. Elles sont détectées par deux détecteurs. Classiquement il est possible, au moins en principe, de suivre les trajectoires et de distinguer les deux configurations ; quantiquement le problème est décrit par une fonction d'onde et il n'y a pas de sens à distinguer les deux situations.

Quantiquement la situation est différente. L'état du système est décrit par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qui donne l'amplitude de probabilité pour observer une particule en \vec{r}_1 et l'autre en \vec{r}_2 . Si les particules sont identifiées à un certain instant, rien ne permet d'associer ultérieurement une particule donnée avec l'une des deux détectées précédemment. Avec la notion de fonction d'onde nous perdons la notion de trajectoire et les particules perdent leur "individualité". C'est ce qui conduit à postuler un **principe d'indiscernabilité** : les **particules identiques sont indiscernables**. Examinons maintenant les conséquences de cette proposition sur la fonction d'onde du problème à plusieurs particules.

11.1 Postulat de symétrisation

Considérons tout d'abord un problème à deux particules identiques, notées 1 et 2. Les états quantiques des deux particules appartiennent à deux espaces de Hilbert \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 . *A priori* l'espace des états est $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Nous allons voir que seule une partie des vecteurs ainsi formés sont physiquement acceptables.

11.1.1 Opérateur d'échange

Notons une fonction d'onde du système de deux particules $\psi(\xi_1, \xi_2)$, où ξ regroupe les paramètres permettant de repérer l'état d'une particule. Par exemple pour une particule portant un spin, il peut s'agir de sa position et de son état de spin : $\xi \equiv (\vec{r}, \sigma)$, où σ permet de repérer les $2s + 1$ valeurs propres d'une des composantes du spin. Nous introduisons l'opérateur d'échange P_{12} qui échange les deux particules :

$$(P_{12}\psi)(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_2, \xi_1) \quad (11.1)$$

En remarquant que $(P_{12})^2 = 1$, nous déduisons que les valeurs propres de P_{12} sont ± 1 (+1 pour une fonction d'onde symétrique et -1 pour une fonction d'onde antisymétrique).

L'indiscernabilité des particules conduit à l'idée que $\psi(\xi_1, \xi_2)$ et $\psi(\xi_2, \xi_1)$ doivent décrire la même situation physique. Pour que cela soit vrai, il faut donc que l'état soit état propre de l'opérateur d'échange P_{12} . Il faut également que cette propriété reste vraie lorsqu'on considère des combinaisons linéaires d'états. Finalement, nous sommes conduits à postuler que **les états physiques du problème à 2 particules** sont soit **tous symétriques** soit **tous antisymétriques** sous l'échange.

Q.- Reste à savoir : quel choix devons-nous faire ?

11.1.2 Boson/fermion

Le choix de la symétrie de la fonction d'onde est dicté par leur spin¹.

Les particules de *spin entier* sont appelées *bosons*.

Les particules de *spin demi entier* sont appelées *fermions*.

Faisons un rapide tour d'horizon du côté des particules élémentaires. On distingue deux grandes familles : d'une part les hadrons, qui subissent les interactions forte, faible et électromagnétique s'ils portent une charge électrique, et d'autre part les leptons sensibles uniquement aux interactions électromagnétique et faible. Les hadrons sont subdivisés en deux familles : les baryons (proton, neutron, Λ^0, \dots) qui sont des fermions, et les mésons (π, K, \dots) qui sont des bosons. Les hadrons sont constitués de quarks (u, d, s, c, t, b) et d'antiquarks. Les quarks sont des fermions de spin $s = 1/2$. Les leptons (électron, $\nu_e, \mu, \nu_\mu, \tau, \nu_\tau$) sont également des fermions de spin $s = 1/2$. Enfin, les médiateurs des interactions (photon pour l'interaction électromagnétique, bosons Z^0 et W^\pm pour l'interaction faible, gluons pour l'interaction forte) sont des bosons.

¹C'est dans le cadre de la théorie quantique des champs qu'on établit le lien entre spin et symétrie de $\psi(\xi_1, \xi_2)$. C'est l'objet du *théorème spin-statistique*.

11.1.3 Particules élémentaires/particules composites

La notion d'élémentarité (d'une particule) est relative : elle dépend de notre degré de connaissance² mais aussi de l'échelle d'énergie considérée³. Lorsque plusieurs particules sont liées par une interaction on peut considérer cette nouvelle entité comme une particule avec des degrés de liberté internes. Tant que les énergies mises en jeu dans le problème restent petites devant l'énergie d'interaction, les degrés de liberté internes ne jouent aucun rôle. Deux exemples :

- (i) les nucléons (p et n), liés par interaction forte pour former un noyau atomique. L'interaction forte donne lieu à des énergies de liaison de l'ordre du MeV. Si nous étudions la physique sur des échelles d'énergie $E \ll \text{qq MeV}$, alors les degrés de liberté internes au noyau sont gelés et celui-ci apparaît comme une "particule élémentaire".
- (ii) Un noyau et des électrons, liés par interaction électromagnétique pour former un atome. L'interaction électromagnétique crée une liaison entre le noyau et les électrons externes de l'ordre de l'eV.

Le moment cinétique d'une particule composite vient de la somme des spins de ses constituants et comprend également une composante orbitale caractérisant la rotation de ces derniers. D'après les résultats du chapitre 9 nous pouvons dire que :

- Plusieurs *bosons* liés forment un *boson*.
- Un *nombre pair de fermions* forment un *boson*.
- Un *nombre impair de fermions* forment un *fermion*.

Exemples :

- (i) Les mésons sont constitués d'une paire quark-antiquark, ce qui explique leur nature bosonique.
- (ii) Les baryons sont constitués de 3 quarks et sont donc des fermions.
- (iii) L'atome d'hydrogène (^1H), constitué d'un proton ($s = 1/2$) et d'un électron ($s = 1/2$), est un boson.
- (iv) En revanche, le deutérium (^2H), un isotope de l'hydrogène dont le noyau est constitué d'un proton et d'un neutron ($s = 1/2$), est un fermion, puisqu'il est constitué de 3 particules de spin $s = 1/2$.
- (v) L'hélium (l'isotope ^4He) formé de 2 neutrons, 2 protons et 2 électrons est un boson.
- (vi) L'hélium-3 (l'isotope ^3He), plus rare, est un fermion.
- (vii) L'atome d'argent de l'expérience de Stern et Gerlach. L'argent contient $Z = 47$ électrons. Son noyau est constitué de 107 nucléons⁴. L'atome d'argent est donc un boson⁵.

²au début du XXIème siècle on pensait que le proton était une particule élémentaire alors qu'on le sait aujourd'hui constitué de quarks.

³Par exemple, le physicien atomique sondant la matière à des énergies de l'ordre de l'eV peut considérer le noyau comme une particule sans degré de liberté interne (autre que le spin total), alors que le physicien nucléaire sonde la structure interne du noyau avec des hautes énergies (MeV).

⁴L'isotope ^{107}Ag est présent naturellement à 52%. Il existe également un isotope stable ^{109}Ag présent à 48%.

⁵Dans l'expérience de Stern et Gerlach, nous avons vu que tout se passe comme si l'atome portait un spin $s = 1/2$, ce qui semble à première vue en contradiction avec la nature bosonique de l'atome. L'explication est la suivante : nous avons remarqué que le couplage entre le spin de l'électron et le champ B est environ 1000 fois

11.1.4 Postulat de symétrisation pour 2 particules identiques

Le postulat s'énonce comme suit : toutes les fonctions d'onde de deux bosons identiques sont symétriques sous l'échange.

$$\boxed{\psi_{\text{bosons}}(\xi_1, \xi_2) = +\psi_{\text{bosons}}(\xi_2, \xi_1)} \quad (11.2)$$

Toutes les fonctions d'onde de deux fermions identiques sont antisymétriques :

$$\boxed{\psi_{\text{fermions}}(\xi_1, \xi_2) = -\psi_{\text{fermions}}(\xi_2, \xi_1)} \quad (11.3)$$

Nous constatons que dans l'espace $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, nous avons éliminé tous les vecteurs qui ne respectent pas le postulat de symétrisation. L'espace de Hilbert de particules indiscernables est donc une restriction de celui qui serait obtenu si les particules étaient discernables. Cette remarque est importante puisqu'elle montre que **le postulat de symétrisation affecte la structure même de l'espace de Hilbert de plusieurs particules identiques** (notamment sa dimension). Nous illustrons cette remarque à la fin du paragraphe C, dans l'exercice 11.4.

11.2 Fonction d'onde de N particules identiques

La généralisation au cas de N particules est élémentaire. L'état est caractérisé par une fonction d'onde à N particules : $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$. L'échange entre particules correspond à une permutation \mathcal{P} des N indices. Une permutation peut toujours être décomposée comme un produit de transpositions (notons $\mathcal{N}_{\mathcal{P}}$ le nombre de transpositions nécessaires) : ces transpositions correspondent à l'échange des particules deux à deux. Le postulat de symétrisation prend donc la forme :

$$\boxed{\psi(\xi_{\mathcal{P}(1)}, \xi_{\mathcal{P}(2)}, \dots, \xi_{\mathcal{P}(N)}) = (\pm 1)^{\mathcal{N}_{\mathcal{P}}} \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)} \quad (11.4)$$

avec le signe $+$ pour des bosons et $-$ pour des fermions.

L'espace de Hilbert des N bosons est constitué de tous les états produits tensoriel symétrisés, ce que nous notons

$$\mathcal{H}_{\text{bosons}} = [\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{sym}} . \quad (11.5)$$

De même, l'ensemble des états de $\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$, antisymétriques sous l'échange constitue l'espace de Hilbert du système de N fermions

$$\mathcal{H}_{\text{fermions}} = [\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{antisym}} . \quad (11.6)$$

11.3 Décomposition des états à N corps à l'aide des états individuels

Les bases d'états construites à l'aide des états individuels jouent un rôle très important. D'une part elles fournissent des bases d'états stationnaires naturelles pour les problèmes *sans interaction*. D'autre part, dans le cas des problèmes nettement plus complexes mais plus réalistes où des interactions entre particules sont présentes, elles donnent un point de départ de l'analyse

plus important qu'entre le noyau (qui porte un spin $1/2$ dans le cas de l'argent) et le champ ($|\gamma_e| \gg \gamma_p, |\gamma_n|$). Le champ magnétique se couple essentiellement au spin des électrons (le spin total des électrons vaut $1/2$) et le couplage entre le champ et le spin nucléaire peut être négligé en première approximation. L'existence du spin nucléaire entraîne un clivage des deux niveaux Zeeman sur de très petites échelles d'énergie (on parle de structure hyperfine). Cet effet sera étudié à la fin du cours.

de ces problèmes : ces états symétrisés inclueront au moins les effets des corrélations quantiques dues au postulat de symétrisation, à défaut d'inclure les corrélations dues aux interactions.

Problème à 1 particule.— Nous considérons une particule dont la dynamique est décrite par l'hamiltonien h . Nous notons $|\lambda\rangle$ et ϵ_λ les vecteurs propres et les valeurs propres de cet hamiltonien.

11.3.1 Problème à N particules identiques

Nous considérons maintenant N particules identiques sans interaction, chacune décrite par le même hamiltonien. L'hamiltonien total est $H = \sum_i h^{(i)}$, où $h^{(i)}$ est l'hamiltonien de la particule i . Un état propre de H est par exemple $|\lambda_1\rangle_1 \otimes |\lambda_2\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle_N$. En général, un tel état ne respecte pas le postulat de symétrisation. Dans le cas des bosons, nous lui appliquons un opérateur de symétrisation :

$$|\Psi_{\text{bosons}}\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} |\lambda_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \quad (11.7)$$

où \mathcal{N} est une constante qui assure la normalisation ($\mathcal{N} = 1/\sqrt{N!}$ si tous les états individuels sont différents). Notons qu'il est équivalent de permuter les indices repérant les états individuels ($|\lambda_i\rangle_{\dots}$) ou les particules ($|\lambda_{\dots}\rangle_i$). Dans le cas des fermions, nous appliquons à l'état non symétrisé un opérateur d'antisymétrisation :

$$|\Psi_{\text{fermions}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{N}_{\mathcal{P}}} |\lambda_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \quad (11.8)$$

Cette dernière expression peut être mise sous la forme d'un déterminant ("de Slater") :

$$|\Psi_{\text{fermions}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\lambda_1\rangle_1 & |\lambda_1\rangle_2 & \cdots & |\lambda_1\rangle_N \\ |\lambda_2\rangle_1 & |\lambda_2\rangle_2 & \cdots & |\lambda_2\rangle_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |\lambda_N\rangle_1 & |\lambda_N\rangle_2 & \cdots & |\lambda_N\rangle_N \end{vmatrix} \quad (11.9)$$

11.3.2 Fermions identiques : principe de Pauli

Une conséquence assez élémentaire dans le cas des fermions est que si deux états individuels coïncident, $\exists i$ et j t.q. $\lambda_i = \lambda_j$, alors $|\Psi_{\text{fermions}}\rangle = 0$. Autrement dit : **un état individuel ne peut pas être occupé par plus d'un fermion**. Il est remarquable de noter que la diversité des propriétés chimiques des atomes repose sur ce "principe"⁶ : parce que les électrons ne peuvent pas être plus que 2 par orbitale atomique, les atomes ont des configurations électroniques variées et des propriétés chimiques très diversifiées.

11.3.3 Corrélations induites par le postulat de symétrisation

Classiquement les corrélations entre les positions d'un ensemble de particules découlent de l'existence d'interactions. Sans interaction, les particules classiques ne se "voient" pas. **Quantiquement, même en l'absence d'interaction, la symétrisation ou l'antisymétrisation de la fonction d'onde induit des corrélations entre particules identiques**. Pour illustrer cette remarque, considérons deux particules identiques sur un axe, dont la fonction d'onde est $\Psi(x_1, x_2)$. Nous étudions les corrélations entre les positions des particules. À cette fin nous introduisons la corrélation

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \langle \hat{x}^{(1)} \hat{x}^{(2)} \rangle - \langle \hat{x}^{(1)} \rangle \langle \hat{x}^{(2)} \rangle \quad (11.10)$$

⁶"Principe" a été mis entre guillemets puisque nous avons pu le déduire d'un postulat plus fondamental.

où $\hat{x}^{(i)}$ est l'opérateur de position de la particule $i \in \{1, 2\}$ que nous allons calculer lorsque les deux particules occupent deux états individuels décrits par les fonctions d'onde à une particule $\varphi(x)$ et $\chi(x)$.

(i) *Particules discernables* : la fonction d'onde du système lorsque la particule 1 est dans l'état $|\varphi\rangle$ et la particule 2 dans l'état $|\chi\rangle$ est $\Psi_{\text{disc}}(x_1, x_2) = \varphi(x_1)\chi(x_2)$.

▣ **Exercice 11.1** (*) : Montrer que $C_{\text{disc}} = 0$.

(ii) *Particules indiscernables* : la fonction d'onde de deux bosons/fermions est donnée par $\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi(x_1)\chi(x_2) \pm \chi(x_1)\varphi(x_2)]$.

▣ **Exercice 11.2** (*) : Montrer que

$$C_{\text{bosons/fermions}} = \pm |\langle \varphi | \hat{x} | \chi \rangle|^2 - \left(\frac{\langle \varphi | \hat{x} | \varphi \rangle - \langle \chi | \hat{x} | \chi \rangle}{2} \right)^2 \tag{11.11}$$

Interpréter le résultat lorsque les deux fonctions d'onde $\varphi(x)$ et $\chi(x)$ sont centrées sur l'origine (i.e. $\langle \varphi | \hat{x} | \varphi \rangle = \langle \chi | \hat{x} | \chi \rangle = 0$)

La corrélation est nulle pour des particules indiscernables, positive pour des bosons et négative pour des fermions. Alors que les particules indiscernables sont indépendantes, ça n'est plus le cas pour les particules discernables : la statistique bosonique/fermionique induit des corrélations dans leurs positions. Nous pouvons aller plus loin : le signe du résultat montre que les bosons ont tendance à se regrouper (d'un côté ou de l'autre de $x = 0$) alors que les fermions préfèrent s'éviter.

11.3.4 Facteurs d'occupation

Par rapport à la situation où les particules sont discernables, le cas des particules indiscernables requiert moins d'information. En effet, un état de N particules discernables est défini en précisant que la i ème particule est dans l'état $|\lambda\rangle_i$. En revanche, pour des particules indiscernables, seul importe de savoir que l'état $|\lambda\rangle$ contient n_λ particules ($n_\lambda \in \mathbb{N}$ pour des bosons et $n_\lambda = 0$ ou 1 pour des fermions). **L'état quantique est entièrement spécifié par la donnée des facteurs d'occupation $\{n_\lambda\}$ des états individuels.** Cette remarque jouera un rôle important dans le cours de physique statistique.

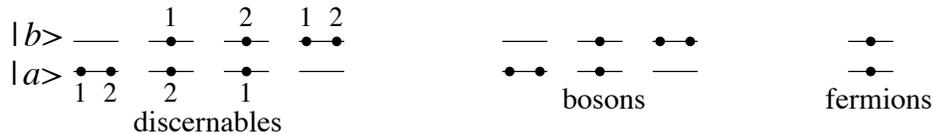


FIGURE 11.2 – Remplissage de deux états individuels par deux particules dans trois situations.

Exemple : Pour illustrer ces considérations nous étudions 2 particules dans une situation où l'espace de Hilbert à une particule est de dimension 2. Nous notons $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les deux états individuels et construisons le spectre du problème à 2 particules.

- *Particules indiscernables.* – Nous pouvons construire **4 états** : $|a\rangle_1 \otimes |a\rangle_2$, $|a\rangle_1 \otimes |b\rangle_2$, $|b\rangle_1 \otimes |a\rangle_2$ et $|b\rangle_1 \otimes |b\rangle_2$. Si on note $\mathcal{H}_{\text{disc}}$ l'espace de Hilbert des deux particules discernables, alors $\dim \mathcal{H}_{\text{disc}} = 4$.
- *Bosons.* – Le problème à deux bosons est caractérisé par **3 états** indépendants : $|a\rangle_1 \otimes |a\rangle_2$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[|a\rangle_1 \otimes |b\rangle_2 + |b\rangle_1 \otimes |a\rangle_2]$ et $|b\rangle_1 \otimes |b\rangle_2$. Nous pouvons également désigner ces états à

l'aide des facteurs d'occupation : $|n_a = 2, n_b = 0\rangle$, $|n_a = 1, n_b = 1\rangle$ et $|n_a = 0, n_b = 2\rangle$. L'espace de Hilbert à deux bosons est donc de dimension $\dim \mathcal{H}_2^{\text{bosons}} = 3$.

- *Fermions.* – Nous trouvons **1 état** antisymétrique : $\frac{1}{\sqrt{2}}[|a\rangle_1 \otimes |b\rangle_2 - |b\rangle_1 \otimes |a\rangle_2]$, que nous pourrions noter $|n_a = 1, n_b = 1\rangle$. On a $\dim \mathcal{H}_2^{\text{fermions}} = 1$.

Ces résultats sont illustrés sur la figure 11.2.

Remarque : Dans l'exemple simple que nous venons de détailler remarquons que $\mathcal{H}_{\text{disc}} = \mathcal{H}_2^{\text{bosons}} \oplus \mathcal{H}_2^{\text{fermions}}$, ce que nous aurions pu écrire $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = [\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2]_{\text{sym}} \oplus [\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2]_{\text{antisym}}$. Toutefois, insistons sur le fait que cette propriété est vraie uniquement pour 2 particules⁷. En général :

$$\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N = [\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{sym}} \oplus [\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{antisym}} \oplus [\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{autre}}$$

où $[\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{autre}}$ regroupe tous les vecteurs produits tensoriels ni totalement symétriques ni totalement antisymétriques (cf. § 63 de l'ouvrage [28]).

▣ **Exercice 11.3 (*) :** Construire les états à 2 particules pour 3 états individuels (qu'on représentera à l'aide de schémas analogues à ceux de la figure 11.2).

▣ **Exercice 11.4 (*) :** Soit un système de $N = 3$ particules identiques pouvant occuper 4 états individuels. Montrer que $\dim \mathcal{H}_{\text{disc}} = 64$, $\dim \mathcal{H}_{\text{bosons}} = 20$ et $\dim \mathcal{H}_{\text{fermions}} = 4$.

11.3.5 État fondamental $|\Omega\rangle$ de N particules identiques sans interaction

Étant donné un spectre d'états propres de l'hamiltonien à une particule $\{\epsilon_n, |\lambda_n\rangle\}$ (états individuels), il est très facile de construire l'état fondamental de N particules identiques sans interaction, noté $|\Omega\rangle$.

- **Condensation de Bose-Einstein.** – Analysons tout d'abord le cas bosonique. L'énergie du système est minimisée lorsque toutes les particules se trouvent dans l'état individuel de plus basse énergie : $|\Omega\rangle = |\lambda_0\rangle_1 \otimes \cdots \otimes |\lambda_0\rangle_N$. On parle de *condensation de Bose-Einstein* pour désigner ce phénomène où un nombre *macroscopique* de particules se condensent dans un état *microscopique*. Si le spectre des énergies est celui de particules libres $\{\epsilon_n\} \rightarrow \{\epsilon_k\}$, l'état fondamental est d'énergie nulle ϵ_0 (particule immobile dans une boîte avec conditions aux limites périodiques). L'énergie totale est également nulle⁸ (figure 11.3)

$$E_{\Omega}^{\text{bosons}} = N\epsilon_0 = 0 \tag{11.12}$$

- **Blocage de Pauli.** – Dans le cas fermionique la situation est très différente. Le principe de Pauli interdit aux particules d'occuper toutes l'état individuel de plus basse énergie. Les particules doivent "s'empiler" dans les états individuels, jusqu'à un état d'énergie maximale, notée ϵ_F et appelée "*énergie de Fermi*" (figure 11.3). L'énergie totale du système est donnée par

$$E_{\Omega}^{\text{fermions}} = \sum_{n \text{ t.q. } \epsilon_n \leq \epsilon_F} \epsilon_n \sim N \epsilon_F \tag{11.13}$$

⁷Si $N > 2$ il y a bien d'autres façons de construire des états que des états complètement symétriques ou complètement antisymétriques. On a alors $\dim \mathcal{H}_{\text{disc}} > \dim \mathcal{H}_{\text{bosons}} + \dim \mathcal{H}_{\text{fermions}}$. Dans un langage de théorie des groupes [41] : le groupe des permutations de $N > 2$ éléments admet d'autres représentations irréductibles que celles engendrées par l'état symétrique et l'état antisymétrique.

⁸Pour des conditions aux limites de type Dirichlet, l'énergie du fondamental est très petite $\epsilon_0 \sim \frac{\hbar^2}{mL^2}$ où L est la taille de la boîte.

▣ **Exercice 11.5 :** Calculer l'énergie (cinétique) dans l'état fondamental $N\epsilon_0 \sim \frac{N\hbar^2}{mL^2}$ pour une mole d'atomes d'Hélium confinés dans une boîte cubique de 1 m^3 .

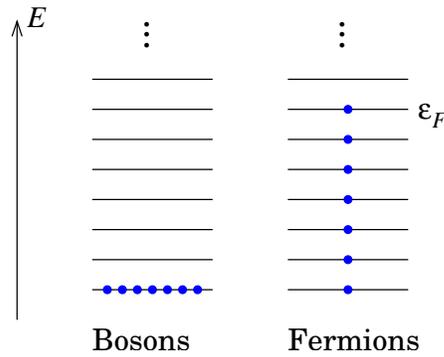


FIGURE 11.3 – Remplissage du spectre à une particule par $N = 7$ particules. En l'absence d'interaction ces dessins représentent l'état fondamental dans les cas bosonique et fermionique.

Lorsque le nombre de particules est macroscopique ($\sim 10^{23}$) cette énergie peut être très importante (alors qu'elle est nulle pour des bosons). Nous pouvons donner une illustration de cette conséquence du principe de Pauli : les électrons d'un métal s'empilent dans des états quantiques de type "onde plane" jusqu'à une énergie typique de l'ordre de $\epsilon_F \sim 1$ eV. L'énergie totale de l'état fondamental est donc énorme $E_{\Omega}^{\text{fermions}} \sim N \epsilon_F$ ($\sim 10^{23}$ eV pour une mole d'électrons). C'est le principe de Pauli qui impose aux électrons d'un métal d'avoir des vitesses très importantes⁹, de l'ordre de $v_F \sim 10^6$ m/s! Corrélativement, les énergies des fermions étant très importantes, cela génère une pression importante dans le gaz (cette pression due au principe de Pauli assure la stabilité des naines blanches et des étoiles à neutrons).

Il est facile de construire les états excités du problème à N bosons/fermions sans interaction, toutefois c'est surtout les propriétés thermodynamiques de tels systèmes qui sont d'un grand intérêt (cf. cours de physique statistique).

11.3.6 Symétriser séparément les parties orbitale et de spin

Considérons un problème à deux fermions identiques, de spin 1/2 pour simplifier, occupant des états individuels $|\varphi_a\rangle \otimes |\sigma\rangle$ et $|\varphi_b\rangle \otimes |\sigma'\rangle$ ($|\varphi_{a,b}\rangle$ désigne la partie orbitale et $|\sigma\rangle$ l'état de spin). Un état à deux particules peut être obtenu en antisymétrisant le produit d'états individuels :

$$|\Psi_{\text{intriqué}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_a\rangle_1 \otimes |\sigma\rangle_1 \otimes |\varphi_b\rangle_2 \otimes |\sigma'\rangle_2 - |\varphi_b\rangle_1 \otimes |\sigma'\rangle_1 \otimes |\varphi_a\rangle_2 \otimes |\sigma\rangle_2) \quad (11.14)$$

Les parties orbitales et de spin des états sont **intriquées**.

Toutefois il existe une façon assez commode de construire des états antisymétriques, qui consiste à symétriser ou antisymétriser séparément la partie orbitale de la fonction d'onde et la partie de spin. Nous insistons sur le fait que cette procédure n'est nullement obligatoire ; elle se révèle néanmoins plus adaptée à l'étude de certains problèmes. Nous écrivons donc l'état sous la forme **factorisée** : $|\Psi\rangle = |\Phi\rangle \otimes |S, M\rangle$, où $|\Phi\rangle$ est la partie orbitale et $|S, M\rangle$ la partie de spin (cette notation fait référence au chapitre 9). L'état $|\Psi\rangle$ doit être antisymétrique sous l'échange. Deux choix s'offrent à nous :

- symétriser la partie orbitale et antisymétriser la partie de spin.

$$|\Psi_{0,0}\rangle = |\Phi_S\rangle \otimes |0,0\rangle \quad (11.15)$$

⁹par exemple, les électrons des fils de cuivre du câble d'alimentation de l'ordinateur avec lequel j'écris ces lignes.

avec

$$|\Phi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_a\rangle_1 \otimes |\varphi_b\rangle_2 + |\varphi_b\rangle_1 \otimes |\varphi_a\rangle_2) \quad (11.16)$$

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 - |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2) \quad (11.17)$$

L'état de spin $|0,0\rangle$ est appelé "état singulet".

- Antisymétriser la partie orbitale et symétriser la partie de spin.

$$|\Psi_{1,M}\rangle = |\Phi_A\rangle \otimes |1, M\rangle \quad (11.18)$$

avec

$$|\Phi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_a\rangle_1 \otimes |\varphi_b\rangle_2 - |\varphi_b\rangle_1 \otimes |\varphi_a\rangle_2) \quad (11.19)$$

$$|1, M\rangle = \begin{cases} |+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2 & \text{pour } M = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 + |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2) & \text{pour } M = 0 \\ |-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 & \text{pour } M = -1 \end{cases} \quad (11.20)$$

Pour désigner les trois états $|1, M\rangle$ on parle "d'état triplet".

Notons que si $\varphi_a = \varphi_b$, seul le premier choix est permis (principe de Pauli) : une orbitale $|\varphi_a\rangle$ peut être occupée par deux électrons $|+\rangle$ et $|-\rangle$, formant un état singulet : $|\Psi\rangle = |\varphi_a\rangle_1 \otimes |\varphi_a\rangle_2 \otimes |0,0\rangle$.

Le problème K illustre l'intérêt de la base d'états factorisés. En particulier, y est démontré que, dans l'atome d'Hélium (mais aussi dans d'autres atomes), l'interaction coulombienne entre les électrons est décrite de manière effective par $V_{\text{int}}^{\text{eff}} = A + B \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ avec $B < 0$. Dans ce cas, l'interaction coulombienne et le principe de Pauli (imposant l'antisymétrisation de l'état à deux électrons) tend à aligner les spins des électrons, i.e. fabrique une interaction effective ferromagnétique. On parle de "mécanisme d'échange".

La généralisation de cette idée au cas de N fermions est discutée au §63 de [28].

11.4 Une expérience de collision illustrant la différence entre particules discernables, bosons et fermions

Une manifestation très spectaculaire du postulat de symétrisation est discutée dans [31] où est décrite une expérience de collisions entre noyaux ^{12}C (boson de spin $s = 0$) et ^{13}C (fermion de spin $s = 1/2$)¹⁰. Tant que l'on considère des énergies suffisamment basses et que la distance minimale entre deux noyaux reste supérieure à la portée de l'interaction forte (quelques fermis), *les deux noyaux ne diffèrent que par leur nature bosonique ou fermionique puisque les noyaux interagissent par interaction électromagnétique* (de plus la masse joue peu de rôle). Une discussion plus détaillée de ce point est donnée à la fin du paragraphe.

Dans une expérience de collision, comme celle représentée sur la figure 11.1, on mesure la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$; celle-ci est proportionnelle à la probabilité pour que les particules soient déviées dans la direction θ . Elle s'exprime comme le module carré, $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$,

¹⁰tiré de G.-R. Plattner & I. Sick, Eur. J. Phys. **2**, 109 (1981). Cet article rapporte des expériences réalisées par des étudiants de l'Université de Bâle.

de l'amplitude de diffusion $f(\theta)$; Cette dernière est en gros la partie angulaire de la fonction d'onde (cf. annexe à la fin du chapitre). Trois expériences sont réalisées (dont les résultats sont représentés sur la figure 11.4) :

- Une collision $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ (deux particules discernables). La section efficace est une fonction monotone et décroissante de θ : la section efficace de Rutherford (résultat classique)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Ruther.}} = |f(\theta)|^2 \propto \sin^{-4}(\theta/2) \quad (11.21)$$

- Une collision $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ (deux bosons identiques). Dans ce cas la fonction d'onde (*i.e.* l'amplitude de diffusion) des deux bosons doit être symétrisée. L'échange des particules correspond à $\theta \leftrightarrow \pi - \theta$, comme on peut le voir sur la figure 11.1. L'amplitude de diffusion satisfaisant le postulat de symétrisation est donc : $f_{\text{bosons}}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}[f(\theta) + f(\pi - \theta)]$ (cf. annexe à la fin de ce chapitre). La section efficace est

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{bosons}} = \frac{1}{2} |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \quad (11.22)$$

Sur la figure 11.4, on observe effectivement la symétrie $\theta \leftrightarrow \pi - \theta$, avec un *maximum* local pour $\theta = \pi/2$. Une **manifestation spectaculaire des effets quantiques est l'existence d'oscillations** de $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{bosons}}$, dues aux interférences quantiques induites par la phase de $f(\theta)$: $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{bosons}} = \frac{1}{2}|f(\theta)|^2 + \frac{1}{2}|f(\pi - \theta)|^2 + \text{Re}[f(\theta)^*f(\pi - \theta)]$. **L'effet du postulat de symétrisation est une modification radicale du résultat classique** $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Ruther.}}$.

J'insiste : dans l'expérience, l'énergie est insuffisante pour que les noyaux se “touchent”, *i.e.* interagissent par interaction forte, seul moyen qu'ils auraient de “sentir” l'absence/présence du neutron à l'origine de la différence entre noyaux. L'allure de la section efficace $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{bosons}}$ met en évidence l'existence de corrélations (spatiales) de la fonction d'onde à deux bosons, dues au postulat de symétrisation. Ces corrélations existent parce que la nature “sait” que les deux noyaux sont identiques, même si leurs fonctions d'onde ne se recouvrent pas.

- Une collision $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ (deux fermions identiques). Dans ce cas l'amplitude de diffusion doit être antisymétrisée : $f_{\text{fermions}}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}[f(\theta) - f(\pi - \theta)]$ (cf. annexe à la fin de ce chapitre). La symétrie $\theta \leftrightarrow \pi - \theta$ de $|f_{\text{fermions}}(\theta)|^2$ est bien observée, avec cette fois un *minimum* local pour $\theta = \pi/2$. Nous observons sur la figure qu'elle ne s'annule pas pour $\theta = \pi/2$, ce que nous expliquons maintenant.

Prendre en compte le spin 1/2 des fermions. – Nous constatons sur la figure 11.4 que la section efficace ne s'annule pas pour $\theta = \pi/2$. Pour comprendre cela il faut prendre en compte le spin des fermions. Si les faisceaux ne sont pas polarisés en spin et que la détection ne sélectionne pas le spin, la section efficace non polarisée est une somme des contributions correspondant aux différentes configurations des spins. On doit donc sommer les contributions du triplet (antisymétrique en espace) et du singulet (symétrique en espace) :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{fermions non pol.}} = \frac{3}{4} \left| \frac{f(\theta) - f(\pi - \theta)}{\sqrt{2}} \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \frac{f(\theta) + f(\pi - \theta)}{\sqrt{2}} \right|^2 \quad (11.23)$$

$$= \frac{1}{4} (|f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2) \quad (11.24)$$

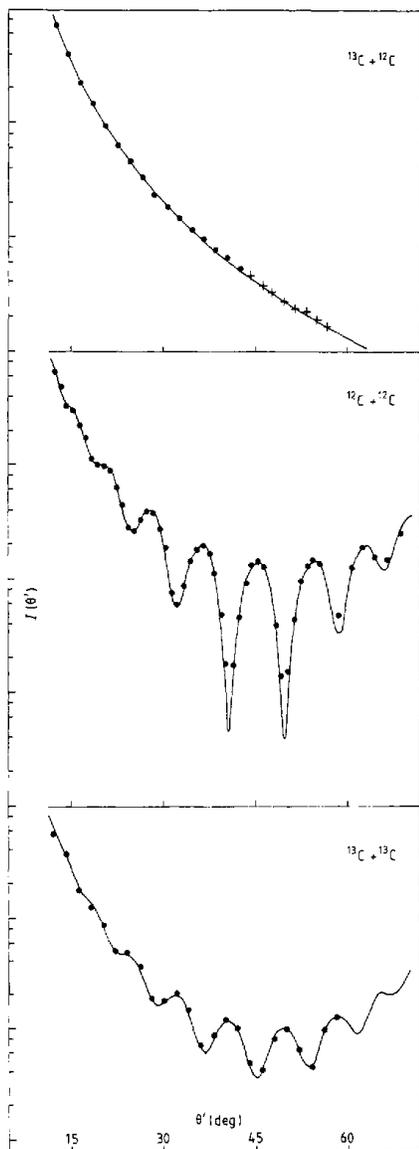


Figure 2 Coulomb scattering of C nuclei at $E = 4$ MeV.

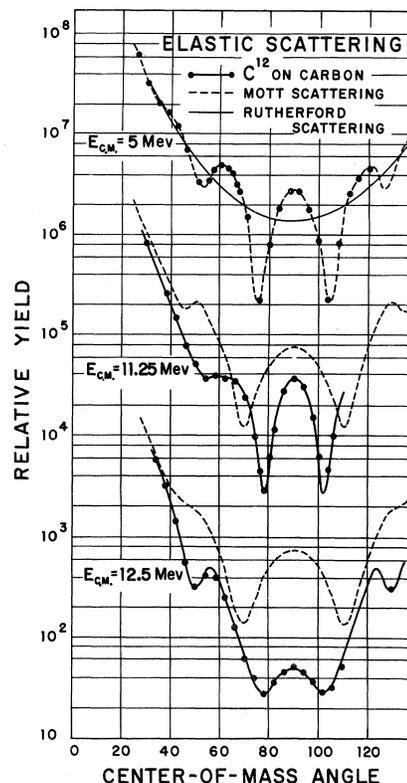


FIG. 2. Typical angular distributions for C^{12} elastically scattered from carbon. The Rutherford and Mott scattering predictions differ only in that the latter includes the quantum mechanical interference term arising from the identity of the incident and target nuclei. The three distributions have been displaced arbitrarily for presentation; however, the corresponding experimental and theoretical curves have been normalized in each case using the data of Fig. 1. An experimental angular resolution $\sim 0.5^\circ$ has been used in these measurements.

FIGURE 11.4 – À gauche : Trois expériences de diffusion. La section efficace est représentée en fonction de l'angle de diffusion θ . En haut : collision entre particules discernables (^{12}C - ^{13}C) ; le résultat coïncide avec la section efficace classique de Rutherford. Au milieu : collision entre bosons (^{12}C - ^{12}C). En bas : collision entre fermions (^{13}C - ^{13}C). Plattner & Sick, Eur. J. Phys. **2**, 109 (1981). À droite : Collision entre bosons ^{12}C - ^{12}C pour différentes énergies du carbone incident. La barrière coulombienne est estimée à $V_{Coul} = 6.6$ MeV.

(le facteur 3 vient du fait qu'il y a trois états triplet et un seul état singulet, *cf.* page 152). La section efficace contient donc deux termes réguliers et un terme d'interférences. Remarquons que le contraste des oscillations est plus faible dans le cas des fermions que dans le cas des bosons, toutes choses égales par ailleurs, ce que confirme la figure 11.4.

Les noyaux de carbone peuvent-ils “sentir” la présence ou non du 7ième neutron ?— Un point important de la discussion est que, dans les trois expériences, les noyaux de carbone ^{12}C et ^{13}C ne “sentent” la présence ou non du 7ième neutron *qu'à travers leur nature bosonique/fermionique* des noyaux. En effet, tant que les noyaux restent suffisamment distants, ils n'interagissent que par interaction électromagnétique, l'interaction forte étant une interaction à *très courte portée*¹¹ : les deux noyaux ne sont sensibles qu'à leurs charges électriques identiques (mais pas leurs “charges hadroniques” qui diffèrent). Dans l'expérience de Plattner & Sick (partie gauche de la figure 11.4) un des carbones est immobile et l'autre en mouvement, initialement envoyé avec une énergie $E'_c \approx 4$ MeV. Dans le référentiel du centre de masse, l'énergie cinétique de chaque noyau est $E_c = E'_c/4$. La distance minimale d'approche entre noyaux est donnée par $r_{\min} = \frac{ZZ'e^2}{2E_c} = \frac{ZZ'e^2}{E'_c}$. En prenant $Z = Z' = 6$ on trouve $r_{\min} \simeq 26$ fm, soit une distance beaucoup plus grande que la taille estimée des noyaux¹².

Un meilleur critère pour vérifier que les noyaux restent à grande distance, comparativement à la portée de l'interaction forte, consiste à comparer l'énergie cinétique initiale des carbones à la *barrière coulombienne*¹³. Dans une expérience de collision de ^{12}C , Bromley *et al* ont fait varier l'énergie du carbone incident (partie droite de la figure 11.4)¹⁴. Ils estiment la barrière coulombienne à $V_{\text{Coul}} = 6.6$ MeV. Pour $E_c \approx 5$ MeV (énergie dans le centre de masse), l'accord à la loi de Mott (courbe en tirés), décrivant une diffusion purement coulombienne, est excellent. En revanche pour $E_c \approx 11$ MeV on observe d'importantes déviations, ce qui indique que les noyaux interagissent par interaction forte.

Nous concluons que dans l'expérience de Plattner & Sick, l'énergie $E_c = 2$ MeV est en effet bien en deçà de l'énergie pour laquelle les noyaux pourraient “sentir” la présence ou non du 7ième neutron par interaction forte. La différence entre les trois courbes de la partie gauche de la figure 11.4 est donc *exclusivement* due au postulat de symétrisation.

☺ Les idées importantes :

- Les particules identiques sont indiscernables.
- Les bosons ont un spin entier et les fermions un spin demi-entier.
- Les fonctions d'onde sont soit symétriques sous l'échange de 2 particules (bosons), soit antisymétriques (fermions).
- Pour des particules indiscernables, seules les occupations des états quantiques caractérisent l'état quantique du système.

¹¹Je renvoie à la discussion de la page 240.

¹²On peut estimer la taille du noyau de A nucléons à $r_A \simeq r_0 A^{1/3}$, avec $r_0 = 1.25$ fm. Pour le carbone on trouve $r_{13} \simeq 2.9$ fm.

¹³La barrière coulombienne V_{Coul} est la valeur du potentiel coulombien à la distance où l'interaction forte (attractive) commence à se faire “sentir” (figure 14.2, page 240). C'est l'énergie minimale que l'on doit fournir pour pouvoir initier la fusion de deux noyaux.

¹⁴D. A. Bromley, J. A. Kuehner & E. Almqvist, Phys. Rev. Lett. 4(7), 365 (1960).

Annexe : Section efficace de collision pour deux particules identiques

Nous donnons ici quelques précisions sur l'amplitude de diffusion décrivant la collision de deux particules identiques.

Collisions entre deux particules.— Considérons un problème de deux particules en interaction : $H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$. Nous nous intéressons à la situation représentée sur la figure 11.1 où les deux particules sont envoyées l'une contre l'autre. Une quantité intéressante à analyser est la probabilité pour que, dans le centre de masse, les particules soient déviées d'un angle θ (ce qui est mesuré par les détecteurs représentés sur la figure).

La première chose à faire est de formuler le problème en terme des coordonnées du centre de masse $\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$ et relative $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ (cf. premier § du chapitre suivant), ce qui rend le problème *séparable* : $H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r})$, où $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ est l'impulsion totale et $\frac{\vec{p}}{\mu} = \frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2}$. On peut donc chercher les fonctions d'onde sous la forme

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (11.25)$$

(= l'amplitude de probabilité pour que le centre de masse se trouve en \vec{R} et le vecteur séparant les deux particules égal à \vec{r}). Dans le référentiel du centre de masse ($\vec{K} = 0$) on peut se concentrer sur la partie $\psi(\vec{r})$ de la fonction d'onde. Nous nous sommes ramenés à l'étude de la dynamique d'une particule effective, soumise au potentiel $V(\vec{r})$: $[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$. Nous avons ainsi ramené le problème de collision de deux particules interagissant via le potentiel $V(\vec{r})$, à celui d'une particule fictive diffusée par ce même potentiel, problème que nous avons analysé en détail dans le chapitre précédent. En particulier nous pouvons écrire la fonction d'onde associée à la coordonnée relative

$$\psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \underbrace{e^{ikz}}_{\text{incidente}} + \underbrace{\frac{f(\theta, \phi)}{r} e^{ikr}}_{\text{diffusée}}, \quad (11.26)$$

où l'amplitude de diffusion $f(\theta, \phi)$ caractérise l'amplitude de probabilité pour être diffusée dans la direction (θ, ϕ) .

Symétrie de l'état stationnaire de diffusion pour deux particules identiques.— Rappelons que la fonction d'onde à deux particules doit être symétrique ou antisymétrique sous l'échange $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$, i.e. $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$. Dans le système de coordonnées introduites plus haut, l'échange se traduit par la transformation $\vec{R} \rightarrow \vec{R}$ et $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. La fonction d'onde doit donc satisfaire $\Psi(\vec{R}, -\vec{r}) = \pm \Psi(\vec{R}, \vec{r})$, i.e. $\psi(-\vec{r}) = \pm \psi(\vec{r})$. Une fonction d'onde correctement symétrisée est donc obtenue à partir de la fonction non symétrisée $\psi_{\text{ns}}(\vec{r})$ en considérant $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{\text{ns}}(\vec{r}) \pm \psi_{\text{ns}}(-\vec{r})]$. Si l'on isole la partie angulaire, on voit donc que l'amplitude de diffusion pour les deux particules identiques est obtenue à partir de l'amplitude non symétrisée

$$f_{\text{bos/ferm}}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} [f_{\text{ns}}(\theta, \phi) \pm f_{\text{ns}}(\pi - \theta, \phi + \pi)] \quad (11.27)$$

(+ pour des bosons et - pour des fermions).

Exercices

✎ **Exercice 11.6** (*) : On considère trois fermions non chargés de spin $s = 1/2$. L'espace \mathcal{H}_{orb} est supposé formé de 3 orbitales $|\varphi_a\rangle$, $|\varphi_b\rangle$ et $|\varphi_c\rangle$. Les états individuels complets sont donc du type $|\varphi_a\rangle \otimes |\sigma\rangle$ où $|\sigma\rangle \in \mathcal{H}_{\text{spin}}$. Construire les états à 3 fermions. Dessiner le spectre Zeeman.

Problème : Diffusion de deux particules identiques par une lame semi-réfléchissante

L'exercice est inspiré par un petit exercice du livre [6] (chapitre 16).

Nous étudions la diffusion de deux particules identiques par une lame semi-réfléchissante. L'exercice illustre que le postulat de symétrisation est responsable de corrélations spatiales pouvant être mises en évidence expérimentalement.

Notation.— On notera $|\phi\rangle$ les états à une particule et $|\Psi\rangle$ les états à deux particules.

Diffusion d'une seule particule.— Une particule peut être envoyée sur la lame par deux “canaux d'entrée” ϕ_1 ou ϕ_2 , puis en ressort par deux “canaux de sortie” ϕ_3 ou ϕ_4 (figures 11.5 et 11.6). Autrement dit nous supposons que, juste avant de rencontrer la lame séparatrice, la particule est soit dans un état quantique $|\phi_1\rangle$, soit dans un état quantique $|\phi_2\rangle$. L'évolution temporelle correspondant à la traversée de la lame connecte ce sous espace, $|\phi_{\text{initial}}\rangle \in \{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$, à un autre sous espace : $|\phi_{\text{final}}\rangle \in \{|\phi_3\rangle, |\phi_4\rangle\}$ (les quatre vecteurs sont normés). Cette évolution est décrite par un opérateur **unitaire** : $|\phi_{\text{final}}\rangle = \mathcal{U}|\phi_{\text{initial}}\rangle$. On supposera dans tout le problème qu'il y a équiprobabilité entre la traversée et la réflexion. Si $|\phi_{\text{initial}}\rangle = |\phi_1\rangle$, on peut alors écrire en toute généralité :

$$|\phi_{\text{final}}\rangle = \mathcal{U}|\phi_1\rangle = \frac{|\phi_3\rangle + |\phi_4\rangle}{\sqrt{2}} \quad (11.28)$$

La particule peut également être injectée dans l'état $|\phi'_{\text{initial}}\rangle = |\phi_2\rangle$, supposé *orthogonal* au précédent : $\langle\phi_1|\phi_2\rangle = 0$.

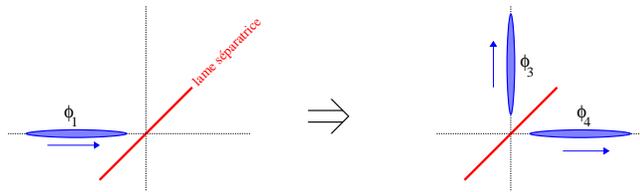


FIGURE 11.5 – Diffusion d'une particule dans l'état $|\phi_1\rangle$ par la lame semi-réfléchissante. Les ellipses représentent des paquets d'onde. La figure de droite représente la superposition quantique (11.28).

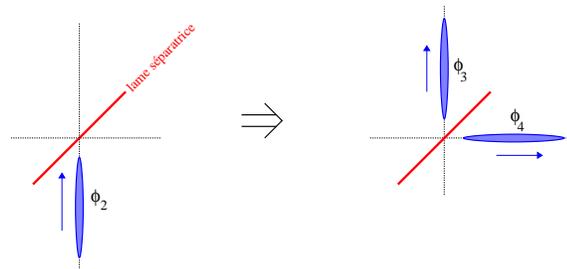


FIGURE 11.6 – Diffusion d'une particule initialement dans l'état $|\phi_2\rangle$.

1/ En admettant que $\langle\phi_3|\phi_4\rangle = 0$ montrer, qu'à une phase globale près,

$$|\phi'_{\text{final}}\rangle = \mathcal{U}|\phi_2\rangle = \frac{-|\phi_3\rangle + |\phi_4\rangle}{\sqrt{2}} \quad (11.29)$$

Par la suite nous considérons le problème à **deux particules**. Nous introduisons l'opérateur d'échange P_{12} (par exemple $P_{12}|\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle = |\phi_2\rangle \otimes |\phi_1\rangle$).

2/ Diffusion de deux bosons.— Deux bosons identiques, de spin nul, sont envoyés sur la lame, **un boson dans l'état $|\phi_1\rangle$ et l'autre dans l'état $|\phi_2\rangle$.**

a) Soit $|\Psi_{\text{in}}^{\text{bos}}\rangle$ l'état initial à deux bosons (satisfaisant le postulat de symétrisation). Quelle est la symétrie de $|\Psi_{\text{in}}^{\text{bos}}\rangle$ sous l'échange (i.e. que vaut $P_{12}|\Psi_{\text{in}}^{\text{bos}}\rangle$) ? Donner l'expression de $|\Psi_{\text{in}}^{\text{bos}}\rangle$ en terme des états individuels.

b) Dédire l'état final $|\Psi_{\text{fin}}^{\text{bos}}\rangle = \mathcal{U}|\Psi_{\text{in}}^{\text{bos}}\rangle$.

Rq : Nous avons gardé la même notation, mais bien évidemment, l'opérateur d'évolution \mathcal{U} agit sur les deux bosons de l'état $|\Psi_{\text{in}}^{\text{bos}}\rangle$ (on aurait pu écrire $\mathcal{U} = \mathcal{U}^{(1)} \otimes \mathcal{U}^{(2)}$ où $\mathcal{U}^{(i)}$ agit sur le boson numéro i et dont l'action dans l'espace de Hilbert d'un boson est définie par les eqs. (11.28) et (11.29)).

c) **Mesure en coïncidence.**— On place deux détecteurs aux niveaux des canaux ϕ_3 et ϕ_4 et on procède à une mesure de coïncidence, i.e. on mesure la probabilité de détecter deux particules en même temps, l'une dans l'état $|\phi_3\rangle$ et l'autre dans l'état $|\phi_4\rangle$, l'état avant la mesure étant $|\Psi\rangle$. Justifier que la probabilité d'une coïncidence est donnée par

$$\pi_{\Psi} \stackrel{\text{def}}{=} |(\langle\phi_3| \otimes \langle\phi_4|)|\Psi\rangle|^2 + |(\langle\phi_4| \otimes \langle\phi_3|)|\Psi\rangle|^2 . \quad (11.30)$$

d) Calculer $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{bos}}}$ et discuter le sens physique du résultat.

e) L'expérience¹⁵ a été réalisée il y a quelques années. Commenter la courbe obtenue expérimentalement (figure 11.7 ; explications dans la légende).

3/ Diffusion de deux fermions polarisés.— Deux fermions identiques, de spin 1/2, sont envoyés sur la lame, un fermion dans l'état $|\phi_1\rangle$ et l'autre dans l'état $|\phi_2\rangle$. Dans l'exercice **nous oublierons le degré de liberté de spin** (cela est justifié si les fermions sont polarisés en spin, i.e. dans le même état de spin).

a) Quelle est la symétrie de l'état initial à deux fermions, noté $|\Psi_{\text{in}}^{\text{ferm}}\rangle$, sous l'échange (i.e. que vaut $P_{12}|\Psi_{\text{in}}^{\text{ferm}}\rangle$) ? Dédire l'expression de $|\Psi_{\text{in}}^{\text{ferm}}\rangle$ en terme des états individuels.

b) Calculer $|\Psi_{\text{fin}}^{\text{ferm}}\rangle = \mathcal{U}|\Psi_{\text{in}}^{\text{ferm}}\rangle$.

c) Dédire $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{ferm}}}$ et discuter physiquement le résultat.

d) Tracer *soigneusement* l'allure de la courbe qu'on obtiendrait avec le dispositif expérimental de la figure 11.7 mais pour des fermions polarisés (on reproduira la courbe expérimentale pour les bosons et on précisera la valeur du maximum atteint par la courbe dans le cas des fermions).

Suggestion : Analyser le cas classique, i.e. lorsqu'on ne prend pas en compte le postulat de symétrisation : ce qui se produit en pratique lorsque les deux paquets d'onde ne sont pas cohérents, i.e. arrivent sur la lame séparatrice à des instants trop éloignés (partie plate de la courbe). Dans ce cas analyser des différentes histoires possibles pour les deux particules et déduire la valeur de la probabilité classique d'une coïncidence π_{class} .

Épilogue : On parle de *bunching* (groupement) pour les bosons et d'*anti-bunching* pour les fermions.

¹⁵C. K. Hong, Z. Y. Ou et L. Mandel, "Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference", Phys. Rev. Lett. **59**, p. 2044 (1987).

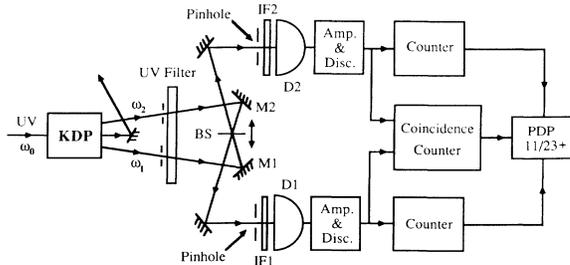


FIG. 1. Outline of the experimental setup.

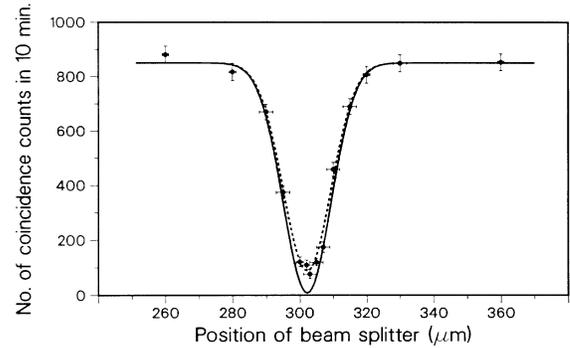


FIG. 2. The measured number of coincidences as a function of beam-splitter displacement $c\delta\tau$, superimposed on the solid theoretical curve derived from Eq. (11) with $R/T=0.95$, $\Delta\omega=3\times 10^{13}$ rad s^{-1} . For the dashed curve the factor $2RT/(R^2+T^2)$ in Eq. (11) was multiplied by 0.9. The vertical error bars correspond to one standard deviation, whereas horizontal error bars are based on estimates of the measurement accuracy.

FIGURE 11.7 – *Mesure en coïncidence de deux photons. À gauche : schéma du dispositif expérimental. À droite : le nombre de coïncidences en fonction de la position de la lame séparatrice (“position of beam splitter”). En déplaçant la lame séparatrice, on fait varier l’intervalle de temps entre l’arrivée des deux photons sur la lame : l’effet de la symétrisation de la fonction d’onde à deux particules ne peut se faire sentir que lorsque les deux photons arrivent en même temps sur la lame. Lorsque l’intervalle de temps est trop grand on peut considérer les deux particules décorréliées.*

Chapitre 12

Atome d'hydrogène

Dans ce chapitre, nous présentons la théorie quantique (non relativiste) de l'atome d'hydrogène. Parmi les problèmes de la théorie classique, nous avons mentionné la question de la stabilité des atomes ; dès le début du cours nous avons montré, en analysant le problème du puits quantique, comment la mécanique quantique résout ce problème. Cela nous avait conduit à l'idée de quantification du spectre des énergies dans les problèmes d'états liés. Dans le présent chapitre nous allons dépasser cette analyse qualitative et obtiendrons une description quantitative (spectre des énergies, fonctions d'onde). Étudier l'atome d'hydrogène correspond à étudier les états liés d'un système proton-électron (notons que l'étude du problème de diffusion serait également très intéressante). En se plaçant dans le référentiel du centre de masse (qui correspond à peu de chose près au référentiel du proton) le problème se ramène à l'étude d'une particule soumise à un champ de force centrale en $1/r^2$. Nous verrons que l'équation de Schrödinger peut encore être résolue exactement dans ce cas. Ces résultats jouent un rôle très important : ils permettent notamment d'introduire des idées et le vocabulaire (notations spectroscopiques) utilisés en physique atomique.

12.1 Atome d'hydrogène

12.1.1 Séparation des variables

L'espace de Hilbert du système est un produit tensoriel $\mathcal{H}_{\text{proton}} \otimes \mathcal{H}_{\text{electron}}$ (nous oublions le spin qui joue peu de rôle ici). L'hamiltonien du système est donné par :

$$H_{\text{atome}} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(r_{12}) \quad (12.1)$$

où \vec{p}_1, \vec{r}_1 (resp. \vec{p}_2, \vec{r}_2) sont les variables électroniques (resp. du proton). $r_{12} = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$ et $V(r) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{e^2}{r}$ est le potentiel coulombien.

La première étape consiste à rendre le problème *séparable*. Pour cela on introduit les variables du centre de masse ¹ :

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad \text{et} \quad \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (12.2)$$

et les variables relatives

$$\frac{\vec{p}}{\mu} = \frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2} \quad \text{et} \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (12.3)$$

¹Cette séparation est probablement plus naturelle dans le langage lagrangien : $L = \frac{1}{2}m_1\vec{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\vec{v}_2^2$. On introduit $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ et la vitesse du centre de masse $\vec{V} = \frac{1}{m_1+m_2}(m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2)$. On déduit facilement que $L = \frac{1}{2}M\vec{V}^2 + \frac{1}{2}\mu\vec{v}^2$ où $\frac{1}{\mu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

où

$$\frac{1}{\mu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (12.4)$$

est la masse réduite.

▣ **Exercice 12.1** : Vérifier que les couples de nouvelles variables satisfont des relations de commutation canoniques : $[R_i, P_j] = [r_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$ et $[R_i, p_j] = [r_i, P_j] = 0$.

▣ **Exercice 12.2** : Montrer que l'hamiltonien prend la forme :

$$H_{\text{atome}} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad (12.5)$$

c'est-à-dire que les nouvelles variables sont découplées.

12.1.2 Les échelles atomiques

Il est important d'avoir en tête les ordres de grandeur caractérisant l'atome d'hydrogène. Écrivons le potentiel coulombien comme $V(r) = -\frac{e^2}{r}$. Avant même de résoudre l'équation de Schrödinger, on peut chercher quelles seront les échelles caractéristiques du problème. On peut utiliser l'analyse dimensionnelle pour cela. L'objet du chapitre est de développer une théorie quantique de l'atome d'hydrogène. Le problème fait donc intervenir trois paramètres : \hbar , la masse de l'électron m_e et la constante de couplage coulombienne e^2 . Nous allons “fabriquer” des échelles de longueur, énergie,... À partir de ces trois ingrédients.

Constante de structure fine. – La constante de couplage de l'électromagnétisme est :

$$e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 14.399\,644\,(1)\,\text{eV}\,\text{Å} \quad (12.6)$$

Il est utile de se souvenir que :

$$\hbar c = 1973.269\,68\,(17)\,\text{eV}\,\text{Å} \quad (12.7)$$

(il est commode de retenir $\hbar c \simeq 200\,\text{eV}\cdot\text{nm} = 200\,\text{MeV}\cdot\text{fm}$). Nous pouvons introduire la quantité adimensionnée :

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.035\,999\,11\,(46)} \quad (12.8)$$

Cette combinaison des constantes fondamentales joue un rôle important et porte le nom de “constante de structure fine” (l'origine de cette dénomination apparaîtra ultérieurement, au § 13.2 page 221). Elle caractérise l'intensité de l'interaction électromagnétique. Sa faible valeur numérique montre que l'interaction électromagnétique est dans un régime de couplage faible.

Notons que la vitesse de la lumière ne devrait pas intervenir dans une théorie non relativiste. C'est un ingrédient hors du cadre que nous nous sommes fixé. Nous l'avons fait apparaître afin de définir une constante de couplage sans dimension.

Longueur. – Fabriquons une longueur, que nous noterons a_B , à partir de \hbar , m_e et e^2 . Cette dernière a la dimension $[e^2] = EL$. Écrivons $a_B = \hbar^a m_e^b e^{2c}$ et cherchons quels exposants réalisent une longueur. Le membre de droite a la dimension $[\hbar^a m_e^b e^{2c}] = (ET)^a M^b (EL)^c$, qui coïncide avec une longueur ssi $a = 2$ et $b = c = -1$. Cette échelle est appelée le rayon de Bohr

$$a_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\,177\,2108\,(18)\,\text{Å} \quad (12.9)$$

Nous verrons qu'elle donne l'échelle typique sur laquelle la fonction d'onde s'étale, *i.e.* la distance typique entre le proton et l'électron (dans le modèle atomique de Bohr, a_B est le rayon de l'orbite circulaire de plus basse énergie).

Énergie. – à partir de l'échelle de longueur on peut facilement construire une énergie : e^2/a_B . Rajoutons un facteur $1/2$ par commodité pour la suite. Cette échelle d'énergie interviendra dans le spectre des énergies ; elle est appelée le Rydberg. On peut l'écrire en fonction du rayon de Bohr ou de l'énergie de masse de l'électron ($m_e c^2 = 511 \text{ keV}$) :

$$R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_B} = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 = 13.605\,6923 \text{ (12) eV} \quad (12.10)$$

Nous verrons que cette énergie correspond à l'énergie minimum nécessaire pour ioniser l'atome initialement dans son état fondamental. On parle d'*énergie d'ionisation* $E_I = E_\infty - E_1 = R$ (ici nous ne faisons plus de distinction entre μ et m_e ; notons que la définition du Rydberg fait bien intervenir m_e et non μ).

Vitesse. – Les valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle sont simplement reliées à l'énergie totale (mécanique) : $E_n = -\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \langle E_p \rangle$. En écrivant $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m_e \bar{v}^2$, nous déduisons que la vitesse quadratique moyenne de l'électron dans l'état d'énergie E_n est $v_n = \frac{\alpha}{n} c$. Dans l'état fondamental, l'électron a donc une vitesse typique $v_1 \simeq c/137$. L'électron tourne vite.

Impulsion. – Nous pouvons obtenir une impulsion, soit en partant d'une longueur et en utilisant l'équation de Broglie, \hbar/a_B , soit à partir de la vitesse. Dans les deux cas nous aboutissons à $p \sim \alpha m_e c$.

12.1.3 Équation de Schrödinger dans un potentiel coulombien

Revenons à la résolution de l'équation de Schrödinger. On a donc un problème séparable. Nous connaissons les états propres de l'énergie du centre de masse $H_{\text{cm}} = \frac{\vec{P}^2}{2M}$: il s'agit des ondes planes. Il nous reste à déterminer les états propres de l'hamiltonien relatif :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad \text{avec} \quad V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (12.11)$$

Par la suite nous nous intéressons à l'atome, *i.e.* à une situation où le proton et l'électron sont *liés*. Nous nous concentrerons donc sur l'étude des états liés de cet hamiltonien, *i.e.* au cas $E < 0$.

La commutation de H avec l'opérateur de moment cinétique $\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$ (l'invariance par rotation) $[\vec{\ell}, H] = 0$ nous permet de chercher des états propres communs aux trois opérateurs H , $\vec{\ell}^2$ et ℓ_z (qui forment un ECOC dans l'espace de Hilbert des coordonnées relatives). Nous cherchons donc des fonctions d'onde de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (12.12)$$

En utilisant l'expression (8.64) du Laplacien, nous voyons que la fonction $R(r)$ est solution de l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right) r R(r) = E r R(r) \quad (12.13)$$

Grâce à l'invariance par rotation, nous avons pu nous ramener à un problème effectivement unidimensionnel, pour un potentiel $V_\ell(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$ avec une partie répulsive à $r \rightarrow 0$ (pour $\ell \neq 0$) et une partie attractive à $r \rightarrow \infty$. Nous suivons la démarche introduite pour résoudre l'équation de Schrödinger pour l'oscillateur harmonique.

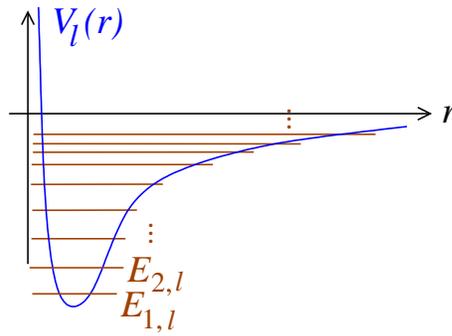


FIGURE 12.1 – Potentiel effectif $V_\ell(r)$. À chaque valeur de ℓ correspond un spectre de valeurs propres $E_{p,\ell}$ avec $p \in \mathbb{N}^*$.

• **Discussion qualitative :** Avant de rentrer dans le vif (des calculs) tâchons déjà de voir à quoi nous pouvons nous attendre qualitativement. Pour chaque valeur de ℓ , nous nous sommes ramenés à une équation de Schrödinger unidimensionnelle pour le potentiel effectif $V_\ell(r)$, représenté sur la figure 12.1. Pour chaque valeur de ℓ , celle-ci admet un spectre (non dégénéré) de valeurs propres que nous notons $E_{p,\ell}$ où $p \in \mathbb{N}^*$ est un nombre quantique repérant les différents niveaux (représentés sur la figure 12.1).

▣ **Exercice 12.3 :** Trouver le minimum r_* du potentiel $V_\ell(r)$ et développer le potentiel au voisinage de ce minimum. Utiliser une approximation harmonique pour trouver les premiers niveaux d'énergie (i.e. remplacer le potentiel par son développement limité au voisinage du minimum $V_\ell(r) \simeq V_\ell(r_*) + \frac{1}{2}V_\ell''(r_*)(r - r_*)^2$). Justifier que cette approximation n'est valable que pour $\ell \gg 1$. Montrer que les niveaux pour les petits p sont donnés par²

$$E_{p,\ell} \simeq \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left[-\frac{1}{\ell^2} + \frac{2p}{\ell^3} + \dots \right] \quad \text{avec } p \in \mathbb{N}^* \quad (12.14)$$

Comparer avec le résultat exact obtenu plus bas. Jusqu'à quelles valeurs de p ce résultat est-il correct ?

Si nous revenons au problème initial dans l'espace tridimensionnel, nous avons obtenu un spectre d'états propres $\psi_{p,\ell,m}(\vec{r}) = R_{p,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ pour des énergies $E_{p,\ell}$ (la dégénérescence des énergies dans le nombre quantique m vient de l'invariance par rotation).

• **Étape 1 :** Nous revenons à la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous introduisons des variables adimensionnées. La longueur caractéristique est³

$$a_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (12.15)$$

Nous introduisons donc $\rho \stackrel{\text{def}}{=} r/a_0$ et $\kappa^2 \stackrel{\text{def}}{=} -2\hbar^2 E/\mu e^4$. Dans la nouvelle variable, nous notons la fonction d'onde : $\chi(\rho) = r R(r)$. Elle obéit à l'équation :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) \chi(\rho) = \kappa^2 \chi(\rho) \quad (12.16)$$

²On prendra garde à ce que l'approximation harmonique conduit naturellement à présenter le spectre sous la forme $V_\ell(r_*) + \hbar\omega_*(\tilde{n} + \frac{1}{2})$ avec $\tilde{n} \in \mathbb{N}$, où $\mu\omega_*^2 = V_\ell''(r_*)$, alors que nous avons introduit, par commodité pour la suite, $p \in \mathbb{N}^*$.

³On rappelle que le rayon de Bohr la longueur fait intervenir la masse de l'électron $a_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$. Comme la masse du proton est beaucoup plus grande que celle de l'électron, $m_p \simeq 1800m_e$, la masse réduite est très proche de m_e .

- **Étape 2** : Nous étudions les comportements asymptotiques de la solution.

D'abord le comportement à l'origine. Dans ce cas c'est le terme répulsif qui domine et l'on peut écrire que

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) \chi(\rho) \simeq 0 \quad \text{pour } \rho \rightarrow 0 \quad (12.17)$$

Nous déduisons que $\chi(\rho) \propto \rho^{\ell+1}$. La fonction radiale se comporte donc comme⁴ $R(r) \propto r^\ell$.

Si l'on considère le comportement à l'infini, on peut négliger les termes potentiels. Il est clair que $\chi(\rho) \propto e^{-\kappa\rho}$.

- **Étape 3** : Ces deux remarques nous conduisent à poser $\chi(\rho) = \rho^{\ell+1} y(\rho) e^{-\kappa\rho}$. La normalisabilité impose que la fonction $y(\rho)$ croisse à l'infini moins vite que $e^{\kappa\rho}$. Nous aboutissons à l'équation :

$$\rho y''(\rho) + 2(\ell+1 - \kappa\rho) y'(\rho) + 2(1 - \kappa(\ell+1)) y(\rho) = 0 \quad (12.18)$$

Cette équation porte de nom d'équation de Laguerre. Elle n'admet de solutions normalisables au sens $\int_0^\infty d\rho \rho^{2\ell+2} y(\rho)^2 e^{-2\kappa\rho} < \infty$ que si $\exists p \in \mathbb{N}^*$ t.q. $\kappa(p+\ell) - 1 = 0$. La solution est un polynôme de Laguerre (Cf. annexe A) : $y_{p,\ell}(\rho) = L_{p-1}^{2\ell+1}(2\rho/(p+\ell))$.

Trouver l'équation de quantification sans rien connaître aux polynômes orthogonaux : La structure de l'équation différentielle linéaire, une combinaison linéaire de polynômes (de degré 1) que multiplient des dérivées de y , suggère de chercher la solution de (12.18) sous la forme d'une série entière $y(\rho) = \sum_{s=0}^\infty a_s \rho^s$; ayant extrait le comportement ρ^ℓ à l'origine, la fonction doit tendre vers une constante à l'origine, $a_0 \neq 0$; d'autre part nous avons extrait de $\chi(\rho)$ le comportement exponentiel $e^{-\kappa\rho}$ ce qui impose à $y(\rho)$ de croître moins vite qu'une exponentielle à l'infini. En injectant la série $y(\rho) = \sum_{s=0}^\infty a_s \rho^s$ dans l'équation différentielle (12.18), nous obtenons une relation de récurrence sur les a_s que nous résolvons aisément : $a_s = 2 \frac{\kappa(s+\ell)-1}{s(s+2\ell+1)} a_{s-1}$. L'analyse du comportement à $s \rightarrow \infty$ donne $a_s \simeq \frac{2\kappa}{s} a_{s-1} \Rightarrow a_s \sim \frac{(2\kappa)^s}{s!} \Rightarrow y(\rho) \sim e^{+2\kappa\rho}$. Ceci nous montre que la solution n'est normalisable que si la série s'arrête : $a_s = 0$ pour $s \geq p$ où $p \in \mathbb{N}^*$. L'équation de quantification donc ici $\boxed{a_p = 0}$, i.e. $\kappa(p+\ell) = 1$. Le paramètre $\kappa_{p,\ell} = 1/(p+\ell)$ est quantifié, et donc l'énergie est quantifiée puisque $E_{p,\ell} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(p+\ell)^2}$ pour $p \in \mathbb{N}^*$ et $\ell \in \mathbb{N}$. Nous remarquons toutefois que les énergies ne dépendent pas des deux nombres quantiques p et ℓ indépendamment, mais uniquement de leur somme $n = p + \ell$.

Si nous introduisons $n = \ell + p$, appelé *nombre quantique principal*, nous écrivons :

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}} \quad \text{pour } \boxed{n \in \mathbb{N}^* \text{ et } \ell = 0, \dots, n-1} \quad (12.19)$$

Le spectre des énergies est représenté sur la figure 12.2.

Dégénérescences.– Nous avons vu que l'invariance par rotation à conduit à la dégénérescence des niveaux selon le nombre quantique m . La dégénérescence selon le nombre quantique ℓ trouve quant à elle son origine dans une symétrie moins évidente, associé à la conservation du vecteur de Runge-Lenz⁵. Cette symétrie est propre au potentiel en $1/r$ (et à l'oscillateur harmonique

⁴La solution de (12.17) conduit à deux solutions $\chi(\rho) \propto \rho^{\ell+1}$ et $\chi(\rho) \propto \rho^{-\ell}$. Pour $\ell > 0$ la deuxième solution correspond à une fonction non normalisable (il faut que $\int_0^\infty d\rho \chi^2(\rho) < \infty$). Dans le cas $\ell = 0$, à première vue la solution $\chi(\rho) \rightarrow \text{cte}$ pour $\rho \rightarrow 0$ semble normalisable. Un examen plus attentif montre que cette solution n'est pas acceptable. En effet, $\chi(\rho) \rightarrow \text{cte}$ correspond à $R(r) \propto 1/r$. Or l'action du Laplacien sur $1/r$ génère un δ de Dirac absent dans l'équation de Schrödinger $[\Delta_{\vec{r}} \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})]$.

⁵Le vecteur de Runge-Lenz est défini comme $\vec{K} = \frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{\ell} - e^2 \frac{\vec{r}}{r}$. On peut montrer que $\vec{\ell}$ et \vec{K} satisfont l'algèbre des six générateurs du groupe de symétrie SO(4) (le groupe des rotations dans \mathbb{R}^4). Le vecteur \vec{K} mélangeant les deux moments conjugués, on parle de *symétrie dynamique*.

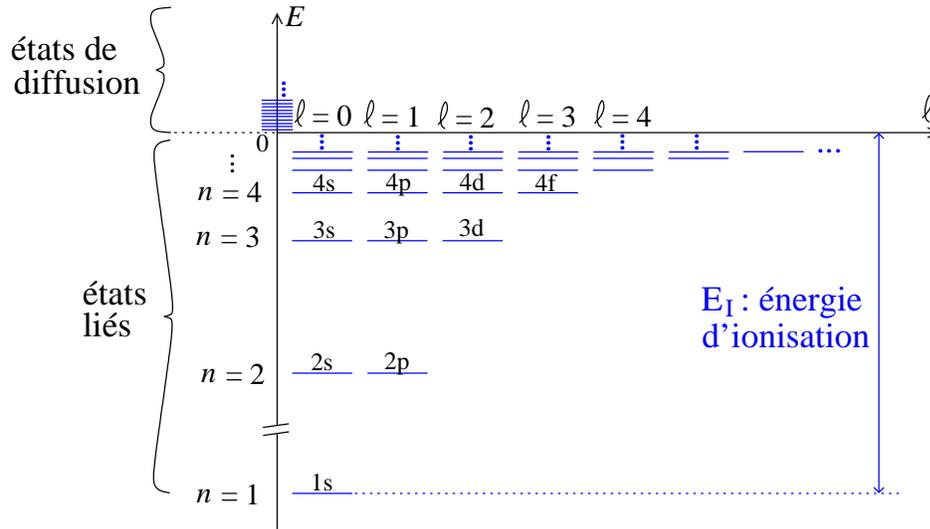


FIGURE 12.2 – Représentation du spectre des états liés de l'atome d'hydrogène. Chaque barre représente les $2\ell + 1$ états quantiques $\psi_{n,\ell,-\ell}, \dots, \psi_{n,\ell,+\ell}$. La partie $E > 0$ correspond aux états de diffusion (spectre continu), que nous n'étudions pas ici (état ionisé de l'atome). Je renvoie à l'ouvrage [28].

en dimension 3, qui est un autre exemple pour lequel les énergies ne dépendent que d'un seul nombre quantique principal). Finalement, la dégénérescence du niveau E_n est donnée par

$$d_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (12.20)$$

(en prenant en compte la dégénérescence de spin de l'électron on aboutit plutôt à $d_n = 2n^2$).

Fonctions d'onde. – La partie radiale de la fonction d'onde est finalement :

$$R_{n,\ell}(r) = \frac{2^{\ell+1}}{n^{\ell+2}} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} r^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2r/na_0) e^{-r/na_0} \quad (12.21)$$

où la fonction est normalisée comme $\int_0^\infty dr r^2 R_{n,\ell}^2(r) = 1$.

☞ **Exercice 12.7 (*)** : Vérifier que les premières fonctions radiales sont données par $R_{1,0}(r) = 2e^{-r}$, $R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1-r/2)e^{-r/2}$, $R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$ (on a fait $a_0 = 1$). Vérifier la normalisation des trois fonctions.

☞ **Exercice 12.8** : Justifier physiquement que l'élément de matrice de l'opérateur "module du vecteur position", $\langle n, \ell, m | r | n, \ell, m \rangle$, est indépendant de m .

Calculer : $\langle 100 | r | 100 \rangle$, $\langle 200 | r | 200 \rangle$, $\langle 21m | r | 21m \rangle$.

Puis $\langle 100 | r^2 | 100 \rangle$, $\langle 200 | r^2 | 200 \rangle$, $\langle 21m | r^2 | 21m \rangle$.

Indication : Ne pas se priver des formules utiles de l'annexe A.

☞ **Exercice 12.4 (**)** : Montrer que $[\vec{K}, H] = 0$.

☞ **Exercice 12.5 (***)** : Calculer les commutateurs $[K_i, K_j]$ puis les commutateurs $[\ell_i, K_j]$.

☞ **Exercice 12.6 (****)** : Dédire de l'exercice précédent que les six opérateurs $\vec{\ell}$ et \vec{K} satisfont à l'algèbre de Lie des 6 générateurs du groupe $SO(4)$.

Les fonctions d'onde complètes sont indiquées par trois nombres quantiques :

$$\boxed{\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)} \quad (12.22)$$

Notations spectroscopiques. – Pour désigner les différents niveaux (n, ℓ) , on utilise couramment les notations spectroscopiques rappelées dans le tableau 12.1.

moment ℓ		notation	nb max d' $e^- : 2(2\ell + 1)$
0	→	s	2
1	→	p	6
2	→	d	10
3	→	f	14
⋮	⋮	⋮	

TABLE 12.1 –

Fonctions d'onde de l'atome (électron ET proton). – Si nous revenons aux états propres de l'hamiltonien complet H_{atome} , ceux-ci sont repérés à l'aide de six nombres quantiques (correspondant aux six degrés de liberté du proton et de l'électron) :

$$\Psi_{\vec{P},n,\ell,m}(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{e^{i\vec{P}\cdot\vec{R}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (12.23)$$

En principe on devrait encore préciser l'état de spin (pour l'électron et pour le proton).

Ions hydrogénoïdes. – Si on considère un atome de numéro atomique Z , que l'on ionise $Z - 1$ fois, nous retrouvons le même problème que précédemment, pour un hamiltonien relatif :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \quad (12.24)$$

Nous déduisons que tous les résultats précédents doivent être modifiés selon $e^2 \rightarrow Ze^2$. Le rayon de Bohr devient : $a_0^Z = a_0/Z$ et les énergies $E_n^Z = -\frac{Z^2}{n^2}R$.

▣ **Exercice 12.9 (**)** : À partir de quelle valeur de Z les effets relativistes ne pourront-ils plus être négligés ?

Indication : *i.e.* lorsque l'énergie de l'électron devient de l'ordre de son énergie de masse $m_e c^2$.

12.2 Atomes et classification de Mendeleïev

Dans un atome à $Z > 1$ électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger nécessite des méthodes d'approximation dont la discussion dépasse le cadre de ce cours (on pourra consulter les ouvrages [28, 33]). Chaque électron est sensible non seulement au potentiel $-Ze^2/r$ du noyau, mais aussi au potentiel des autres électrons (*cf.* l'hamiltonien donné dans la note de bas de page, page 128). Le problème devient extrêmement compliqué ; une première approximation, dite de *champ moyen*, consiste à supposer que chaque électron est soumis à un potentiel effectif moyen $V_{\text{eff}}(r)$ qui prend en compte les deux contributions.

Par exemple, aux très courtes distances un électron est sensible au potentiel du noyau $V_{\text{eff}}(r) \approx -Ze^2/r$, mais aux grandes distances à un potentiel écranté par les $Z - 1$ autres électrons $V_{\text{eff}}(r) \approx -e^2/r$. Ce potentiel, qui décrit la distribution moyenne des charges électriques dans

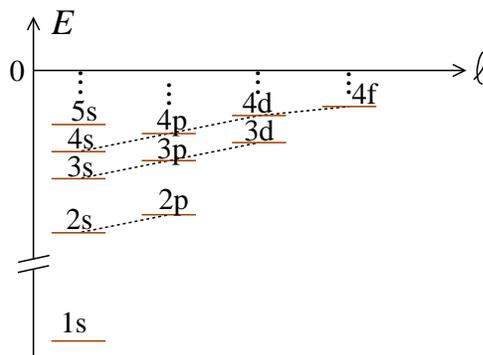


FIGURE 12.3 – Représentation schématique du spectre des états liés de l'hamiltonien pour le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ vu par l'électron d'un atome.

l'atome (noyau et les $Z - 1$ autres électrons), n'a pas un comportement simple en $1/r$, ce qui induit une levée de dégénérescence selon le nombre ℓ . Un argument simple nous conduit à l'idée que l'énergie est une fonction croissante de ℓ , toutes choses égales par ailleurs. En effet, la fonction d'onde associée au potentiel en $1/r$ se comporte comme $\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) \propto r^\ell$ à l'origine. La probabilité de trouver l'électron à l'origine où se trouve le noyau décroît lorsque ℓ croît. En augmentant ℓ , l'électron sonde des régions de l'espace où le potentiel est plus important et son énergie totale augmente. On s'attend donc à un spectre ayant l'allure représentée sur la figure 12.3. Les électrons remplissent des niveaux d'énergie $E_{n,\ell}$ dégénérées $2(2\ell + 1)$ fois (le facteur 2 correspond à la dégénérescence de spin). Nous avons représenté sur la figure, le niveau 4s en dessous du niveau 3d ; le remplissage des niveaux se fait donc dans l'ordre : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, ... comme on le voit sur le tableau périodique des éléments.

L'atome d'hélium ($Z = 2$ électrons) correspond au remplissage complet de la couche 1s, ce que nous notons $1s^2$. Pour le lithium ($Z = 3$ électrons), le 3ième électron occupe l'orbitale suivante $1s^2 2s^1$ etc.

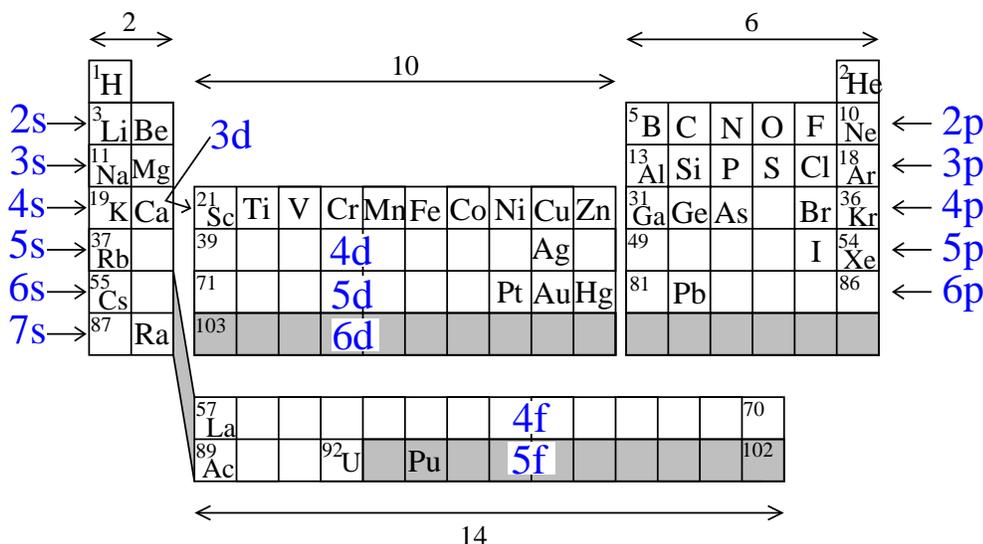


FIGURE 12.4 – Structure du tableau de Mendeleïev. Le petit numéro est le numéro atomique Z (le nombre d'électrons de l'atome). La place de quelques éléments est précisée.

Classification de Mendeleïev. – La classification périodique des atomes a été proposée en 1869 par Dmitri Ivanovich Mendeleïev (1834-1907), bien avant la naissance de la mécanique quantique,

sur la base de l'observation de similarités entre les propriétés chimiques des atomes^{6,7}. Lorsque l'on considère les différents atomes, les électrons remplissent les niveaux par ordre croissant d'énergie. La structure du tableau de Mendeleïev fait clairement apparaître les dégénérescences $2(2\ell + 1)$ des niveaux $E_{n,\ell}$: les nombres "magiques" 2, 6, 10, 14 correspondant au remplissage complet des "couches" et à des configurations particulièrement stables (la figure 12.5 tirée de [28], qui représente l'énergie d'ionisation en fonction du numéro atomique, illustre ce point : l'énergie d'ionisation est maximale pour des couches pleines). On peut donc lire la configuration électronique sur le tableau de Mendeleïev. Par exemple, l'atome de carbone contient $Z = 6$ électrons qui occupent les orbitales $1s^2 2s^2 2p^2$. Il est standard d'abrégé la description de la structure électronique en utilisant le gaz rare⁸ précédent l'élément. La structure du carbone sera notée $[C]=[He]2s^2 2p^2$.

Exceptions. – Notons toutefois que le remplissage des couches électroniques en augmentant Z peut réserver des surprises, conséquences subtiles de l'interaction entre électrons⁹. Suivons par exemple la première ligne des métaux de transition (le bloc central) sur le tableau 12.2. le chrome et le cuivre présentent deux anomalies par rapport à la règle simple¹⁰. On trouvera des discussions détaillées dans les ouvrages [28, 16] où d'autres effets très intéressants sont discutés (par exemple la dépendance de l'énergie d'ionisation des atomes avec Z).

Z	nom	symbole	structure
21	scandium	Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$
22	titane	Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$
23	vanadium	V	$[Ar]3d^3 4s^2$
24	chrome	Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$ *
25	manganèse	Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$
26	fer	Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$
27	cobalt	Co	$[Ar]3d^7 4s^2$
28	nickel	Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$
29	cuivre	Cu	$[Ar]3d^{10} 4s^1$ *
30	zinc	Zn	$[Ar]3d^{10} 4s^2$

TABLE 12.2 – Structures électroniques des éléments de la première ligne des métaux de transition (remplissage de la couche 3d).

⁶On pourrait arguer que je n'ai pas rendu assez hommage à la chimie dans ces notes ; c'est bien sûr dû à mon ignorance du domaine. On peut dire que la découverte des éléments, la classification périodique, la formulation atomistique des réactions chimiques et l'existence de coefficients stoechiométriques entiers constituent des éléments qui ont fortement milité en faveur de la description atomiste de la matière et tout autant de symptômes annonciateurs de la refondation quantique. Comme je me sens totalement incompetent sur le sujet je ne m'avancerais pas plus loin dans cette direction et prie les chimistes de m'en excuser.

⁷On trouvera le tableau à l'adresse : <http://www.webelements.com/webelements/index.html>

⁸Les premiers gaz rares sont : hélium $[He]=1s^2$, néon $[Ne]=[He]2s^2 2p^6$, argon $[Ar]=[Ne]3s^2 3p^6$, krypton $[Kr]=[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$, etc.

⁹On peut tâcher d'en percevoir l'origine de la manière suivante. Pour décrire simplement les interactions entre les électrons nous avons évoqué la substitution du vrai potentiel par un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ vu par un électron, *i.e.* le remplacement du problème à $Z+1$ corps par un problème approché à 2 corps. Le potentiel effectif détermine les niveaux d'énergie $E_{n,\ell}$. Cependant, il dépend de la distribution des électrons dans l'atome, *i.e.* du remplissage des états qui est lui-même dicté par la hiérarchie des $E_{n,\ell}$. Un tel problème qui se mord la queue est ce qu'on appelle un problème *auto-cohérent*. Lorsque des niveaux sont très proches, comme 4s et 3d, il se peut que de petits effets conduisent à l'inversion de leur hiérarchie dans le spectre, au fur et à mesure du remplissage des orbitales. De plus, au delà de cette approche de champ moyen, peuvent encore subsister d'autres effets des interactions entre électrons.

¹⁰Tout comme le cuivre, l'argent et l'or présentent un remplissage partiel des deux dernières couches, $[Ag]=[Kr]4d^{10} 5s^1$ pour l'argent, plus favorable énergétiquement que le remplissage $4d^9 5s^2$ auquel nous pourrions penser à la lecture du tableau de Mendeleïev.

Pour clore ces remarques notons que l'uranium ($Z = 92$) est le dernier élément à l'état naturel sur terre. Les éléments suivants (zone grisée de la figure 12.4), appelés *transuraniens*, produits lors des transmutations (lors d'une réaction nucléaire) possèdent un noyau ayant une durée de vie finie. Un des plus célèbres est le plutonium ($Z = 94$), qui existe sous la forme de plusieurs isotopes, dont le plus stable est ^{244}Pu , avec une demie-vie de 80 millions d'années (c'est l'isotope ^{239}Pu (demie-vie de 24000 ans) qui est produit dans les centrales nucléaires).

Chimie.— Les propriétés chimiques sont essentiellement déterminées par le remplissage de la dernière couche électronique. Par exemple les métaux alcalins de la première colonne (lithium, sodium, potassium, rubidium, césium,...) réagissent facilement avec les halogènes de l'avant dernière colonne (fluor, chlore,...) et forment des sels ioniques comme par exemple NaCl (le sel de table). Les atomes de la dernière colonne (hélium, néon, argon, krypton, xénon...) sont appelés *gaz rares* ou *gaz nobles* ; le remplissage complet de toutes les couches électroniques les rend très peu réactifs chimiquement (voire pas du tout dans les cas de l'hélium, du néon et de l'argon).

▣ **Exercice 12.10** (*) : Comment définir la taille d'un atome ? Dépend-t-elle fortement de Z ?

Il est tout à fait remarquable que ce cours élémentaire sur l'atome d'Hydrogène nous ait permis de comprendre l'origine de quelque chose de si riche que la classification périodique (notamment l'apparition des nombres "magiques" 2, 6, 10,..., cf. figure 12.5). Rappelons que cette classification résulte de 100 ans (?) d'études des propriétés chimiques des éléments.

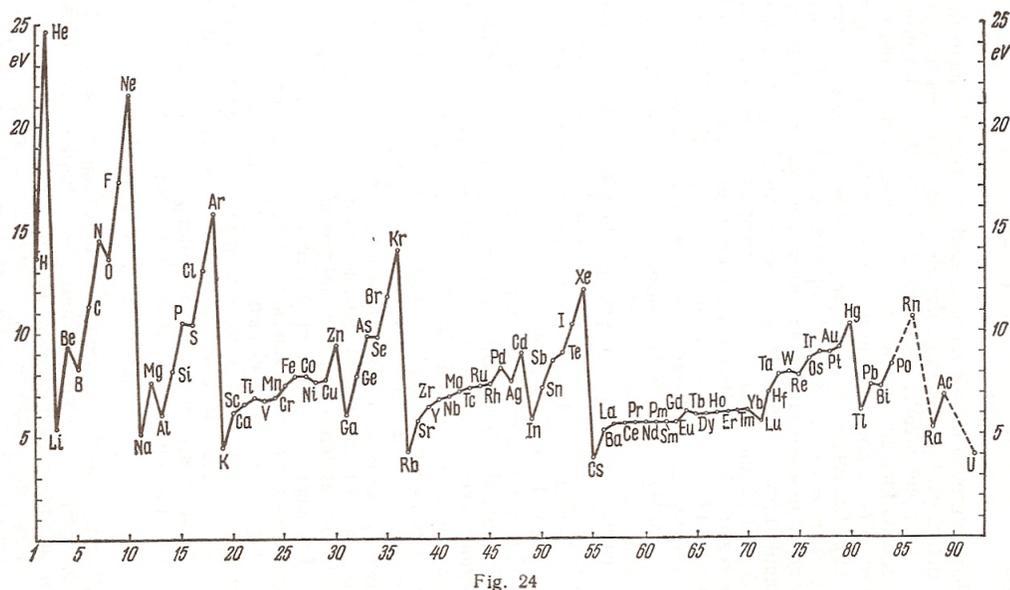


FIGURE 12.5 – Énergies d'ionisation des atomes. Les pics correspondent aux atomes dont les couches sont pleines, donc plus stables. Figure tirée de la référence [28].

Une idée sur l'origine de la liaison chimique.— Lorsque divers atomes s'approchent, il peut être plus favorable énergétiquement qu'ils mettent certains de leurs électrons en commun. Nous entendons par là que les électrons se délocalisent et "tournent autour" de plusieurs atomes. Les atomes forment une molécule grâce à une *liaison covalente* ou *liaison chimique*.

Par exemple, considérons l'ion moléculaire H_2^+ . Très grossièrement, dans la situation où l'électron est localisé autour du proton de gauche, l'électron possède une énergie $E \sim -R$. En se

délocalisant sur les deux protons, on peut supposer que son énergie potentielle est peu modifiée puisqu'il explore des régions où le potentiel est du même ordre de grandeur ; cependant, en se délocalisant, il abaisse son énergie cinétique. La configuration de droite est donc plus favorable énergétiquement. Bien que très incomplète, cette discussion simplissime nous donne une idée de l'origine de la liaison chimique. Notons toutefois qu'une discussion plus satisfaisante devrait au moins prendre en compte le fait que la distance entre les protons est un paramètre du problème. Si les protons sont trop éloignés, l'état non lié sera plus favorable énergétiquement (sinon l'électron devrait se délocaliser dans une région de potentiel "élevé" $V \simeq 0$). Si les protons sont trop proches, la répulsion coulombienne élève l'énergie.

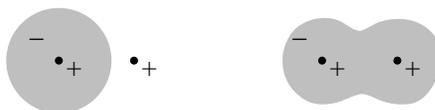


FIGURE 12.6 – Gauche : état non lié. Droite : état lié (ion H_2^+). La zone grise représente la région explorée par l'électron (l'extension de la fonction d'onde).

☺ Les idées importantes :

- Utilisation des harmoniques sphériques pour résoudre un problème à symétrie sphérique.
- Le spectre de l'atome d'hydrogène : énergies $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ et dégénérescences en $\ell = 0, \dots, n-1$ (propre au potentiel en $1/r$) et m (invariance par rotation) : $d_n = n^2$ (ou $2n^2$ avec la dégénérescence de spin).
- Avoir en tête la structure des fonctions d'onde : $\psi_{n,\ell,m} = r^\ell \times \text{polynôme} \times e^{-r/na_0} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$.
- Échelles typiques.

Exercices

☞ **Exercice 12.11** : Atomes alcalins et états de Rydberg.— Dans un atome alcalin¹¹ (par exemple le sodium), un électron de valence se trouve isolé dans la dernière couche (3s pour le sodium Na, $Z = 11$) et peut être excité sans affecter les électrons des couches “internes”. On peut considérer le problème comme un problème à **un électron** soumis à un potentiel de la forme $V_{\text{eff}}(r) = -Z_{\text{eff}}(r)\frac{e^2}{r}$ avec $Z_{\text{eff}}(r \rightarrow 0) = Z$ et $Z_{\text{eff}}(r \rightarrow \infty) = 1$. Le spectre des énergies, $\{E_{n,\ell}\}$, est donc indicé par deux nombres quantiques $n \in \mathbb{N}^*$ (nombre principal) et $\ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ (associé à la valeur propre de $\vec{\ell}^2$, où $\vec{\ell}$ est le moment cinétique orbital).

1/ Pourquoi les énergies sont-elles indépendantes du nombre quantique m (valeur propre de ℓ_z , au \hbar près) ? Quelle est la dégénérescence du niveau $E_{n,\ell}$ (en tenant compte du spin) ?

2/ **Niveau 3d.**— On s'intéresse à l'effet du couplage spin-orbite sur le niveau excité 3d de l'électron de valence. Le terme spin-orbite prend la forme

$$W_{\text{so}}^{(3d)} = \xi_{3d} \vec{\ell} \cdot \vec{S} \quad (12.25)$$

dans le sous espace propre $\mathcal{E}(E_{3d})$ regroupant les vecteurs propres de H associés à la valeur propre $E_{3d} \equiv E_{n=3,\ell=2}$ (ξ_{3d} est une constante). On note $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{S}$ le moment cinétique total de cet électron.

a) Quelles valeurs peut prendre le nombre quantique j (associé aux valeurs propres de \vec{J}^2) ?

b) Pourquoi $W_{\text{so}}^{(3d)}$ commute-t-il avec \vec{J} (on demande un argument physique plutôt qu'un calcul) ? Quelle est l'action de $W_{\text{so}}^{(3d)}$ sur les états propres $|n, \ell; j, m_j\rangle$ de H , $\vec{\ell}^2$, \vec{J}^2 et J_z ?

c)¹² Dans un traitement perturbatif du terme spin-orbite (à l'ordre 1), que doit-on faire pour trouver les corrections apportées au niveau E_{3d} ?

d) Montrer que le couplage spin-orbite induit une levée de dégénérescence partielle du niveau 3d. Donner les nouvelles énergies en fonction de ξ_{3d} et j et faire un diagramme des énergies (pour $\xi_{3d} > 0$).

3/ **États de Rydberg.**— On appelle les états t.q. $\ell \gg 1$ (et donc $n \gg 1$) des états de Rydberg.

a) Justifier que ces états ont des énergies $E_{n,\ell} \simeq -\frac{R}{n^2}$, où R désigne le Rydberg. I.e. pour $\ell \gg 1$ nous retrouvons la dégénérescence en ℓ des niveaux du potentiel coulombien.

Indication : on rappelle que les fonctions d'onde possèdent la propriété $\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) \sim r^\ell$.

b) Calculer $\langle r \rangle_{n,\ell}$ et $\langle r^2 \rangle_{n,\ell}$ dans un état de Rydberg. En déduire $\Delta r_{n,\ell}$.

☞ **Exercice 12.12 (**)** : **Atome muonique.**— Le muon est un lepton (la famille à laquelle appartient l'électron) de masse $m_\mu \simeq 206m_e$ et de durée de vie finie $\tau_\mu \simeq 2.2 \mu\text{s}$. Il est possible de produire des muons dans les accélérateurs de particules et de les ralentir afin qu'ils soient capturés par des atomes. En supposant que le muon expulse les Z électrons de l'atome, on obtient un système lié proton-muon d'énergie $H = \frac{\vec{p}^2}{2m_\mu} - \frac{Ze^2}{r}$.

a) Exprimer les valeurs propres de l'énergie (en fonction de R , Z et du rapport m_μ/m_e).

b) Exprimer a_0^Z (ce qui remplace le rayon de Bohr) en fonction de a_0 , Z et m_μ/m_e .

¹¹Les alcalins sont les atomes de la première colonne de la classification de Mendeleïev : lithium (³Li), sodium (¹¹Na), potassium (¹⁹K), rubidium (³⁷Rb), césium (⁵⁵Cs),...

¹²Cette question fait appel au prochain cours. Cependant le cours sur la méthode des perturbations est (presque) superflue pour répondre à la question suivante.

c) Pour quelle valeur de Z cette longueur devient-elle de l'ordre de 10 fm ? Que se passe-t-il alors¹³ ? Quel est l'intérêt pratique d'étudier cette situation ? Notre traitement du problème était-il justifié dans ce cas ?

✎ **Exercice 12.13 : Amplitude de diffusion coulombienne.**—

¹³Le rayon des noyaux est donnée par la formule $r_A \simeq r_0 A^{1/3}$ où A est le nombre de nucléons et $r_0 = 1.25$ fm.

Problème : Oscillateur harmonique 3D et atome d'hydrogène

L'exercice est inspiré d'un exercice du livre [6] (chapitre 11).

Nous établissons la relation entre le problème d'un oscillateur harmonique isotrope tridimensionnel et celui du champ coulombien. Nous verrons qu'une transformation permet de mettre en correspondance les états stationnaires des deux problèmes. Cette relation souligne l'identité des groupes de symétrie des deux théories (avec comme conséquence particulière que les énergies ne dépendent que d'un unique nombre quantique dans les deux cas).

1/ Oscillateur harmonique isotrope. – Soit

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2\vec{r}^2 \quad (12.26)$$

l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique dans l'espace tridimensionnel.

a) Justifier qu'il est possible de chercher les états stationnaires sous la forme $\psi(\vec{r}) = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ où $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique. De quelle(s) observable(s) $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ est-il état propre? Rappeler les domaines de variation de ℓ et m .

b) Quelle est la dimension¹⁴ de $\sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}$?

c) On introduit la fonction $u(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} r R(r)$ où $\rho \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} r$. Montrer que $u(\rho)$ obéit à une équation différentielle de la forme de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle, pour un potentiel effectif que l'on précisera.

d) L'équation obtenue précédemment n'admet de solutions normalisables que pour des valeurs discrètes de l'énergie, données par

$$\frac{E}{\hbar\omega} = 2p + \ell + \frac{3}{2} \quad \text{où } p \in \mathbb{N} \quad (12.27)$$

Retrouver ce spectre en utilisant que $H_0\psi = E\psi$ est un problème séparable.

Remarquons que les énergies ne dépendent en effet que d'un unique nombre quantique $n = 2p + \ell \in \mathbb{N}$.

e) Pour comparer au problème coulombien, il est utile de multiplier la pulsation par un facteur adimensionné $K : \omega \rightarrow K\omega$. Quel est le nouveau spectre des énergies? Justifier qu'après les mêmes transformations que précédemment, l'équation radiale devient alors

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - K^2\rho^2 + \frac{2E}{\hbar\omega} \right) u(\rho) = 0 \quad (12.28)$$

2/ Champ coulombien. – Nous nous intéressons maintenant au problème d'un électron se mouvant dans le champ coulombien d'un ion hydrogénoïde de numéro Z (le nombre de protons du noyau). L'hamiltonien correspondant est

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2M} - \frac{Ze^2}{r} \quad (12.29)$$

Procédons de la même manière que pour l'oscillateur harmonique 3d : l'état stationnaire peut être pris de la forme $\psi(\vec{r}) = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$.

¹⁴Rq : ne pas confondre "unité" et "dimension".

a) Préciser les dimensions de e^2 puis de $a_0 = \frac{\hbar^2}{Me^2}$.

En introduisant $\chi(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} r R(r)$ où $\xi \stackrel{\text{def}}{=} r/a_0$ l'équation radiale se ramène à

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} + \frac{2Z}{\xi} + \frac{E}{E_I} \right) \chi(\xi) = 0 \quad (12.30)$$

où $E_I = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{Me^4}{2\hbar^2}$. Nous considérons les **états liés** du problème ($E < 0$).

b) Rappeler le sens physique de E_I .

c) Nous procédons au changement de variable $\chi(\xi) = \rho^\alpha u(\rho)$ avec $\rho = \sqrt{\xi}$. Montrer que $u(\rho)$ obéit à l'équation différentielle

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2\alpha-1}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \frac{\alpha(\alpha-2) - 4\ell(\ell+1)}{\rho^2} + 8Z + \frac{4E}{E_I} \rho^2 \right) u(\rho) = 0 \quad (12.31)$$

d) Quelle valeur de α permet de se ramener à une équation de la forme de l'équation (12.28)? Montrer alors que le passage d'une équation à l'autre est assuré en faisant $\ell \rightarrow 2\ell + 1/2$. Préciser les relations entre les autres paramètres intervenant dans les deux équations différentielles (K et $E/\hbar\omega$ d'une part, et Z et E/E_I d'autre part).

e) Dédire qu'il est possible de retrouver le spectre de l'atome d'hydrogène à partir de celui de l'oscillateur tridimensionnel.

f) Discuter les dégénérescences de ce spectre.

Annexe

On rappelle que le Laplacien en coordonnées sphériques s'exprime comme

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\vec{\ell}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (12.32)$$

La partie angulaire fait intervenir le moment orbital $\vec{\ell} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$.

Chapitre 13

Perturbations stationnaires

Jusqu'à présent nous avons étudié l'équation de Schrödinger dans des cas où il existait une solution exacte (analytique) : boîte quantique, oscillateur harmonique, états propres du moment cinétique, atome d'hydrogène. Pour le(la) mécanicien(ne) quantique cette situation est toutefois plutôt exceptionnelle et l'étude d'un problème réaliste nécessite bien souvent d'avoir recours à des méthodes d'approximation. Deux méthodes d'approximation assez standard (pas seulement pour la physique quantique) sont la méthode des perturbations et la méthode variationnelle. Nous exposons l'idée de la première dans le paragraphe qui suit puis nous la mettons plus spécifiquement à l'œuvre pour résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire dans ce chapitre, dépendant du temps dans le prochain chapitre. Une petite idée de la méthode variationnelle est donnée dans l'annexe de ce chapitre. Enfin la seconde annexe décrit encore une autre méthode d'approximation : la méthode WKB (semiclassique).

Deux applications de la méthode des perturbations seront discutées, dans le cadre de l'étude des effets relativistes sur le spectre de l'atome d'hydrogène.

Idée de la méthode des perturbations

Elle trouve son intérêt lorsqu'on connaît une solution d'un problème "proche" du problème considéré. Par exemple, nous cherchons les solutions de l'équation

$$f(x, \epsilon) = 0 \tag{13.1}$$

où ϵ est un paramètre. Nous ne sommes pas capable de résoudre l'équation, sauf pour la valeur du paramètre $\epsilon = 0$: nous notons x_0 la solution de $f(x, 0) = 0$. L'idée est de chercher la solution de (13.1), notée x_ϵ , sous la forme d'un développement en puissance du paramètre $x_\epsilon = x_0 + x_1 + x_2 + \dots$ (où $x_n = O(\epsilon^n)$). Nous l'injectons dans (13.1) : $f(x_0 + x_1 + \dots, \epsilon) = f(x_0, 0) + [x_1 \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, 0) + \epsilon \frac{\partial f}{\partial \epsilon}(x_0, 0)] + O(\epsilon^2) = 0$. En assurant que l'équation est satisfaite à chaque ordre en ϵ , on trouve récursivement les corrections perturbatives : terme d'ordre 0 : $f(x_0, 0) = 0$, terme d'ordre 1 : $x_1 \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, 0) + \epsilon \frac{\partial f}{\partial \epsilon}(x_0, 0) = 0$, etc. On trouve x_1 :

$$x_\epsilon = x_0 - \epsilon \frac{\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(x_0, 0)}{\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, 0)} + O(\epsilon^2) \tag{13.2}$$

L'annulation du terme d'ordre 2 de $f(x_0 + x_1 + \dots, \epsilon) = 0$ nous donnerait x_2 en fonction de x_0 et x_1 . Etc. Si le développement de x_ϵ est convergent, on peut en principe s'approcher autant qu'on le souhaite de la solution exacte.

Exercice 13.1 : Résoudre l'équation $\epsilon x^3 + x^2 - 1 = 0$ dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$ en utilisant la méthode des perturbations.

13.1 Méthode des perturbations

La méthode des perturbations s'applique lorsqu'on connaît la solution d'un problème proche de celui qui nous intéresse. Par exemple, supposons que l'on cherche les états propres d'un hamiltonien $H = H_0 + W$ où le spectre de H_0 est connu et où W est une "petite perturbation" (il faudra préciser ce que nous entendons par là). Il paraît raisonnable de supposer que les états propres et les valeurs propres de H sont très voisins de ceux de H_0 . Nous exploitons cette remarque pour chercher états propres et valeurs propres de H sous la forme d'un développement en puissances de la perturbation W .

Nous notons $|\varphi_n\rangle$, E_n^0 les vecteurs propres et les valeurs propres de H_0 . *Tous ces vecteurs propres et valeurs propres sont supposés connus.* Nous cherchons l'état propre et la valeur propre de H sous la forme de développements :

$$|\psi\rangle = |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \dots \quad (13.3)$$

$$E = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots \quad (13.4)$$

où " $|n\rangle = O(W^n)$ " et " $\varepsilon_n = O(W^n)$ "¹. Nous injectons ces développements dans l'équation aux valeurs propres $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$:

$$(H_0 + W)(|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \dots) = (\varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots)(|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \dots) \quad (13.5)$$

et identifions les termes d'ordre n dans la perturbation :

$$H_0|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle \quad (13.6)$$

$$W|0\rangle + H_0|1\rangle = \varepsilon_1|0\rangle + \varepsilon_0|1\rangle \quad (13.7)$$

$$W|1\rangle + H_0|2\rangle = \varepsilon_2|0\rangle + \varepsilon_1|1\rangle + \varepsilon_0|2\rangle \quad (13.8)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

L'idée de la résolution est *récursive* : on résout l'équation à l'ordre 0. On utilise cette solution pour résoudre celle à l'ordre 1, etc.

La première équation nous montre que $|0\rangle$ et ε_0 sont respectivement valeur propre et vecteur propre de H_0 (évidemment). Nous examinons successivement les cas où la valeur propre est non dégénérée ou l'est.

Normalisation. – La condition de normalisation $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ conduit à un ensemble d'équations sur les $|n\rangle$. Puisque $|0\rangle$ est vecteur propre de H_0 , il est normalisé $\langle 0|0\rangle = 1$. Nous obtenons donc les équations suivantes $\langle 0|1\rangle + \langle 1|0\rangle = 0$, $\langle 0|2\rangle + \langle 1|1\rangle + \langle 2|0\rangle = 0$, etc.

13.1.1 Valeur propre de H_0 non dégénérée

Nous choisissons une des valeurs propres de H_0 : $\varepsilon_0 = E_n^0$ et $|0\rangle = |\varphi_n\rangle$. La multiplication par la gauche de (13.7) par le bra $\langle\varphi_n|$ nous donne immédiatement :

$$\varepsilon_1 = \langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle \quad (13.9)$$

Si maintenant nous multiplions par $\langle\varphi_m|$ l'équation (13.7) avec $m \neq n$, nous obtenons l'expression de la composante du vecteur $|1\rangle$ sur le vecteur propre $|\varphi_m\rangle$ de H_0 :

$$\langle\varphi_m|1\rangle = \frac{\langle\varphi_m|W|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (13.10)$$

¹J'utilise la notation " $O(W^n)$ " pour désigner un terme d'ordre n dans une échelle d'énergie typique caractérisant le terme de perturbation W .

ce qui conduit à²

$$\boxed{|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \text{ t.q. } m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} + O(W^2)} \quad (13.11)$$

En l'absence de dégénérescence, et puisque l'état propre de H est "proche" de celui de H_0 , nous pouvons indicer les états par le même nombre quantique (ici n).

Nous pouvons facilement obtenir la correction d'ordre 2 à l'énergie. Pour cela nous multiplions par le bra $\langle \varphi_n |$ l'équation (13.8), ce qui conduit à $\varepsilon_2 = \langle \varphi_n | W | 1 \rangle$. Nous utilisons l'expression de $|1\rangle$ trouvée ci-dessus. Nous obtenons finalement l'expression de l'énergie :

$$\boxed{E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{m \text{ t.q. } m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + O(W^3)} \quad (13.12)$$

Qu'est-ce qu'une petite perturbation ? – Cette expression nous permet de constater que le développement précédent n'a un sens que lorsque les éléments de matrice $\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle$ sont plus petits que les différences d'énergies $E_n^0 - E_m^0$.

Rq : Cette expression montre que la correction du second ordre à l'énergie du niveau fondamental est nécessairement négative³.

▣ **Exercice 13.2 :** à titre d'illustration nous considérons un espace de Hilbert à deux dimensions. L'hamiltonien est représenté par la matrice :

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} W_1 & W_{12} \\ W_{12}^* & W_2 \end{pmatrix} \quad (13.13)$$

Montrer que les valeurs propres de l'hamiltonien sont données par (chapitre 5) :

$$E_{\pm} = \frac{E_1^0 + W_1 + E_2^0 + W_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1^0 + W_1 - E_2^0 - W_2}{2}\right)^2 + |W_{12}|^2} \quad (13.14)$$

Nous supposons que les éléments de matrice de la seconde matrice sont beaucoup plus petits que la différence $E_1^0 - E_2^0$. Pour $E_1^0 > E_2^0$, vérifier que E_+ admet le développement :

$$E_+ = E_1^0 + W_1 + \frac{|W_{12}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \dots \quad (13.15)$$

Comparer au développement (13.12). Vérifier que E_- admet un développement analogue.

13.1.2 Valeur propre de H_0 dégénérée

Supposons maintenant que nous sommes dans la situation où la valeur propre $\varepsilon_0 = E_n^0$ est dégénérée, associée à d_n vecteurs propres $|\varphi_{n,j}\rangle$. Notons le sous espace propre $\mathcal{E}(E_n^0)$. Le vecteur $|0\rangle$ appartient à ce sous espace. Introduisons le projecteur dans le sous espace :

$$\Pi_n \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^{d_n} |\varphi_{n,j}\rangle \langle \varphi_{n,j}| \quad (13.16)$$

²Nous avons utilisé que $\langle 0 | 1 \rangle = 0$, alors que la condition de normalisation nous a seulement donné la condition $\text{Re}\langle 0 | 1 \rangle = 0$. Afin de le justifier, imaginons qu'on ajoute dans l'équation (13.11) un terme d'ordre un $i\alpha|\varphi_n\rangle$ avec $\alpha \in \mathbb{R}$. Un tel terme peut toujours être éliminé grâce à la multiplication du vecteur par une phase globale sans signification physique : $e^{-i\alpha}[|\varphi_n\rangle + i\alpha|\varphi_n\rangle + |1\rangle + O(W^2)] = |\varphi_n\rangle + |1\rangle + O(W^2)$.

³Cette remarque peut être appliquée à l'effet Stark de l'atome d'hydrogène (atome H soumis à un champ électrique \mathcal{E}) et montre que le niveau fondamental est déplacé vers le bas : $E_1(\mathcal{E}) \simeq -R - \frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2$ où $\alpha > 0$ (on rappelle que R désigne le Rydberg).

La multiplication par Π_n de (13.7) conduit à $\Pi_n W |0\rangle + \Pi_n H_0 |1\rangle = \varepsilon_1 \Pi_n |0\rangle + E_n^0 \Pi_n |1\rangle$, i.e.

$$\Pi_n W \Pi_n |0\rangle = \varepsilon_1 |0\rangle \quad (13.17)$$

Cette équation est une équation aux valeurs propres, correspondant à la diagonalisation de la restriction de l'opérateur W au sous espace propre $\mathcal{E}(E_n^0)$. Par rapport à la question initiale de diagonalisation de $H_0 + W$ dans l'espace de Hilbert complet (en général de dimension infinie), nous avons simplifié le problème en nous ramenant au problème de la diagonalisation d'une matrice de dimension d_n . Nous obtenons d_n valeurs propres, notées $\varepsilon_{1,j}$ associées à des vecteurs propres $|\tilde{\varphi}_{n,j}\rangle$, combinons linéaires des $|\varphi_{n,j}\rangle$. Les énergies à l'ordre 1 dans la perturbation sont données par :

$$\boxed{E_{n,j} = E_n^0 + \varepsilon_{1,j} + O(W^2)} \quad (13.18)$$

et les vecteurs propres $|\tilde{\varphi}_{n,j}\rangle$ à l'ordre 0. On parle de *levée de dégénérescence* (partielle ou totale).

▣ **Exercice 13.3** : Pour bien insister sur la simplification que constitue la résolution de (13.17) (plutôt que l'équation exacte $(H_0 + W)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$), considérons l'hamiltonien

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & E_1^0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & E_2^0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & E_3^0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & W_{12} & W_{13} & W_{14} & \cdots \\ W_{12}^* & 0 & W_{23} & W_{24} & \cdots \\ W_{13}^* & W_{23}^* & 0 & W_{34} & \cdots \\ W_{14}^* & W_{24}^* & W_{34}^* & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (13.19)$$

où nous supposons que E_1^0 est la seule valeur propre dégénérée de H_0 . Identifier la restriction $\Pi_1 W \Pi_1$ de la perturbation dans le sous espace propre $\mathcal{E}(E_1^0)$. On traite W par la méthode des perturbations. Dédurre que les valeurs propres sont données par

$$E_{1,1} = E_1^0 - |W_{12}| + O(W^2) \quad (13.20)$$

$$E_{1,2} = E_1^0 + |W_{12}| + O(W^2) \quad (13.21)$$

$$E_2 = E_2^0 + O(W^2) \quad (13.22)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

Montrer que les deux vecteurs propres associés aux deux premières valeurs propres sont, à l'ordre 0 :

$$|\tilde{\varphi}_{1,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{1,1}\rangle - e^{-i\varphi} |\varphi_{1,2}\rangle) \quad (13.23)$$

$$|\tilde{\varphi}_{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{1,1}\rangle + e^{-i\varphi} |\varphi_{1,2}\rangle) \quad (13.24)$$

où $W_{12} = |W_{12}| e^{i\varphi}$.

Conclusion : Ainsi que l'exercice l'a illustré, à l'ordre 1, la méthode des perturbations consiste donc à négliger tous les éléments de matrice de W couplant des vecteurs propres de H_0 associés à des valeurs propres différentes. On comprend mieux que ceci ne peut être valable que dans la limite où $|\langle \varphi_n | W | \varphi_m \rangle| \ll |E_n^0 - E_m^0|$.

A contrario, l'étude d'une perturbation dans un sous espace propre $\mathcal{E}(E_n^0)$ montre quel est l'effet d'une "forte perturbation" (au sein de $\mathcal{E}(E_n^0)$ l'effet de W est forcément fort puisqu'il n'y a pas d'autre échelle d'énergie) : levée de dégénérescence d'ordre W et mélange important des vecteurs d'état.

13.2 Structure fine de l'atome d'hydrogène

Nous avons présenté dans le chapitre 12 une première théorie quantique non relativiste de l'atome d'hydrogène. D'autres éléments auraient pu être pris en compte qui permettraient d'affiner notre modèle et de décrire des phénomènes plus subtils. Citons en quelques uns :

- Les deux particules sont ponctuelles. Dans le cas de l'électron, les expériences actuelles ne suggèrent pas l'existence d'une structure interne, cependant le proton est un objet composite (composé de 3 quarks) qui ayant une extension de l'ordre du fermi (10^{-15} m). Sa distribution de charges n'est donc pas localisée en un point.
- La théorie de Schrödinger est une théorie quantique non relativiste, or nous avons vu que la vitesse typique de l'électron dans l'atome est très grande, de l'ordre de $c/137$. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les effets relativistes ne soient pas complètement négligeables⁴.
- Dans le cadre de l'électrodynamique quantique, le couplage du champ électromagnétique à l'atome conduit à un déplacement (de Lamb) des niveaux de l'atome (du même ordre de grandeur que celui occasioné par les effets relativistes qui seront discutés plus bas).
- Le proton est une particule de spin 1/2 qui porte un moment magnétique couplé avec le moment magnétique de l'électron.

La théorie de Schrödinger qui conduit au spectre d'énergies $E_n = -R/n^2$ doit donc être modifiée. Ces effets apportent des corrections au spectre, observées depuis longtemps dans les expériences de spectroscopie. Dans cette section, nous discutons le 2ième point qui donne naissance à une levée de dégénérescence partielle des niveaux des atomes appelée "structure fine". Le 4ième point sera discuté dans la section suivante; il est responsable d'une autre levée de dégénérescence partielle, appelée "structure hyperfine", sur une échelle d'énergie encore plus petite.

La théorie quantique relativiste de l'électron a été développée en 1928 par Dirac. L'étude de l'équation de Dirac est assez technique et nous décrirons plutôt les effets relativistes de façon approchée en ajoutant des termes correctifs à l'hamiltonien non relativiste. On peut montrer que le développement en puissance de $1/c$ de l'hamiltonien de Dirac conduit à l'équation de Pauli pour l'hamiltonien suivant⁵ :

$$H = m_e c^2 + \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m_e}}_{H_0} + V(r) - \underbrace{\frac{\vec{p}^4}{8m_e^3 c^2}}_{W_m} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}}_{W_{so}} \vec{\ell} \cdot \vec{S} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(r)}_{W_D} + O(1/c^4) \quad (13.25)$$

où $V(r) = -e^2/r$ est le potentiel coulombien. Nous discutons brièvement le sens physique des différents termes et estimons l'ordre de grandeur des corrections qu'ils apportent.

Correction de masse.— Le terme W_m est appelé terme de "correction de masse" et correspond au terme en $1/c^2$ du développement de la relation de dispersion relativiste $E = \sqrt{m_e^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} = m_e c^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{\vec{p}^4}{8m_e^3 c^2} + O(1/c^4)$.

Pour donner une estimation de la contribution du terme W_m aux énergies, souvenons-nous que l'impulsion de l'électron dans l'atome est de l'ordre de : $p \sim \alpha m_e c$. Nous déduisons que $W_m \sim \alpha^4 m_e c^2$.

⁴Dans les atomes, les effets relativistes deviennent très importants pour les électrons de cœur d'atomes de grand numéro atomique.

⁵On pourra consulter les §33 et §34 de [26].

Couplage spin-orbite.— Lorsqu'on procède à un changement de référentiel, nous savons que les champs électrique et magnétique sont mélangés. Dans le référentiel du proton, le champ est un champ électrique radial $q_e \vec{E} = -\frac{e^2}{r^2} \vec{u}_r$. En passant dans le référentiel de l'électron, le champ électromagnétique acquiert une composante magnétique $\vec{B}' \simeq -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$ où \vec{v} est la vitesse de l'électron. Ce champ magnétique se couple au moment magnétique de l'électron $\vec{M}_e = \gamma_e \vec{S}$:

$$W_{\text{so}} \sim -\gamma_e \vec{B}' \cdot \vec{S} = -\frac{1}{m_e c^2} \frac{dV(r)}{dr} (\vec{v} \times \vec{u}_r) \cdot \vec{S} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\ell} \cdot \vec{S} \quad (13.26)$$

(notons qu'il manque un facteur 1/2; des références discutant ce point sont données dans [8]). Par commodité nous introduisons la notation :

$$W_{\text{so}} = \xi(r) \vec{\ell} \cdot \vec{S} \quad \text{avec} \quad \xi(r) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \quad (13.27)$$

L'estimation de la contribution de ce terme est obtenue en remplaçant r par le rayon de Bohr : $W_{\text{so}} \sim \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{a_B^3} \sim \alpha^4 m_e c^2$ (nous avons également utilisé que le moment cinétique est d'ordre \hbar).

Terme de Darwin.— L'interprétation physique de ce terme peut se comprendre de la manière suivante⁶ : l'interaction électromagnétique entre le proton et l'électron n'est pas instantanée mais se propage à vitesse c . Un photon fait un aller-retour entre le proton et l'électron en un temps a_B/c pendant lequel l'électron s'est mû de $a_B v_1/c = \alpha a_B = \hbar/m_e c$. Cette longueur est appelée longueur de Compton et notée $\lambda_c \stackrel{\text{def}}{=} \hbar/m_e c$. Au niveau d'une description phénoménologique, nous sommes donc tentés de remplacer l'interaction locale entre le proton et l'électron par une interaction non locale, effective sur cette échelle de longueur : le potentiel $V(\vec{r})$ dans l'équation de Schrödinger est alors remplacé par $\int d\vec{r}' f(\vec{r}') V(\vec{r} + \vec{r}')$ où $f(\vec{r})$ est une fonction normalisée, de largeur λ_c . On peut toujours donner un développement d'une fonction étroite sous la forme⁷ : $f(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + b \lambda_c^2 \Delta \delta(\vec{r}) + \dots$ (où b est un coefficient sans dimension, dépendant du choix de la fonction). Le deuxième terme $\lambda_c^2 \Delta V(\vec{r})$ est bien le terme de Darwin W_D .

Pour le potentiel coulombien, nous utilisons $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})$, ce qui conduit à :

$$W_D = \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\vec{r}) \quad (13.28)$$

Seules les ondes s (de moment $\ell = 0$), qui ont une valeur finie à l'origine, sont donc affectées par le terme de Darwin. En calculant les éléments de matrice de W_D , la distribution de Dirac est remplacée par la valeur de la densité de probabilité à l'origine $\langle \delta(\vec{r}) \rangle_{n00} = |\psi_{n00}(\vec{0})|^2 \sim 1/a_B^3$ et nous trouvons $W_D \sim \frac{\hbar^2 e^2}{m_e^2 c^2 a_B^3} \sim \alpha^4 m_e c^2$.

Finalement nous constatons que les trois termes sont du même ordre de grandeur :

$$W_m \sim W_{\text{so}} \sim W_D \sim \alpha^4 m_e c^2 \quad (13.29)$$

Si nous comparons cet ordre de grandeur à l'énergie de liaison, d'ordre $R = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2$, nous obtenons des corrections relatives très petites, de l'ordre de $W/R \sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$. Ceci justifie un traitement perturbatif des trois termes correctifs.

Commençons par revenir sur l'hamiltonien H_0 . L'espace de Hilbert de la particule est $\mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$. Les valeurs propres de H_0 sont $E_n = -R/n^2$, dégénérées $2n^2$ fois, associées aux états $|n, \ell, m\rangle \otimes |\pm\rangle$. L'application de la méthode des perturbations nous conduit donc à diagonaliser

⁶L'ouvrage [21] propose une interprétation légèrement différente (basée sur le phénomène de Zitterbewegung).

⁷Un exemple de tel développement est celui de la fonction $f_a(x) = \frac{1}{2a} e^{-|x|/a}$ de largeur a . Considérons l'intégrale par une fonction $\varphi(x)$ régulière à l'origine. La limite $a \rightarrow 0$ nous donne : $\int dx f_a(x) \varphi(x) = \varphi(0) + a^2 \varphi''(0) + O(a^4)$. Nous pouvons écrire $f_a(x) = \delta(x) + a^2 \delta''(x) + O(a^4)$.

les restrictions des opérateurs W_m , W_{so} et W_D dans les sous espaces propres $\mathcal{E}(E_n)$ (nous entendons l'indice de spin $s = 1/2$).

Trois éléments de matrice utiles.— Nous aurons besoin de calculer les valeurs moyennes de r^{-k} dans un état propre de H_0 pour $k = 1, 2, 3$. Grâce à l'invariance par rotation, cette valeur moyenne ne dépend que des nombres quantiques n et ℓ (autrement dit : $\langle n, \ell, m | r^{-k} | n, \ell, m \rangle = \int d\vec{r} r^{-k} |\psi_{n,\ell,m}(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^{2-k} R_{n,\ell}(r)^2$) :

$$\left\langle \frac{a_B}{r} \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^2} \quad (13.30)$$

$$\left\langle \left(\frac{a_B}{r} \right)^2 \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell + 1/2} \quad (13.31)$$

$$\left\langle \left(\frac{a_B}{r} \right)^3 \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell+1)(\ell+1/2)} \quad \text{pour } \ell > 0 \quad (13.32)$$

Le premier de ces éléments de matrice n'est rien d'autre que l'énergie potentielle moyenne, à un facteur près : $\langle E_p \rangle_{n,\ell} = \langle -\frac{e^2}{r} \rangle_{n,\ell} = 2E_n = -\frac{e^2}{a_B} \frac{1}{n^2}$.

13.2.1 Termes de correction de masse et de Darwin

Les termes de correction de masse et de Darwin sont faciles à traiter. Puisque W_m et W_D sont scalaires, la restriction des opérateurs dans le sous espace $\mathcal{E}(E_n)$ est proportionnelle à l'identité : autrement dit $\langle n, \ell, m | W_m | n, \ell', m' \rangle = C_{n,\ell} \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'}$ où $C_{n,\ell}$ est une constante. Les restrictions de W_m et W_D sont déjà diagonales dans les sous espaces $\mathcal{E}(E_n)$. Nous déduisons que la correction est simplement : $\Delta E_{n,\ell}^m = \langle n, \ell, m | W_m | n, \ell, m \rangle$.

🔪 **Exercice 13.4** (*) : En remarquant que $W_m = -\frac{1}{2m_e c^2} (H_0 + \frac{e^2}{r})^2$, montrer que :

$$\Delta E_{n,\ell}^m = -\frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \left(\frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n^4} \right) \quad (13.33)$$

Le terme de Darwin est aisément traité en perturbation en notant que la valeur de la fonction d'onde s à l'origine est : $|\psi_{n00}(\vec{0})|^2 = 1/(\pi n^3 a_B^3)$ (on utilise l'expression de la fonction radiale (12.21) et l'annexe A).

🔪 **Exercice 13.5** (*) : Montrer que

$$\Delta E_{n,\ell}^D = \delta_{\ell,0} \frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{n^3} \quad (13.34)$$

13.2.2 Couplage spin-orbite

Le traitement du terme spin-orbite est moins évident. Nous constatons que $\{H, \vec{\ell}^2, \ell_z, S_z\}$ ne forment plus un ECO (W_{so} ne commute ni avec ℓ_z ni avec S_z).

🔪 **Exercice 13.6** : Vérifier que $\vec{\ell} \cdot \vec{S}$ ne commute ni avec $\vec{\ell}$ ni avec \vec{S} . Montrer qu'il commute toutefois avec $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{S}$. Interpréter ce résultat.

Nous déduisons de l'exercice que $\{H, \vec{\ell}^2, \vec{J}^2, J_z\}$ forment un ECO. Les états propres de H sont donc les vecteurs : $|n, \ell, j, m\rangle$. Les résultats sur l'addition des moments cinétiques nous permettent donc de construire les états qui diagonalisent la restriction de W_{so} dans le sous espace

$\mathcal{E}(E_n)$ ⁸. Nous utilisons la relation fort utile :

$$\vec{\ell} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \left(\vec{J}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{S}^2 \right) \quad (13.35)$$

Le terme de couplage spin-orbite apporte donc une contribution

$$\Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}} = \frac{\hbar^2 \xi_{n,\ell}}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4] \quad (13.36)$$

où $\xi_{n,\ell} \stackrel{\text{def}}{=} \langle n, \ell, m | \xi(r) | n, \ell, m \rangle = \int_0^\infty dr r^2 \xi(r) R_{n,\ell}(r)^2$.

▣ **Exercice 13.7** : Montrer qu'on aboutit finalement à

$$\Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}} = \frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{2n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(\ell+1/2)} \quad \text{pour } \ell > 0 \quad (13.37)$$

et $\Delta E_{n,0,1/2}^{\text{so}} = 0$.

13.2.3 Structure fine

Nous regroupons les différentes corrections :

$$\Delta E_{n,j} = \Delta E_{n,\ell}^{\text{m}} + \Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}} + \Delta E_{n,\ell}^{\text{D}} \quad (13.38)$$

où l'absence de dépendance en ℓ est brièvement commentée plus bas.

Faisons un petit tableau précisant les valeurs des différentes contributions pour les états des niveaux $n = 1$ et $n = 2$. Nous utilisons les notations spectroscopiques : on précise la valeur de j en indice. Par exemple, le niveau fondamental est noté $1s_{1/2}$. Les différents états de $n = 2$ sont $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$.

	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
$\Delta E_{n,\ell}^{\text{m}}$	$-\frac{5}{8}$	$-\frac{13}{128}$	$-\frac{7}{384}$	$-\frac{7}{384}$					
$\Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}}$	0	0	$-\frac{1}{48}$	$+\frac{1}{96}$	0				
$\Delta E_{n,\ell}^{\text{D}}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{16}$	0	0		0	0	0	0
$\Delta E_{n,j}$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{5}{128}$	$-\frac{5}{128}$	$-\frac{1}{128}$	$-\frac{1}{72}$	$-\frac{1}{72}$	$-\frac{7}{216}$	$-\frac{7}{216}$	$-\frac{1}{648}$

TABLE 13.1 – Corrections relativistes aux niveaux $n = 1$ à $n = 3$, en unité $\alpha^4 m_e c^2$.

Nous constatons que les termes relativistes lèvent la dégénérescence entre les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Il subsiste toutefois une dégénérescence entre⁹ $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$. Au lieu du spectre $E_n = -R/n^2$, on observe une séparation des raies spectrales, sur une échelle beaucoup plus petite que les écarts initiaux entre niveaux, de l'ordre de $\alpha^2 R$. C'est pourquoi on parle de "structure fine".

Nous remarquons sur le tableau que, bien que chacune des contributions dépende du nombre quantique ℓ , le résultat ne dépend que des nombres quantiques n et j . On peut vérifier que cela reste vrai pour tous les niveaux.

⁸Nous montrons que W_{so} est diagonal dans la base des $|n, \ell, j, m\rangle$, à l'intérieur du sous espace $\mathcal{E}(E_n)$ (en particulier que les états d'un niveau n pour différentes valeurs de ℓ ne sont pas couplés par la perturbation). Nous discutons plusieurs règles de sélection et leur origine.

• **Invariance par rotation.** – $W_{\text{so}} = \xi(r) \vec{\ell} \cdot \vec{S}$ est un scalaire pour les rotations engendrées par le moment cinétique total \vec{J} , ce qui conduit à $\langle n, \ell, j, m | W_{\text{so}} | n, \ell', j', m' \rangle \propto \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$.

• **Nature vectorielle de $\vec{\ell}$.** – En revanche, le moment cinétique orbital $\vec{\ell}$ ne génère pas de rotation du spin et W_{so} est une combinaison linéaire des composantes d'un opérateur vectoriel pour le moment orbital $\vec{\ell}$. Nous en déduisons que $\langle n, \ell, j, m | W_{\text{so}} | n, \ell', j', m' \rangle$ est non nul ssi $\ell - \ell' = 0, \pm 1$ (théorème de Wigner-Eckart).

• **Parité.** – $\vec{\ell}$ est un opérateur pair, une condition nécessaire de non nullité de l'élément de matrice est $\ell - \ell'$ pair. **Conclusion.** – Finalement l'élément de matrice est diagonal dans le sous espace $\langle n, \ell, j, m | W_{\text{so}} | n, \ell', j', m' \rangle \propto \delta_{\ell,\ell'} \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$.

⁹Cf. exercice ci-dessous.

☞ **Exercice 13.8** (**): Montrer que la somme des trois contributions est indépendante de ℓ et donnée par :

$$\Delta E_{n,j} = -\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (13.39)$$

Cette propriété remarquable trouve son origine dans les symétries de l'équation de Dirac, qui ne sont pas évidentes dans le développement (13.25).

☞ **Exercice 13.9** : A.N. : Calculer $\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 = \alpha^2 R$ en meV.

13.3 Structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$

Dans l'introduction de la section précédente nous avons mentionné une autre contribution à l'hamiltonien qui provient du couplage entre les moments magnétiques de l'électron $\vec{\mathcal{M}}_e = \gamma_e \vec{S}_e$ et du proton $\vec{\mathcal{M}}_p = \gamma_p \vec{S}_p$. Le couplage entre les deux moments magnétiques a la forme (cf. cours d'électromagnétisme) :

$$W_{\text{hf}} = \frac{\gamma_e \gamma_p}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} \left[\vec{S}_e \cdot \vec{S}_p - 3 \left(\vec{S}_e \cdot \vec{u}_r \right) \left(\vec{S}_p \cdot \vec{u}_r \right) \right] \quad (13.40)$$

où $\vec{u}_r = \vec{r}/r$ est le vecteur unitaire porté par l'axe proton-électron. γ_e et γ_p sont les facteurs gyromagnétiques de l'électron et du proton (cf. § page 132).

☞ **Exercice 13.10** : Montrer que l'ordre de grandeur du couplage hyperfin est

$$W_{\text{hf}} \sim g_e g_p \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 R \quad (13.41)$$

où $R = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2$ est le Rydberg. Donner la valeur en eV.

Indication : L'ordre de grandeur pour r est $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$.

On peut montrer que, lorsque l'atome est dans son état fondamental, le terme correctif prend la forme :

$$W_{\text{hf}}^{1s} = C_{1s} \delta(\vec{r}) \vec{S}_e \cdot \vec{S}_p \quad (13.42)$$

C_{1s} est une constante (l'origine de cette simplification est expliquée dans [6]). à cause du $\delta(\vec{r})$, seules les ondes s sont affectées par ce terme. Nous discutons la levée de dégénérescence au sein du niveau $1s_{1/2}$. Dans le sous espace propre on peut remplacer la fonction δ par sa moyenne : $\langle \delta(\vec{r}) \rangle_{1s} = |\psi_{100}(\vec{0})|^2 = 1/\pi a_B^3$. Finalement on doit traiter un hamiltonien de la forme : $W_{\text{hf}}^{1s} = \mathcal{A} \vec{S}_e \cdot \vec{S}_p$, tout à fait similaire à celui du terme spin-orbite. Si on introduit le moment cinétique total, $\vec{F} = \vec{\ell} + \vec{S}_e + \vec{S}_p$, qui prend la forme

$$\vec{F} = \vec{S}_e + \vec{S}_p \quad (13.43)$$

pour $\ell = 0$. Nous avons vu que la base des états $|S_e, S_p; F, M\rangle$ diagonalise l'hamiltonien W_{hf}^{1s} . Nous obtenons la correction perturbative :

$$\Delta E_{1s_{1/2}, F} = \frac{\hbar^2 \mathcal{A}}{2} \left(F(F+1) - \frac{3}{2} \right) \quad (13.44)$$

Nous constatons que l'état triplet est à une énergie $\hbar^2 \mathcal{A}$ de l'état singulet (le fondamental). La valeur de cette différence d'énergie est $\boxed{\hbar^2 \mathcal{A} \simeq 7 \mu\text{eV}}$. On peut vérifier qu'elle est beaucoup plus petite que la séparation apportée par les termes relativistes étudiés dans la section précédente : $\alpha^2 R \simeq 0.7 \text{ meV}$. Il y a donc 2 ordres de grandeur entre les deux, d'où la dénomination "structure

hyperfine”. Remarquons que c’est parce que les corrections relativistes sont 100 fois plus grandes qu’on a étudié les termes relativistes avant le terme hyperfin. Ce dernier est une correction du spectre relativiste.

Cette sous structure du niveau $1s_{1/2}$ joue un rôle très important en astrophysique. En effet, le milieu interstellaire est occupé par d’immenses gaz d’hydrogène très froids. À cause de la température très basse, seuls des niveaux de faible énergie peuvent être excités et émettre de la lumière qu’on détectera dans les télescopes. La transition entre les deux niveaux hyperfins fournit une raie bien identifiable et a permis des observations très importantes (on pourra consulter [6] qui contient une discussion intéressante). Cette transition correspond à la célèbre longueur d’onde $\lambda \simeq 21$ cm.

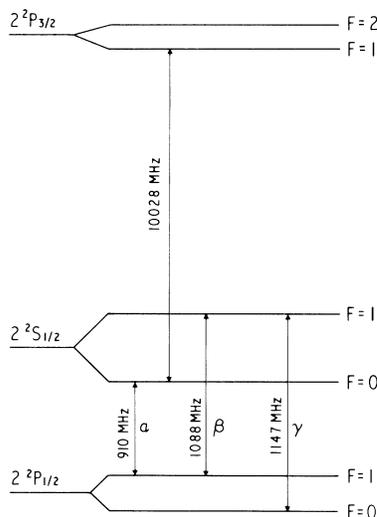


FIG. 2. Fine and hyperfine structure of the $n=2$ levels in atomic hydrogen. The frequency intervals are taken from Brodsky and Parsons (Ref. 9) and are rounded to the nearest MHz.

FIGURE 13.1 – Schéma de la structure fine et hyperfine du niveau $n = 2$ de l’atome d’hydrogène. Tiré de : D. A. Andrews and G. Newton “Radio-Frequency Atomic Beam Measurement of the $(2^2S_{1/2}, F = 0) - (2^2P_{1/2}, F = 1)$ Lamb-Shift Interval in Hydrogen”, *Phys. Rev. Lett.* **37**(19), 1254 (1976).

☺ Les idées importantes :

- Les résultats (13.11,13.12).
- Le résultat (13.18).
- Le problème simple sur la structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$.

Exercices

☞ **Exercice 13.11** (*): Si on considère un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z , rappeler les valeurs propres de $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r}$. Comment la correction relativiste $\Delta E_{n,j}$ dépend-elle de Z ? Que peut-on dire de l'importance des effets relativistes dans les atomes lourds?

☞ **Exercice 13.12** : Déplacement de Lamb.— La théorie quantique relativiste de l'électron de Dirac prédit une dégénérescence des niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$. Néanmoins, dans le cadre de l'électrodynamique quantique, les fluctuations quantiques du champ électromagnétique produisent une levée de dégénérescence entre ces deux niveaux appelée “déplacement de Lamb” (Lamb shift). Le déplacement de Lamb est une élévation du niveau $2s_{1/2}$, les niveaux $2p_j$ étant peu affectés. On donne le “Lamb shift” $\Delta E(2p_{1/2}-2s_{1/2}) \simeq 1057 \text{ MHz}$ et le “fine-structure splitting” $\Delta E(2p_{1/2}-2p_{3/2}) \simeq 10969 \text{ MHz}$ (voir la figure 13.1)¹⁰. Comparer avec la distance prédite par la théorie de Dirac (ou plutôt l'approximation trouvée ci-dessus dans l'approche perturbative) $\Delta E(2p_{1/2}-2p_{3/2}) \simeq \frac{1}{32}\alpha^4 m_e c^2$.

¹⁰Ces valeurs sont tirées de T. W. Shyn, T. Rebane, R. T. Robiscoe and N. L. Williams, “Measurement of the $2^2s_{1/2}-2^2p_{3/2}$ energy separation ($\Delta E-S$) in Hydrogen ($n=2$)”, Phys. Rev. A **3**(1), 116 (1971).

Annexe : La méthode variationnelle

Reprenons l'analyse de l'équation (13.1). On propose une forme approchée pour la solution $x_\epsilon^{\text{approx}} = \chi(\epsilon; \{\lambda_1, \dots, \lambda_n\})$, où la fonction test peut être une fonction simple paramétrée par un ou plusieurs paramètres $\{\lambda_1, \dots, \lambda_n\}$ choisi(s) afin d'optimiser la solution. La mise en œuvre de la méthode variationnelle requiert de faire un choix "raisonnable" de fonction test d'une part, et de définir un critère permettant d'optimiser la solution d'autre part. Le critère peut par exemple être la minimisation de $f(x_\epsilon^{\text{approx}}, \epsilon)$. À première vue il peut ne pas sembler très clair ce qu'on gagne à injecter la forme $x_\epsilon^{\text{approx}} = \chi(\epsilon; \{\lambda_1, \dots, \lambda_n\})$ dans l'équation : notons simplement que la recherche de la solution x_ϵ correspond à chercher une fonction (un élément d'un espace fonctionnel de dimension en général infini) alors que la recherche de $x_\epsilon^{\text{approx}} = \chi(\epsilon; \{\lambda_1, \dots, \lambda_n\})$ correspond à chercher quelles valeurs des paramètres optimisent la solution approchée, *i.e.* à chercher une(des) solution(s) dans un espace de dimension n fini. La méthode variationnelle cherche donc une solution dans un espace fonctionnel tronqué.

Donnons en une application concrète en mécanique quantique.

Application : état fondamental pour un potentiel quartique

Nous cherchons l'état fondamental de l'équation de Schrödinger pour un potentiel quartique

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{3}\alpha x^4 \quad (13.45)$$

(on a fait $\hbar^2/(2m) = 1$ pour alléger ; dans ce cas une énergie a la dimension de $[E] = 1/[\text{Long}]^2$). Nous devons proposer une forme approchée. Son choix repose sur des considérations physiques : La fonction d'onde du fondamental est concentrée autour de zéro, d'autre part elle ne doit pas posséder de nœud. Proposons une fonction d'onde test sous la forme d'une gaussienne $\psi_{\text{test}}(x) \propto e^{-\frac{1}{2}(x/a)^2}$, dépendant d'un unique paramètre a . Le critère assez naturel consiste à minimiser l'énergie de cet état $E_{\psi_{\text{test}}}(a) = \langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle$.

Exercice 13.13 (*) : Montrer que $E_{\psi_{\text{test}}}(a) = \frac{1}{2a^2} + \frac{1}{4}\alpha a^4$. Déduire la valeur du paramètre a qui minimise l'énergie. Montrer que l'approximation variationnelle de l'énergie du fondamental est

$$E_0^{\text{var}} = \frac{3}{4}\alpha^{1/3} \quad (13.46)$$

Exercice 13.14 ()** : On pourra vérifier que le choix d'une fonction test $\psi_{\text{test}}(x) \propto e^{-|x/a|^3}$ est moins bon puisqu'il donne une énergie plus élevée $E_0^{\text{var}2} = \frac{3\Gamma(5/3)}{4\Gamma(4/3)}\alpha^{1/3}$.

Annexe : La méthode WKB et l'approximation semiclassique

Une autre méthode d'approximation assez utile en mécanique quantique est la méthode *semiclassique*, ou méthode WKB [28] (pour les anglophones ou les germanophiles) ou méthode BKW (pour les germanophobes ou les francolâtres), du nom de trois de ses contributeurs ¹¹ Léon Brillouin (1889-1969), Hendrik Anthony Kramers (1894-1952) et Gregor Wentzel (1898-1978). La méthode vise à trouver une approximation de l'équation de Schrödinger dans la limite *semiclassique* en considérant formellement la limite $\hbar \rightarrow 0$. Elle est assez facile à mettre en œuvre en dimension 1, toutefois sa généralisation en dimension supérieure est plus délicate (on pourra lire le début de l'article de revue [42] ou d'autres références classiques pour se faire une idée de ce qu'il faut faire pour traiter des problèmes en plus grande dimension).



FIGURE 13.2 – Léon Brillouin.

Prélude : une soupçon de mécanique analytique

Considérons une particule de masse m soumise à un potentiel $V(x)$. Nous rappelons que le principe de moindre action [Pierre Louis Moreau de Maupertuis (1698-1759) et Joseph Louis, comte de Lagrange¹² (1736-1813)] postule que les trajectoires $x(t)$ réalisées physiquement minimisent une fonctionnelle $S[x(t)]$ appelée action. Pour une particule non relativiste, celle-ci est donnée par $S[x(t)] = \int_{t_1}^{t_2} dt [\frac{1}{2}m\dot{x}(t)^2 - V(x(t))]$. L'équation du mouvement est obtenue en minimisant cette fonctionnelle dans l'espace de toutes les trajectoires satisfaisant certaines conditions aux limites $x(t_1) = x_1$ et $x(t_2) = x_2$: $\frac{\delta S}{\delta x(t)}[x_{cl}] = 0$, autrement dit l'équation d'Euler-Lagrange, $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial L}{\partial x}$, satisfaite par la trajectoire classique allant de $x(t_1) = x_1$ à $x(t_2) = x_2$ déterminée, nous pouvons calculer son action, qui est donc une *fonction* des coordonnées de départ et d'arrivée, que nous notons $S_{cl}(x_2, t_2|x_1, t_1) \stackrel{\text{def}}{=} S[x_{cl}]$. Nous cherchons maintenant à exprimer l'action, non pas en fonction de la différence de temps $t_2 - t_1$ mais en fonction de l'énergie E . Nous introduisons l'action de la trajectoire classique d'énergie E allant de x_1 à x_2 :

$$\mathcal{S}_E(x_2|x_1) = S_{cl}(x_2, t_2|x_1, t_1) + E(t_2 - t_1) \quad (13.47)$$

✎ **Exercice 13.15** (**): Montrer que

$$\mathcal{S}_E(x_2|x_1) = \int_{x_1}^{x_2} dx p(x) \quad \text{où} \quad p(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (13.48)$$

(pour simplifier on pourra supposer que $x_2 > x_1$ et que la trajectoire ne possède pas de point de rebroussement).

Calculer $S_{cl}(x_2, t_2|x_1, t_1)$ et $\mathcal{S}_E(x_2|x_1)$ pour une particule libre ($V(x) = 0$).

¹¹La méthode a des origines mathématiques plus anciennes datant de la première moitié du XIX^{ème} siècle : elle est alors appelée méthode de Liouville-Green. La contribution originale de Wentzel, Kramers et Brillouin est le traitement du raccordement des solutions propagatives aux solutions évanescences (traitement des points tournants), le point un peu technique que nous n'allons pas aborder !

¹²en italien Giuseppe Lodovico Lagrangia (né à Turin).

☞ **Exercice 13.16 (**)** : On considère une particule d'énergie E piégée par potentiel confinant comme celui de la figure 13.3. On note a et b les deux points tournants. Montrer que la période des oscillations est donnée par

$$T_{\text{cl}}(E) = 2 \int_a^b \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}[E - V(x)]}} \quad (13.49)$$

Vérifier que dans le cas d'un oscillateur harmonique, $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ on retrouve une période indépendante de l'énergie.

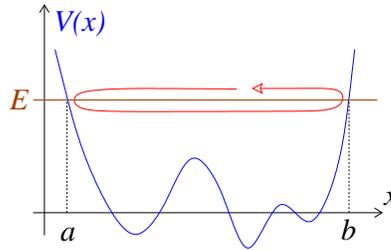


FIGURE 13.3 – Potentiel confinant. a et b sont les points tournants.

Méthode WKB

Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire dans une situation unidimensionnelle

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) \quad (13.50)$$

dans une limite où $\hbar \rightarrow 0$ (plus correctement : dans une limite où l'action caractéristique du problème est $\gg \hbar$). Nous commençons par effectuer le changement de variable :

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}. \quad (13.51)$$

Nous obtenons facilement l'équation satisfaite par $S(x)$:

$$[S'(x)]^2 - i\hbar S''(x) = 2m[E - V(x)] \quad (13.52)$$

Il est commode d'introduire pour la suite la notation

$$k(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad \text{si } E > V(x) \quad \Rightarrow [S'(x)]^2 - i\hbar S''(x) = +k(x)^2 \quad (13.53)$$

$$\kappa(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[V(x) - E]} \quad \text{si } E < V(x) \quad \Rightarrow [S'(x)]^2 - i\hbar S''(x) = -\kappa(x)^2 \quad (13.54)$$

Nous cherchons maintenant la solution de l'équation différentielle non linéaire (13.52) sous la forme d'un développement en puissances de \hbar : $S(x) = S_0(x) + S_1(x) + S_2(x) + \dots$ où $S_n = O(\hbar^n)$. À l'ordre 0 nous obtenons $(S'_0)^2 = 2m[E - V(x)]$ i.e.

$$S_0(x) = \pm \int^x dx' k(x') \quad \text{si } E > V(x) \quad (13.55)$$

$$S_0(x) = \pm i \int^x dx' \kappa(x') \quad \text{si } E < V(x) \quad (13.56)$$

À l'ordre 1 nous obtenons $2S'_1 = i\hbar S''_0/S'_0$ i.e. $S_1 = \frac{1}{2}i\hbar \ln S'_0$

$$S_1(x) = \frac{1}{2}i\hbar \ln k(x) \quad \text{si } E > V(x) \quad (13.57)$$

$$S_1(x) = \frac{1}{2}i\hbar \ln \kappa(x) \quad \text{si } E < V(x) \quad (13.58)$$

Finalement nous voyons que dans une région autorisée classiquement, la solution approchée de l'équation de Schrödinger est donnée par la superposition de deux fonctions propagatives

$$\boxed{\psi^{\text{WKB}}(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \left[A e^{+i \int^x dx' k(x')} + B e^{-i \int^x dx' k(x')} \right] \quad \text{si } E > V(x)} \quad (13.59)$$

alors que dans les régions interdites classiquement elle prend la forme de deux solutions évanescentes

$$\boxed{\psi^{\text{WKB}}(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \left[A e^{+ \int^x dx' \kappa(x')} + B e^{- \int^x dx' \kappa(x')} \right] \quad \text{si } E < V(x)} \quad (13.60)$$

Validité On peut montrer qu'une condition de validité de l'approximation est donnée par

$$\left| \frac{d\lambda_{dB}(x)}{dx} \right| \ll 1 \quad (13.61)$$

où $\lambda_{dB}(x) \stackrel{\text{def}}{=} h/p(x) = 2\pi/k(x)$ est la longueur d'onde de Broglie. Cette condition nous indique que le potentiel doit varier sur une échelle de longueur plus grande que l'échelle caractérisant les oscillations de la fonction d'onde (c'est une hypothèse adiabatique).

Il est clair que cette condition est violée lorsque l'on s'approche d'un point de rebroussement x_0 (point tournant) où $p(x_0) = 0$, i.e. $V(x_0) = E$. Dans ce cas il convient de raccorder la solution propagative sur des solutions évanescentes, via la solution obtenue au voisinage du point tournant : $\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) \simeq V'(x_0)(x - x_0)\psi(x)$, qui est l'équation d'Airy).

Applications

Règle de quantification semiclassique Une application importante de la méthode WKB, i.e. des formules (13.59) et (13.60) est de fournir une règle de quantification (la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld). Considérons un potentiel confinant du type de celui de la figure 13.3 et cherchons une condition permettant de déterminer le spectre des états liés. L'expression (13.59) décrit la superposition d'une onde propagative vers la droite et d'une onde propagative vers la gauche : elle suggère que la phase de la fonction d'onde évolue de $\Delta\Phi_{\text{aller}} = \int_a^b dx k(x)$ pour aller de a à b puis de la même quantité $\Delta\Phi_{\text{retour}} = \Delta\Phi_{\text{aller}}$ pour aller de b à a . On doit ajouter à ces deux phases une phase associée aux réflexions¹³ : celle-ci dépend de la nature des bords (figure 13.4). Dans la situation de la figure 13.3 on a donc $\Delta\Phi_{\text{reflexions}} = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2}$. Au total, au cours d'une période, la phase de la particule a donc évolué de $\Delta\Phi_{\text{tot}} = \Delta\Phi_{\text{aller}} + \Delta\Phi_{\text{retour}} + \Delta\Phi_{\text{reflexions}}$. L'état lié correspond à une condition de *résonance*¹⁴, i.e. $\Delta\Phi_{\text{tot}} = 2n\pi$ avec $n \in \mathbb{N}$.

¹³Lorsqu'une particule se réfléchit sur un bord dur, l'annulation de la fonction d'onde au niveau du bord, $\psi(a) = 0$ s'interprète comme une phase à la réflexion $\Phi_{\text{reflexion}} = \pi$ (par exemple $\psi(x) \propto e^{-ik(x-a)} + e^{+ik(x-a)+i\pi} \propto \sin k(x-a)$ dans le cas libre).

Dans le cas d'un bord mou la phase $\Phi_{\text{reflexion}} = \pi/2$ est obtenue en raccordant la superposition de solutions propagatives (13.59) sur la solution évanescente (un des termes de (13.60)).

¹⁴D'une manière plus proche de l'idéologie du début du cours : pour $x \lesssim a$ (pas trop près de a) la fonction d'onde est de la forme (13.60) avec $B = 0$, pour $a \lesssim x \lesssim b$ la fonction d'onde est de la forme (13.59) et enfin pour $x \gtrsim b$ elle est de la forme (13.60) avec $A = 0$. Le raccordement des trois fonctions (via des fonctions d'Airy aux voisinages des points tournants) conduit à cette condition de résonance.

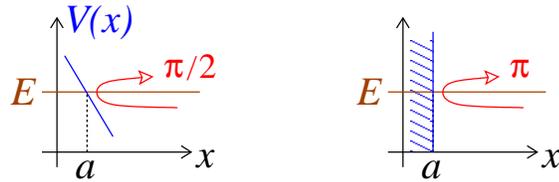


FIGURE 13.4 – La phase à la réflexion est $\pi/2$ pour un bord “mou” et π pour un bord “dur” (cette dernière condition assure l’annulation de la fonction d’onde au point tournant).

Finalement nous obtenons la condition de quantification semiclassique :

$$2 \int_a^b dx k(x) = (2n + \nu)\pi \quad \text{où} \quad \begin{cases} \nu = 1 & \text{pour deux bords mous} \\ \nu = 0 & \text{pour deux bords durs} \\ \nu = 1/2 & \text{pour un bord dur et un bord mou} \end{cases} \quad (13.62)$$

(ν est appelé “indice de Maslov”). La(e) lectrice(eur) ayant fait l’exercice 13.15 aura identifié le sens physique du membre de gauche. Nous pouvons réécrire cette équation d’une façon plus suggestive :

$$2 \int_a^b dx \sqrt{2m[E_n - V(x)]} = 2 \mathcal{S}_{E_n}(b|a) = S_{\text{cl}}(\text{une période}) = h \left(n + \frac{\nu}{2} \right) \quad (13.63)$$

i.e. les valeurs propres de l’énergie sont telles que l’action de la trajectoire classique correspondante est un multiple *entier* de la constante de Planck h (à l’indice de Maslov près).

▣ **Exercice 13.17 (*)** : Dans le cas d’un oscillateur harmonique $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, vérifier que l’équation (13.63) redonne le spectre bien connu (dans ce cas l’approximation semiclassique est exacte car le potentiel est quadratique).

▣ **Exercice 13.18 (**)** : Densité d’états semiclassique (système 1d).– On considère deux états successifs, d’énergies E_n et E_{n+1} , du spectre d’un potentiel confinant.

a) En écrivant la règle de quantification semiclassique pour ces deux énergies, montrer que la densité d’états, à l’approximation semiclassique, coïncide avec la période classique étudiée à l’exercice 13.16 :

$$\rho_{\text{WKB}}(E) = \frac{1}{h} T_{\text{cl}}(E) \quad (13.64)$$

Indication : La densité d’états est donnée par $\rho(E_n) \approx 1/\delta E_n$ où $\delta E_n \stackrel{\text{def}}{=} E_{n+1} - E_n$ est l’écart entre niveaux.

b) Vérifier le résultat dans le cas de l’oscillateur harmonique.

c) On considère un potentiel confinant $V(x) \propto |x|^{2\varpi}$. Discuter le comportement de la densité d’états (croissante/décroissante) en fonction de l’exposant ϖ (on pourra remarquer que la DoS est connue pour $\varpi \rightarrow \infty$).

On peut donner une interprétation physique de ce résultat en s’aidant de l’inégalité de Heisenberg temporelle (2.31) : l’équation (13.64) se réécrit $\delta E_n T_{\text{cl}}(E_n) = h$, et relie la période classique à la distance entre niveaux (i.e. la “précision” avec laquelle on définit l’énergie, pour donner une interprétation tirée par les cheveux!).

Transmission tunnel

☞ **Exercice 13.19 (**)** : Transmission à travers une barrière tunnel.– Soit un potentiel $V(x)$ présentant une barrière tunnel pour une particule d'énergie E , i.e. tel que $V(x) > E$ pour $x \in [a, b]$ (figure 13.5). Justifier que l'amplitude de transmission à travers la barrière tunnel est

$$t_{\text{WKB}} \sim \exp -\frac{1}{\hbar} \int_a^b dx \sqrt{2m[V(x) - E]} \quad (13.65)$$

Calculer explicitement la transmission à travers une barrière quadratique $V(x) = 2m\omega^2 x(x_0 - x)$ pour $E = 0$.

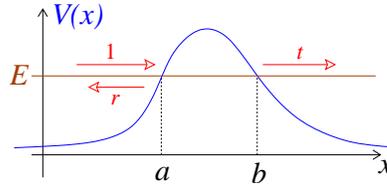


FIGURE 13.5 – Transmission d'une particule d'énergie E à travers une barrière tunnel.

Chapitre 14

Perturbations dépendant du temps

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des problèmes stationnaires où l'hamiltonien est indépendant du temps. Dans ce cas le spectre de l'hamiltonien, valeurs propres et vecteurs propres, a constitué un point de départ systématique (permettant l'étude de l'évolution du système, ou d'un processus de mesure). En revanche, lorsque l'on s'intéresse à des situations où l'hamiltonien dépend du temps, l'énergie n'est pas conservée et il n'existe plus d'état stationnaire. On doit donc revenir à l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

Un exemple très important de problème dépendant du temps est celui d'un atome soumis à une onde électromagnétique. En effet, jusqu'à présent nous avons évoqué comment le spectre d'un atome peut être mis en évidence expérimentalement, par absorption/émission de photons induisant des transitions entre niveaux d'énergie. Cependant nous n'avons pas encore décrit précisément le processus d'absorption/émission lui-même et nous allons en donner une description simplifiée.

14.1 Introduction : Atome soumis à une onde lumineuse

Pour comprendre quel type de quantité physique il sera pertinent de considérer, je commence par décrire la situation concrète d'un atome soumis à une onde électromagnétique. Celle-ci sera décrite classiquement (en principe, le champ électromagnétique doit lui aussi être décrit quantiquement, ce qui requiert des développements hors de portée du présent cours). Nous écrivons l'hamiltonien de l'atome soumis au champ électromagnétique comme :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{\text{atome}} + \hat{W}(t) \quad (14.1)$$

où $W(t)$ décrit le couplage atome-champ. Commençons par déterminer ce terme. Plaçons nous dans une jauge telle que le potentiel vecteur est donné par $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t}$, où \vec{A}_0 est un vecteur perpendiculaire à \vec{k} ¹. Si on considère un atome d'hydrogène, on a

$$\hat{H}(t) = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\vec{p}} - q_e \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right)^2 - \frac{e^2}{\hat{r}} \simeq \hat{H}_{\text{atome}} - \frac{q_e}{m_e} \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \cdot \hat{\vec{p}} \quad (14.2)$$

où l'on a négligé le terme quadratique dans le potentiel vecteur (terme diamagnétique). En général l'amplitude de l'onde électromagnétique est extrêmement faible comparée à l'échelle du champ du proton auquel est soumis l'électron dans l'atome.

¹Le module de \vec{A}_0 est l'amplitude de l'onde lumineuse. La direction indique la polarisation. Celle-ci peut être linéaire, $\vec{A}_0 = A_0 \vec{u}$, ou circulaire $\vec{A}_0 = A_0(\vec{u} \pm i\vec{v})$, ou plus compliquée. Les deux vecteurs unitaires et le vecteur d'onde $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{k})$ forment un tridèdre.

✎ **Exercice 14.1 (*)** : Donner l'ordre de grandeur du champ électrique “vu” par l'électron d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental. Comparer avec l'amplitude du champ produit par un laser de 1 Watt (on suppose que le faisceau a une section de 1 mm^2).

Notons que nous avons fait une autre hypothèse simplificatrice en oubliant les degrés de liberté associés aux variables du centre de masse².

Approximation dipolaire électrique. – Lorsque le rayonnement possède une longueur d'onde beaucoup plus grande que la taille typique de l'atome ($r \sim 1 \text{ \AA}$) il est légitime de négliger la dépendance en \vec{r} de $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ dans le terme de perturbation (puisque $kr = 2\pi r/\lambda \ll 1$, où λ est la longueur d'onde³, on écrit : $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \simeq 1$). On aboutit alors à une perturbation de la forme :

$$\hat{W}(t) = -\frac{q_e}{m_e} \vec{A}_0 \cdot \hat{\vec{p}} e^{-i\omega t} \quad (14.3)$$

Cette approximation porte le nom d'*approximation dipolaire électrique*. Notons qu'en principe on doit remplacer $e^{-i\omega t}$ par une fonction réelle $\cos \omega t$ dans $W(t)$, ce qui sera rediscuté par la suite. Lorsqu'on considère un atome contenant $Z > 1$ électrons, l'impulsion dans l'équation (14.3) est la somme des impulsions de tous les électrons.

La question Supposons que H_{atome} possède un spectre de vecteurs propres et de valeurs propres $\{|\varphi_n\rangle, E_n\}$. L'atome se trouve initialement dans l'un de ces états : $|\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$. En l'absence de la perturbation, l'atome reste dans cet état stationnaire. Une question intéressante est de savoir avec quelle probabilité il pourra transiter vers un autre état $|\varphi_f\rangle$ sous l'effet de la perturbation. L'objectif du prochain paragraphe est donc de déterminer la probabilité de transition entre deux états propres de l'hamiltonien non perturbé :

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2} \quad (14.4)$$

14.2 Résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode des perturbations

La logique est la même que celle du chapitre précédent, cette fois appliquée à l'équation (5.1). Nous décomposons le vecteur propre sur la base des états propres de l'hamiltonien non perturbé :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle \quad (14.5)$$

et résolvons l'équation de Schrodinger avec la condition initiale $c_n(0) = \delta_{n,i}$. Si nous projetons l'équation de Schrodinger sur le vecteur $|\varphi_n\rangle$ nous obtenons

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_m \langle \varphi_n | W(t) | \varphi_m \rangle c_m(t) \quad (14.6)$$

i.e. un ensemble d'équations différentielles linéaires du premier ordre pour les composantes $c_m(t)$, couplées par la perturbation $W(t)$. Écrivons le coefficient sous la forme d'un développement

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots \quad (14.7)$$

²En oubliant les variables du centre de masse nous oublions que l'atome voit aussi son énergie cinétique varier en absorbant l'impulsion du photon. Cette remarque a des conséquences importantes (par exemple elle est exploitée pour le refroidissement des gaz atomiques [9]).

³Les transitions atomiques typiques sont de l'ordre de l'eV ; on pourra vérifier une transition de $\Delta E = 1 \text{ eV}$ correspond à une longueur d'onde de $\lambda \simeq 1.25 \mu\text{m} \gg a_0 \simeq 0.5 \text{ \AA}$.

où le terme $c_n^{(k)}(t)$ est d'ordre k dans la perturbation. En injectant cette forme dans l'équation (14.6) et en identifiant les contributions aux différents ordres nous obtenons les équations :

$$i\hbar \dot{c}_n^{(0)}(t) = E_n c_n^{(0)}(t) \quad (14.8)$$

$$i\hbar \dot{c}_n^{(1)}(t) = E_n c_n^{(1)}(t) + \sum_m \langle \varphi_n | W(t) | \varphi_m \rangle c_m^{(0)}(t) \quad (14.9)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

dont la résolution est simple. À l'ordre 0 :

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{n,i} e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} \quad (14.10)$$

Nous insérons cette expression dans l'équation pour $c_n^{(1)}$. Nous obtenons facilement l'amplitude de probabilité pour observer une transition après un temps t vers un état $|\varphi_n\rangle$:

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \int_0^t dt' \langle \varphi_n | W(t') | \varphi_i \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_i) t'} \quad (14.11)$$

Rq : Ce résultat pourrait aussi bien s'appliquer au cas d'une perturbation indépendante du temps. Ce qui diffère dans la philosophie du présent chapitre par rapport à celle du précédent, est moins le fait que la perturbation dépende du temps que la nature de la question. On ne cherche pas ici à savoir comment le spectre est modifié, mais plutôt comment l'état, coïncidant initialement avec un état propre $|\varphi_i\rangle$ de H_0 , se mélange aux autres états propres de H_0 sous l'effet de la perturbation.

Cas d'une perturbation sinusoïdale.— Le cas où la dépendance temporelle est une fonction harmonique est important. Il correspond en particulier à la situation discutée au début du chapitre d'un atome soumis à une onde lumineuse monochromatique. Écrivons

$$W(t) = W_0 \cos(\omega t) \quad (14.12)$$

Il est élémentaire de montrer à partir de (14.11) que

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \frac{1}{2} \left(e^{\frac{i}{2} \Omega_+ t} \frac{\sin(\Omega_+ t/2)}{\Omega_+/2} + e^{\frac{i}{2} \Omega_- t} \frac{\sin(\Omega_- t/2)}{\Omega_-/2} \right) \langle \varphi_n | W_0 | \varphi_i \rangle \quad (14.13)$$

où

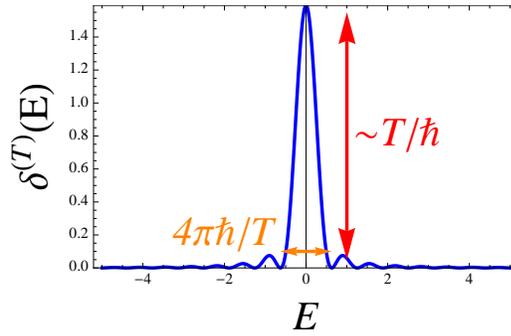
$$\Omega_{\pm} = \frac{E_n - E_i}{\hbar} \pm \omega \quad (14.14)$$

Lorsqu'on considère la probabilité $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(T)$ pour un temps T très grand, il est commode d'introduire la fonction $\delta^{(T)}(E)$ définie par :

$$\delta^{(T)}(E) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{T}{2\pi\hbar} \left(\frac{\sin(ET/2\hbar)}{ET/2\hbar} \right)^2 \quad (14.15)$$

▣ **Exercice 14.2 (*)** : Vérifier que la fonction $\delta^{(T)}(E)$ est une fonction de largeur \hbar/T et de hauteur T/\hbar . Montrer que (utiliser l'annexe A)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE \delta^{(T)}(E) = 1 \quad (14.16)$$

FIGURE 14.1 – Fonction $\delta^{(T)}(E)$.

Nous calculons maintenant la probabilité $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(T) = |c_f(T)|^2$. Le module carré de l'équation (14.13) est proportionnel à $|e^{\frac{i}{2}\Omega_+ t} \frac{\sin(\Omega_+ T/2)}{\Omega_+/2} + e^{\frac{i}{2}\Omega_- t} \frac{\sin(\Omega_- T/2)}{\Omega_-/2}|^2$. Nous voyons apparaître la somme de deux fonctions $\delta^{(T)}(\hbar\Omega_+) + \delta^{(T)}(\hbar\Omega_-)$ avec un terme croisé $\text{sinc}(\Omega_+ T/2)\text{sinc}(\Omega_- T/2)$ qui devient totalement négligeable lorsque $T \rightarrow \infty$ car les supports des deux sinus cardinaux sont très éloignés (la première fonction de ω est centrée sur $(E_f - E_i)/\hbar$ et la seconde sur $(E_i - E_f)/\hbar$). À l'ordre 1 de la perturbation, pour $\omega \gg 1/T$, on a :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}^{(1)}(T) \simeq \frac{2\pi}{\hbar} T |\langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle|^2 \frac{1}{4} \left[\delta^{(T)}(E_f - E_i - \hbar\omega) + \delta^{(T)}(E_f - E_i + \hbar\omega) \right] \quad (14.17)$$

Si nous prenons la limite $T \rightarrow \infty$ nous remplaçons la fonction $\delta^{(T)}(E)$ par un $\delta(E)$ de Dirac. D'autre part, nous considérons plutôt le *taux* de probabilité : $\Gamma_{i \rightarrow f} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dT} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}^{(1)}(T)$. Finalement nous obtenons

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle|^2 \frac{1}{4} \left[\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) + \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \right] \quad (14.18)$$

Une transition de l'état $|\varphi_i\rangle$ vers l'état $|\varphi_f\rangle$ ne peut donc se produire qu'à deux conditions :

- l'élément de matrice $\langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle$ qui couple les deux états doit être différent de zéro. Les conditions de non annulation de l'élément de matrice sont appelées *règles de sélection*.
- **Absorption et émission stimulée.**— La transition n'a lieu que si $E_f = E_i \pm \hbar\omega$, qui exprime la conservation de l'énergie. On interprète la transition correspondant à $E_f = E_i + \hbar\omega$ (pour $\omega > 0$) comme l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ par l'atome. Le deuxième terme décrit un processus d'émission de photon ($E_f = E_i - \hbar\omega < E_i$). On parle "d'émission stimulée" car l'émission du photon est induite par le couplage au champ électromagnétique oscillant.

Le résultat appelle deux autres commentaires :

- **Inégalité de Heisenberg temporelle.**— Un léger désaccord entre l'énergie initiale $E_i \pm \hbar\omega$ et l'énergie finale E_f serait autorisé si nous avions gardé la fonction $\delta^{(T)}(E_f - E_i \pm \hbar\omega)$. Cependant, ce désaccord est au maximum d'ordre \hbar/T , qui est la largeur de la fonction $\delta^{(T)}(E)$. Nous retrouvons donc l'inégalité de Heisenberg temporelle : si l'observation est faite pendant un temps T , un désaccord entre E_i et E_f de $\Delta E \sim \hbar/T$ est autorisé.
- Notons que le résultat perturbatif ne peut être valide que pour des échelles de temps telles que la probabilité de transition reste petite. Si nous reprenons (14.17), la condition $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(T) \ll 1$ doit être vraie notamment à résonance (où elle est maximum), ce qui nous donne $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(T) \simeq |W_{fi}|^2 T^2 / \hbar^2 \ll 1$, ou encore $T \ll \hbar / |W_{fi}|$. Notons qu'il faut également que $T \gg 1/\omega$ afin que le système "sente" que la perturbation est sinusoïdale.

14.3 E_f appartient au continuum : Règle d'or de Fermi

Une situation intéressante est celle où une transition se produit entre un niveau discret et un niveau du continuum. Cette transition peut être induite par une perturbation stationnaire ou dépendant du temps. Nous discutons cette situation dans le cadre développé dans la section précédente. Nous considérons une perturbation W_0 “allumée” au temps $t = 0$: $W(t) = W_0 \theta(t)$. Nous pouvons réutiliser les résultats de la précédente section.

Nous repartons de l'expression (14.13) dans laquelle nous fixons $\omega = 0$. En suivant la logique du paragraphe précédent nous aboutissons à

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (14.19)$$

Nous allons maintenant discuter le cas où E_f appartient au continuum d'états.

Densité d'états.— Lorsqu'on considère un problème avec un spectre d'énergies continu, il est commode de faire appel à la notion de “densité d'états”. La densité d'états $\rho(E)dE$ indique le nombre d'états quantique dans la bande d'énergie $[E, E + dE]$, par unité de volume. On peut l'écrire comme

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (14.20)$$

où la somme porte sur tous les états quantiques.

▣ **Exercice 14.3 (*) :** Dans le cas du problème libre, dont les états propres sont les ondes planes d'énergies $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$, montrer que $\rho(E) \propto \text{Vol } E^{d/2-1}$, où d est la dimension et “Vol” désigne le volume de la boîte cubique.

▣ **Exercice 14.4 (**) :** Calculer la densité d'états pour le spectre d'une particule de masse m relativiste $E_{\vec{k}} = \sqrt{(\hbar \vec{k} c)^2 + m^2 c^4}$.

Revenons au problème de la transition entre un état du spectre discret et un état du continuum. Nous pouvons calculer le taux de désexcitation du niveau φ_i (i.e. la probabilité par unité de temps pour quitter cet état vers n'importe quel autre état) :

$$\Gamma_i \stackrel{\text{def}}{=} \sum_f \Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (14.21)$$

En général, l'état final $|\varphi_f\rangle$ est repéré par plusieurs nombres quantiques : son énergie E_f mais aussi d'autres nombres quantiques, que nous regroupons sous la notation Ω_f : $|\varphi_f\rangle \equiv |E_f, \Omega_f\rangle$. Par exemple, dans le cas d'une onde plane repérée par un vecteur d'onde \vec{k} , l'énergie est donnée par $|\vec{k}|$ et Ω représente la direction du vecteur.

Nous considérons le taux de probabilité pour aller de l'état $|\varphi_i\rangle$ vers n'importe lequel des états $|E_f, \Omega_f\rangle$, pour Ω_f fixé mais une énergie arbitraire. Nous sommes (14.19) sur les énergies : $\Gamma_{i \rightarrow \Omega_f} = \int dE_f \rho(E_f, \Omega_f) \Gamma_{i \rightarrow f}$, où $\rho(E_f, \Omega_f)$ est la densité d'états, à Ω_f fixé. Finalement :

$$\Gamma_{i \rightarrow \Omega_f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_f = E_i, \Omega_f | W_0 | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E_f = E_i, \Omega_f) \quad (14.22)$$

Ce résultat porte le nom de “Règle d'or de Fermi”.

▣ **Exercice 14.5 (*) :** On réintroduit la fonction harmonique $\cos \omega t$ dans la perturbation W . Dédurre la nouvelle forme de la règle d'or de Fermi.

Désintégration α et diffusion sur un état quasi-lié Comme première illustration, nous étudions la diffusion en présence d'un (ou plusieurs) état(s) quasi-liés. Cette situation a de nombreuses réalisations physiques, comme par exemple la modélisation du phénomène de désintégration α (radioactivité α) de certains noyaux, dont l'origine est liée à l'interaction forte. Le noyau atomique est un assemblage de nucléons (protons et neutrons) liés ensemble par interaction forte. Une modélisation simple du problème consiste à adopter un point de vue de "champ moyen", dans lequel une particule α (un noyau d'Hélium, i.e. deux protons et deux neutrons) s'échappant du noyau "voit" le potentiel moyen créé par les autres nucléons ayant l'allure représentée sur la figure 14.2 [43, 44].

Arrêtons-nous un moment sur ce potentiel pour en expliquer l'origine. Dans une image "champ moyen", un nucléon du noyau sent l'interaction forte attractive, de très courte portée. Dans le cas d'un proton il sent également une interaction coulombienne répulsive qui domine à grande distance⁴.

Ce potentiel possède un ensemble d'états liés (représentés par les lignes marrons). Les lignes épaisses d'énergies $E > 0$ ne sont pas des états liés puisque la particule ayant ces énergies peut traverser la barrière tunnel et quitter le puits. Cette probabilité tunnel étant faible on s'attend à ce qu'une particule d'énergie $0 < E < V_{\text{Coul}}$, où V_{Coul} est la hauteur de la barrière, reste piégée "longtemps" dans le puits : autrement dit le système est dans un "état quasi-lié" de durée de vie finie. Le phénomène de désintégration α d'un noyau instable s'interprète comme la traversée de la barrière tunnel par la particule α .

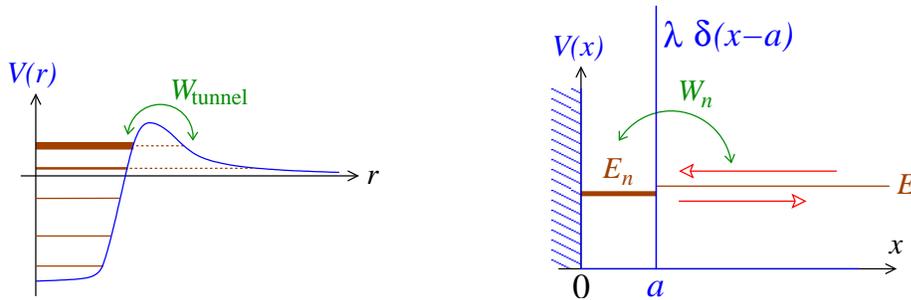


FIGURE 14.2 – À gauche : Potentiel "vu" par une particule α s'échappant d'un noyau instable (dans une approche "champ moyen") : un puits dû à l'interaction forte (attractive) et une barrière coulombienne (répulsive). À droite : Pour décrire l'état quasi-lié de ce potentiel, on considère un potentiel plus simple : une barrière δ sur laquelle est envoyée depuis $+\infty$ une particule d'énergie $E \sim E_n$ où E_n est l'énergie de l'état quasi-lié.

Analyse des états quasi-liés d'un modèle simple.– Nous allons étudier l'état quasi-lié en considérant un modèle simplifié : on étudie l'équation de Schrödinger sur un demi axe avec un potentiel δ

⁴**Le noyau.**– Pour fixer les idées, mentionnons que, dans les années 50, un modèle de potentiel de champ moyen décrivant l'interaction forte avait été introduit par Woods & Saxon : $V_{\text{WS}}(r) = -\frac{V_0}{1 + \exp(\frac{r-r_A}{a})}$ dans lequel $r_A \simeq r_0 A^{1/3}$ est le rayon du noyau de A nucléons, avec $r_0 = 1.25 \text{ fm}$; R. D. Woods & D. S. Saxon, Phys. Rev. **95**(2), 577 (1954). Les valeurs des deux autres paramètres sont typiquement $V_0 \approx 50 \text{ MeV}$ et $a \approx 0.5 \text{ fm}$. Ce modèle illustre la très courte portée de l'interaction forte (puisque $a \lesssim r_A$); il y a donc du sens à parler de la "taille" du noyau. Le potentiel de Woods-Saxon vise à modéliser l'interaction forte (attractive) entre nucléons; notons que les protons portant une charge électrique, ils interagissent également avec les autres protons par interaction électromagnétique (ce qui est à l'origine de la barrière coulombienne représentée sur la figure 14.2). Le noyau atomique est donc constitué de deux espèces de fermions (p et n) soumis à deux potentiels de champ moyen confinants (différents). L'état quantique du noyau correspond au remplissage des niveaux obtenus pour les deux potentiels par les Z protons et les $A - Z$ neutrons (modèle en couches), de manière similaire à ce que nous avons discuté dans le cas du remplissage des couches électroniques des atomes.

en $x = a$ modélisant de manière grossière la barrière coulombienne

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + \lambda \delta(x-a)\right) \psi(x) = k^2 \psi(x) \quad \text{pour } x > 0 \text{ avec } \psi(0) = 0 \quad (14.23)$$

(cf. la partie droite de la figure 14.2). Lorsque $\lambda \rightarrow \infty$, le segment $[0, a]$ est découpé du demi-axe infini $[a, \infty[$. Pour $\lambda = \infty$ nous avons donc deux problèmes découplés :

- l'intervalle $[0, a]$ associé au spectre de la boîte quantique $E_n = \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$ et $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ avec $n \in \mathbb{N}^*$.
- Le demi-axe infini associé à un continuum d'états $\psi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin k(x-a)$ d'énergie $E_k = k^2$ avec $k \in \mathbb{R}^+$.

Une application naïve de la règle d'or de Fermi se fait de la manière suivante. Nous nous attendons à un couplage entre les états liés et les états du continuum $W \propto 1/\lambda$ (à une fonction de l'énergie près). La densité des états du continuum est de la forme $\rho(E) = \frac{A}{\sqrt{E}}$, où A est une constante sans réel intérêt ici. Finalement nous attendons donc à une durée de vie des niveaux quasi liés : $\Gamma \propto 1/\lambda^2$. Il serait intéressant de chercher plus précisément la dépendance en énergie du résultat, cependant, ceci est rendu délicat par le fait que la dépendance du couplage $W \sim \langle \varphi_n | H | \psi_k \rangle$ dans l'énergie pour λ fini, n'est pas très claire à établir.

Nous pouvons étudier l'état quasi-lié en considérant plutôt le problème de diffusion : la solution stationnaire est de la forme

$$\psi(x) = e^{-ik(x-a)} + r e^{+ik(x-a)} \quad \text{pour } x > a \quad (14.24)$$

que nous devons raccorder à une solution $\psi(x) = \frac{(1+r)}{\sin ka} \sin kx$ sur $[0, a[$ (le choix d'écriture du préfacteur vise à déjà assurer la continuité des deux expressions). On peut montrer que le coefficient de réflexion est donné par

$$r = e^{i\delta(k^2)} = -\frac{e^{+ika} + \frac{\lambda}{k} \sin ka}{e^{-ika} + \frac{\lambda}{k} \sin ka} \quad (14.25)$$

$$E \sim E_n = \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2,$$

$$e^{i\delta(E)} \underset{E \sim E_n}{\simeq} -\frac{E - \tilde{E}_n - i\Gamma_n/2}{E - \tilde{E}_n + i\Gamma_n/2} \quad \text{où } \Gamma_n = \frac{4E_n^{3/2}}{a\lambda^2} \quad (14.26)$$

où \tilde{E}_n est proche de E_n . Le déphasage présente donc un comportement caractéristique d'une *résonance*, ce dont on peut facilement se convaincre en calculant $\frac{d\delta}{dE}$.

Remarquons que les niveaux d'énergie E_n du puits sont légèrement déplacés à cause du couplage aux états du continuum : la position de la résonance est $\tilde{E}_n \simeq E_n \left(1 - \frac{1}{a\lambda}\right)^2$. C'est l'origine du déplacement de Lamb des niveaux atomiques qui a été évoqué ci-dessus (dans ce dernier cas c'est le couplage de l'atome au continuum d'états du champ électromagnétique qui est à l'origine du déplacement de Lamb).

▣ **Exercice 14.6 (**)** : Comparer ce résultat avec les résultats du problème de l'annexe 10.5.

▣ **Exercice 14.7 (***)** : Modèle de Gamov de la désintégration α . – Un bien meilleur modèle pour décrire l'émission α de certains noyaux instables a été proposé par Georgiy Antonovich Gamov (1904-1968) en 1929. L'ingrédient important de ce modèle est une modélisation plus précise de la barrière coulombienne dont la forme joue un rôle important (partie gauche de la figure 14.2) comme nous allons le voir. Commençons par rappeler le résultat expérimental (loi

de Geiger-Nuttal, cf. annexe IV de l'ouvrage [43]) : la durée de vie τ des noyaux émetteurs α est reliée à l'énergie de la particule α par

$$\ln \tau = A + B/\sqrt{E_\alpha} \quad (\text{loi empirique}) \quad (14.27)$$

où A et B sont deux constantes dépendant du noyau. L'énergie E_α dépend également du noyau (elle est fixée par une condition de résonance dans le puits).

a) Justifier que la durée de vie est donnée par $\tau \propto |t_{\text{tunnel}}|^{-2}$ où t_{tunnel} est l'amplitude de transmission à travers la barrière.

b) Rappeler quelle est la dépendance en énergie d'une barrière tunnel rectangulaire de hauteur V_C et de largeur $b - a$. Comparer à la loi de Geiger-Nuttal (14.27).

c) Dans le modèle de Gamov on prend soin de décrire la barrière coulombienne. On considère que le potentiel "vu" par la particule α est $V(r) = -V_{\text{forte}}$ pour $r < a$, où a est le "rayon du noyau" et V_{forte} une énergie de liaison due à l'interaction forte. D'autre part, pour $r > a$ on a $V(r) = g/r$ (avec $g \stackrel{\text{def}}{=} 2Z'e^2$ où $Z = Z' + 2$ est la charge du noyau; on rappelle que $e^2 = 1.44 \text{ MeV}\cdot\text{fm}$). La hauteur de la barrière coulombienne est donc $V_C = g/a$. On calcule l'amplitude de transmission à travers cette barrière tunnel dans l'approximation semiclassique (en utilisant le résultat de l'annexe page 229, éq. (13.65)). On note $r = b$ le point de sortie de la barrière tunnel, i.e. $E_\alpha = g/b$. Dans la limite $a \ll b$ montrer que $\tau \propto \exp C/\sqrt{E_\alpha}$ où C est une constante que l'on précisera (l'obtention de ce résultat ne requiert pas de calcul, mais un simple changement de variable dans (13.65) !). Comparer avec la loi de Geiger-Nuttal (14.27).

d) Pour calculer plus précisément l'amplitude de transmission (et comprendre les écarts au résultat obtenu pour $a/b \rightarrow 0$), on pourra vérifier que $\int_u^1 dx \sqrt{\frac{1}{x} - 1} = \frac{\pi}{2} - \arcsin \sqrt{u} - \sqrt{u(1-u)}$. Déduire que

$$1/\tau^{\text{Gamov}} \propto \exp -\frac{\pi}{\hbar} 2Z'e^2 \sqrt{\frac{2m_\alpha}{E_\alpha}} \left[1 - \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{E_\alpha}{V_C}} - \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{E_\alpha}{V_C} \left(1 - \frac{E_\alpha}{V_C} \right)} \right] \quad (14.28)$$

où $m_\alpha \simeq 4m_p$ est la masse de la particule α .

14.4 Émission spontanée – Durée de vie des niveaux excités des atomes

Dans ce paragraphe nous discutons une seconde application de la règle d'or de Fermi. Dans une section précédente, nous avons vu que des transitions entre niveaux atomiques peuvent être induites par le couplage à un champ électromagnétique, que nous avons décrit comme un champ classique oscillant [formule (14.18)]. Nous montrons maintenant que, même s'il se trouve dans le vide, l'atome dans un état excité retombe après un certain temps dans son état fondamental (ou dans un état de plus basse énergie) par émission d'un photon. Ce phénomène, appelé "émission spontanée", est une conséquence de la quantification du champ électromagnétique (la discussion fera appel à quelques notions plus avancées concentrées dans la note de bas de page 5, page 243).

Nous appliquons (14.22) pour un état initial décrivant l'atome dans son état excité : $|\varphi_i\rangle = |\text{atome } e\rangle$. L'état final décrit l'atome dans l'état fondamental et un photon dans le mode \vec{k} : $|\varphi_f\rangle = |\text{atome } g; \text{photon } \vec{k}\rangle$. Les énergies des deux états sont : $E_i = E_e$ et $E_f = E_g + \hbar|\vec{k}|c$.

📌 **Exercice 14.8 (*)** : Montrer que la densité d'états finals ($|g; \vec{k}\rangle$) est

$$\rho(E_f, \Omega_f) = \text{Vol} \frac{\epsilon^2}{(2\pi\hbar c)^3} \quad (14.29)$$

par état de polarisation (Ω_f est identifié avec la direction de \vec{k}). ϵ est l'énergie du photon $\epsilon = \hbar|\vec{k}|c$.

L'élément de matrice couplant les deux états est donné par⁵

$$\langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle = -\frac{q_e}{m_e} \langle g; \vec{k} | \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}) | e \rangle \simeq -\frac{q_e}{m_e} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \text{Vol} \omega_{\vec{k}}}} \langle g | \vec{p} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^* | e \rangle \quad (14.31)$$

Comme précédemment, nous avons fait l'approximation $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \simeq 1$ (approximation dipolaire électrique) justifiée si la longueur d'onde est beaucoup plus grande que l'échelle atomique. D'après (14.22), le taux de probabilité pour que l'atome retombe dans son fondamental par émission d'un photon dans la direction $\Omega \equiv (\theta, \varphi)$ est

$$\Gamma(\Omega) = \frac{e^2 \omega^3}{2\pi \hbar c^3} \sum_{\sigma} \left| \langle e | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^* | g \rangle \right|^2 \quad \text{avec} \quad \omega = \frac{E_e - E_g}{\hbar} \quad (14.32)$$

où nous avons sommé sur les différents états de polarisation du photon et utilisé le théorème d'Ehrenfest, $\vec{p} = m_e \frac{i}{\hbar} [H, \vec{r}]$, afin de substituer l'élément de matrice de l'impulsion par celui de la position $\langle e | \vec{p} | g \rangle = m_e \frac{i}{\hbar} (E_e - E_g) \langle e | \vec{r} | g \rangle$.

Règles de sélection.— Nous pouvons discuter plus précisément les règles de sélection. La transition dipolaire électrique a lieu, *i.e.* $\langle e | \vec{r} | g \rangle \neq 0$, si les deux états $|e\rangle$ et $|g\rangle$ satisfont $\Delta\ell = \pm 1$ (car \vec{r} est un opérateur vectoriel et un opérateur impair).

Transition 2p→1s de l'atome d'hydrogène.— Nous considérons spécifiquement la transition 2p→1s de l'atome d'hydrogène. Pour simplifier nous choisissons un état initial tel que $m = 0$.

🔲 **Exercice 14.9 (*) :** Montrer que

$$\sum_{\sigma} \left| \langle 2, 1, 0 | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^* | 1, 0, 0 \rangle \right|^2 = |\langle 2, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle|^2 \sin^2 \theta \quad (14.33)$$

où θ est la direction du vecteur \vec{k} . Indications : (1) justifier que $\langle 2, 1, 0 | r_i | 1, 0, 0 \rangle \propto \delta_{i,3}$; (2) remarquer que $\sum_{\sigma} (\vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^*)_i (\vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^*)_j$ est le projecteur $\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}$.

🔲 **Exercice 14.10 :** Montrer que

$$\langle 2, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle = \frac{2^8}{3^5 \sqrt{2}} a_0 \quad (14.34)$$

⁵ Pour décrire la quantification du champ électromagnétique (cf. [9]) on introduit l'opérateur de champ :

$$\hat{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \text{Vol} \omega_{\vec{k}}}} \left[\hat{a}_{\vec{k},\sigma} \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \quad (14.30)$$

(je re-chapeaute les opérateurs un instant). La somme porte sur tous les modes du champ électromagnétique et sur les deux états de polarisation, indicés par σ (avec $\vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma} \perp \vec{k}$). $\omega_{\vec{k}}$ est la pulsation du mode. Le volume au dénominateur vient de la condition de normalisation des ondes planes. à chaque mode est associé un couple d'opérateurs de création et d'annihilation satisfaisant les relations de commutation : $[\hat{a}_{\vec{k},\sigma}, \hat{a}_{\vec{k}',\sigma'}^{\dagger}] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'}$. Le champ électromagnétique se comporte donc comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants. Un photon est une excitation du mode (\vec{k}, σ) : lorsque "l'oscillateur" de pulsation $\omega_{\vec{k}}$ est dans son n ième état excité, cela s'interprète comme un état du champ à n photons dans ce mode. L'opérateur $\hat{a}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger}$ crée un photon (\vec{k}, σ) et $\hat{a}_{\vec{k},\sigma}$ en détruit un. On a donc $\langle n \text{ photons } \vec{k} | (\hat{a}_{\vec{k},\sigma}^{\dagger})^n | \text{vide} \rangle = \sqrt{n!}$.

Finalement on voit que le taux de probabilité d'émission du photon dans la direction (θ, φ) est :

$$\Gamma_{2p_z}(\theta, \varphi) = \frac{2^5}{37\pi} \frac{m_e e^{10}}{\hbar^6 c^3} \sin^2 \theta = \frac{2^5}{37\pi} \alpha^3 \frac{m_e e^4}{\hbar^3} \sin^2 \theta \quad (14.35)$$

où nous avons introduit la constante de structure fine $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$. Nous constatons que, lorsque l'état initial est $|2, 1, 0\rangle$ (noté $2p_z$), le photon est émis plus probablement dans la direction $\theta = \pi/2$. Le taux de probabilité de désexcitation d'un des états de $2p$ est donné par :

$$\Gamma_{2p} = \int d\Omega \Gamma_{2p}(\theta, \varphi) = \frac{2^8}{38\pi} \alpha^3 \frac{m_e e^4}{\hbar^3} \quad (14.36)$$

Un atome dans son état excité $2p$ retombe dans son état fondamental après un temps d'ordre $1/\Gamma_{2p}$.

▮ **Exercice 14.11** : Calculer le temps $1/\Gamma_{2p}$ et comparer à la période de rotation de l'électron dans le niveau $n = 2$.

▮ **Exercice 14.12** (***) : Si l'atome est initialement dans son état $2s$, les règles de sélection interdisent la transition dipolaire électrique ($\langle 2s | \vec{r} \cdot \vec{\varepsilon}_{\vec{k}, \sigma} | 1s \rangle = 0$). Quel mécanisme peut assurer la transition $2s \rightarrow 1s$? Sur quelle approximation doit-on revenir ? Estimer l'ordre de grandeur de Γ_{2s} et comparer à Γ_{2p} .

Largeur intrinsèque d'un niveau.— Puisque l'électron ne reste jamais plus longtemps que $\Delta t \sim 1/\Gamma_n$ dans le niveau, où Γ_n est le taux de probabilité donné par la règle d'or de Fermi $\Gamma_n \stackrel{\text{def}}{=} \sum_f \Gamma_{n \rightarrow f}$, la relation d'incertitude temporelle nous montre que l'énergie du niveau E_n ne peut pas être définie avec une précision supérieure à $\hbar\Gamma_n$. On appelle $\hbar\Gamma_n$ la largeur du niveau E_n . Il s'agit d'une largeur *intrinsèque* : dans une expérience de spectroscopie les transitions entre niveaux d'énergie se manifestent par des raies spectrales de largeurs finies en énergie. La largeur est due à plusieurs phénomènes (par exemple l'effet Doppler dans un gaz atomique) mais ne peut pas être réduite en deçà de la largeur intrinsèque $\hbar\Gamma_n$.

Chapitre 15

Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique

15.1 Introduction

Le champ magnétique a été introduit dans l'équation de Schrödinger au chapitre 8 comme grandeur physique couplée au moment cinétique (orbital ou de spin). Dans la discussion, et en pratique, il permet d'induire une dynamique non triviale pour l'état de spin (section 8.2). Nous avons toutefois essentiellement éludé l'effet du couplage entre le champ magnétique et les degrés de liberté orbitaux de la particule (lorsque celle-ci est chargée), à l'exception très notable de l'analyse semi-classique (en termes de force et de trajectoire) de l'expérience de Stern & Gerlach (section 8.2.5) et de l'analyse du couplage spin-orbite dans l'atome d'hydrogène (section 13.2).

L'objet du présent chapitre est de discuter l'effet du champ magnétique sur les degrés de liberté orbitaux d'une particule chargée, i.e. d'étudier les propriétés de l'hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\hat{\vec{p}} - q \vec{A}(\hat{\vec{r}}) \right]^2 . \quad (15.1)$$

Dans un premier temps nous allons analyser la dynamique d'un électron soumis à un champ magnétique uniforme \vec{B} (en mécanique quantique on parle de “problème de Landau”). Contrairement au cas des équations du mouvement classiques, qui ne dépendent que des *champs* électrique et magnétique, la dynamique quantique est gouvernée par les *potentiels* scalaire et vecteur. Cette remarque soulève diverses questions. La première, d'ordre fondamental, est de savoir si la dynamique de la particule est sensible au potentiel (comme les équations du mouvement) ou seulement au champ. Nous étudierons dans la section 15.4 une situation dans laquelle la particule explore des régions où les champs sont nuls mais où le potentiel vecteur non nul, ce qui induit une dynamique non triviale (notons que cela ne signifie pas que les propriétés physiques dépendent du choix de jauge ! La physique est bien invariante de jauge).

15.2 Champ magnétique homogène

Nous discutons dans cette section la physique de l'électron soumis à un champ magnétique homogène. Classiquement la particule chargée est soumise à la force de Lorentz, perpendiculaire à la vitesse. Celle-ci induit donc un mouvement de rotation uniforme de l'électron perpendiculairement au champ magnétique. Puisque un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{u}_z$ n'a pas d'effet sur la dynamique selon la direction \vec{u}_z ; nous nous limiterons à l'étude du mouvement d'un électron **dans un plan perpendiculaire au champ magnétique**. Du point de vue des propriétés de transport électroniques, qui seront abordées dans la deuxième section, la dimension 2 est tout

à fait particulière et donne naissance au phénomène de **quantification de la conductivité** (on parle d’**effet Hall quantique**) observée à basse température ($T \sim \text{qq K}$) et fort champ magnétique ($B \sim 1\text{T}$), une manifestation remarquable de la mécanique quantique découverte au début des années 80 et à l’origine de deux prix Nobel : en 1985 à Klaus von Klitzing pour la découverte de l’effet Hall quantique entier et en 1998 à Robert B. Laughlin, Horst L. Störmer et Daniel C. Tsui pour l’étude de l’effet Hall quantique fractionnaire. C’est un sujet fascinant posant des questions fondamentales sur le rôle du désordre ou sur le comportement d’un gaz d’électrons fortement corrélés soumis à un champ magnétique. Sa découverte a également conduit à une application très importante en métrologie puisque l’effet Hall quantique entier, en fournissant un moyen de mesurer le quantum de conductance e^2/h avec une extrême précision, permet aujourd’hui de définir le standard de résistance.

15.2.1 Pourquoi la dimension $d = 2$ est-elle importante ?

Physique en deux dimensions

Il est aujourd’hui possible (et courant en laboratoire) de geler le degré de liberté des charges dans une direction, ce qui conduit à une physique de dimension effective $d = 2$. Le principe est de piéger un gaz d’électrons à une interface entre deux semiconducteurs (soit Si-MOSFET soit interface GaAs/GaAlAs). La technique d’épitaxie par jet moléculaire permet de faire croître un cristal sur un substrat, couche atomique par couche atomique. On peut ainsi réaliser une interface extrêmement pure entre deux semiconducteurs de natures différentes. Un cas important (utilisé dans les diodes lasers) est celui de l’interface entre un semi-conducteur d’Arseniure de Gallium (GaAs) et une variante avec aluminium (GaAl_xAs_{1-x}). La différence de nature entre ces deux semi-conducteurs est responsable d’un puits de potentiel à l’interface, dans la direction perpendiculaire à celle-ci, alors que le problème reste invariant par translation dans le plan de l’interface. L’hamiltonien décrivant la dynamique d’un électron est alors $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(z)$, dont les états propres sont de la forme $\psi_{\vec{k}_\perp, n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}} \phi_n(z)$, où $\vec{k}_\perp = (k_x, k_y)$ est un vecteur d’onde dans le plan de l’interface. $\phi_n(z)$ désigne un état lié du potentiel unidimensionnel : $[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z)]\phi_n(z) = \epsilon_n \phi_n(z)$, avec $n \in \mathbb{N}$. Si la température du système est assez basse, plus petite que l’énergie du premier état excité du puits, $k_B T \ll \epsilon_1 - \epsilon_0$, le degré de liberté dans la direction \vec{u}_z est *gelé*, l’électron ne peut être que dans des états $\psi_{\vec{k}_\perp, 0}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}} \phi_0(z)$. La physique est donc exclusivement bidimensionnelle.

Champ magnétique

Revenons à la question : “en présence du champ magnétique, pourquoi la dimension $d = 2$ est-elle importante ?” Anticipons sur les résultats qui seront démontrés dans le chapitre. Nous allons voir que l’introduction du champ magnétique dans la situation bidimensionnelle nous fait d’une certaine mesure échapper à la règle que nous avons édictée dès le début du cours : “états liés=spectre discret & états de diffusion=spectre continu”. Nous allons en effet montrer que dans la situation bidimensionnelle, le spectre (de Landau) est un spectre de niveaux discrets, bien que les électrons ne soient pas liés à un potentiel puisque l’orbite cyclotronique peut se translater dans le plan librement.

En revanche nous verrons que dans la situation tridimensionnelle nous retrouvons un spectre continu.

En présence d’un champ magnétique homogène, la dimension $d = 2$ offre donc ceci de particulier que le spectre présente des gaps entre états très dégénérés, ce qui permet de fixer l’énergie cinétique des électrons (pour une température petite devant le gap).

15.3 Problème de Landau dans la jauge asymétrique

Nous étudions la dynamique d'une particule de masse m et de charge e se **déplaçant dans le plan xOy** et soumise à un **champ magnétique perpendiculaire au plan** : $\vec{B} = B \vec{u}_z$. L'énergie est purement cinétique :

$$H = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - e \vec{A}(\vec{r}) \right]^2 \quad (15.2)$$

1/ Mécanique newtonienne.— On étudie la dynamique classique pour un champ homogène. On rappelle que la force de Lorentz est $\vec{F} = e\vec{v} \times \vec{B}$. Montrer que $\|\vec{v}\| = \text{cste}$. Exprimer le rayon R_c de l'orbite cyclotron en fonction de l'énergie. Donner l'expression de la pulsation ω_c du mouvement.

La suite de l'exercice est consacrée au traitement quantique du problème.

2/ L'opérateur vitesse est $\vec{v} = \frac{\vec{p} - e\vec{A}}{m}$. Calculer le commutateur $[v_x, v_y]$.

On considère le cas d'un champ magnétique homogène jusqu'à la fin du problème. On choisit la jauge de Landau $\vec{A} = (0, Bx)$ et $eB > 0$

3/ Équation de Schrödinger stationnaire.

a/ Calculer le commutateur $[H, p_y]$.

b/ Justifier qu'il est possible de chercher des états propres de H sous la forme :

$$\psi(x, y) = \chi(x) e^{iky} \quad (15.3)$$

c/ Écrire l'équation de Schrödinger stationnaire pour $\psi(x, y)$ et montrer que $\chi(x)$ obéit à une équation de la forme

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (x - x_c)^2 \right] \chi(x) = E \chi(x) \quad (15.4)$$

Exprimer x_c en fonction du nombre quantique k . Quelle est l'origine physique des oscillations ?

d/ **Niveaux de Landau.**— Déduire les valeurs propres de l'énergie E_n et les fonctions propres $\psi_{n,k}(x, y)$ (qu'on exprimera en fonction des $\varphi_n(x)$ de l'annexe). Préciser les domaines de variation des nombres quantiques n et k .

e/ Quelle est l'origine physique de la dégénérescence des énergies dans le nombre quantique k ?

f/ Il est possible de piéger les électrons dans un plan à l'interface de deux semiconducteurs GaAs et GaAlAs. Dans cette situation, la masse introduite précédemment est la masse effective $m = 0.067m_e$ où $m_e \simeq 10^{-30}$ kg est la masse des électrons nus.

Justifier que, dans la direction \vec{u}_x , la fonction d'onde $\psi_{n,k}(x, y)$ décroît exponentiellement sur une échelle $\ell_B = \sqrt{\hbar/eB}$. Et dans la direction \vec{u}_y ? Pour $B = 1$ T, calculer la valeur de ℓ_B (en μm) et $E_2 - E_1$ (en eV). On rappelle que $|e| \simeq 1.6 \cdot 10^{-19}$ C et $\hbar \simeq 10^{-34}$ J.s.

4/ Dégénérescence.— Dans cette question nous montrons que, dans un plan (de section rectangulaire) de surface $L_x L_y$ finie, la dégénérescence est finie.

a/ On impose des conditions aux limites périodiques dans une direction $\psi_{n,k}(x, y + L_y) = \psi_{n,k}(x, y)$. Quelles sont alors les valeurs de k permises ?

b/ Justifier que, lorsque $\ell_B \ll L_x$, on a $0 \lesssim x_c \lesssim L_x$. Montrer que la dégénérescence d_{LL} d'un niveau de Landau est alors finie, mais néanmoins extensive, et donner son expression.

15.4 Effet Aharonov-Bohm

jauge asymétrique : $\vec{A} = \phi \theta(x) \delta(y) \vec{u}_y$.

jauge symétrique : $\vec{A} = \frac{\phi}{2\pi r} \vec{u}_\theta$.



FIGURE 15.1 – *David Bohm (1917-1992) et Yakir Aharonov (1932-).*

Problème : Problème de Landau dans la jauge symétrique

On considère l'Hamiltonien

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A}(\vec{r}))^2 \quad (15.5)$$

décrivant un électron astreint à se déplacer dans un plan $\vec{r} = (x, y)$ et soumis à un champ magnétique uniforme perpendiculaire au plan. Le potentiel vecteur est exprimé dans la jauge symétrique $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$.

1/ Montrer que le Hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 \vec{r}^2 - \frac{\omega_c}{2} \ell_z \quad (15.6)$$

où $\ell_z = xp_y - yp_x$ est le moment cinétique. ω_c est la fréquence cyclotron qu'on exprimera en fonction de B .

2/ Les opérateurs de création et d'annihilation $a_x, a_x^\dagger, a_y, a_y^\dagger$, sont définis de la manière usuelle :

$$a_x \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{m\omega_c}{4\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega_c}} p_x, \text{ etc.} \quad (15.7)$$

Exprimer le moment cinétique ℓ_z en fonction des opérateurs de création et d'annihilation.

3/ On introduit de nouveaux opérateurs de création et d'annihilation :

$$a \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_x + ia_y}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad b \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_x - ia_y}{\sqrt{2}} \quad (15.8)$$

a) montrer que ces opérateurs satisfont bien des relations de commutations : $[a, a^\dagger] = 1, [b, b^\dagger] = 1$, tous les autres commutateurs étant nuls $[a, b] = 0$, etc.

b) Exprimer le moment cinétique en fonction de ces nouveaux opérateurs. Faire de même pour le Hamiltonien.

4/ *Niveaux de Landau.* On note $|n, \tilde{n}\rangle$ un état propre de $a^\dagger a$ et $b^\dagger b$. Dédurre le spectre de le Hamiltonien. Discuter les dégénérescences. Représenter le spectre sur un diagramme ayant le moment cinétique en abscisse et l'énergie en ordonnée. Indiquer comment les opérateurs de création et d'annihilation permettent de se déplacer dans le spectre.

5/ *Fonctions d'onde du premier niveau de Landau.* On utilise la notation complexe $z = x + iy$. Montrer que les fonctions d'onde du premier niveau de Landau sont de la forme :

$$\psi_0(z, \bar{z}) = f(z) e^{-\frac{m\omega_c}{4\hbar} z\bar{z}} \quad (15.9)$$

où $f(z)$ est une fonction holomorphe quelconque. Vérifier que si $f(z) = z^\ell$, l'exposant correspond au moment orbital.

6/ *Structure des fonctions d'onde.*

a) Montrer que

$$z = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_c}} (a + b^\dagger) \quad (15.10)$$

b) Calculer la valeur moyenne de $\vec{r}^2 = z\bar{z}$ dans l'état $|n, \tilde{n}\rangle$. Discuter la structure des fonctions d'onde $\langle x, y | n, \tilde{n} \rangle$.

c) Calculer la valeur moyenne de $(z\bar{z})^2$.

Problème : Quantification de la conductance de Hall

5/ Champ magnétique et champ électrique perpendiculaires.— La particule est soumise à un champ électrique dans la direction \vec{u}_x . L'hamiltonien est maintenant :

$$H_{\mathcal{E}} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{(p_y - eBx)^2}{2m} - e\mathcal{E}x \quad (15.11)$$

On reprend le raisonnement de la question **3** : montrer que les états propres de $H_{\mathcal{E}}$ sont encore de la forme (15.3) et déduire comment l'équation (15.4) est modifiée. Trouver les nouvelles valeurs propres de l'énergie, notées $\epsilon_{n,k}$, qui dépendent maintenant du nombre quantique k .

6/ Courant.— La densité de courant moyennée spatialement est donnée par l'opérateur $\vec{j} = \frac{e}{S}\vec{v}$ où S est la surface du plan. On introduit le courant moyen associé à l'état propre de $H_{\mathcal{E}}$:

$$j_y^{(n,k)} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e}{S} \langle \psi_{n,k} | v_y | \psi_{n,k} \rangle \quad (15.12)$$

a/ En écrivant que $\epsilon_{n,k} = \langle \psi_{n,k} | H_{\mathcal{E}} | \psi_{n,k} \rangle$, montrer que

$$j_y^{(n,k)} = \frac{e}{S\hbar} \frac{\partial \epsilon_{n,k}}{\partial k} = \frac{1}{SB} \frac{\partial \epsilon_{n,k}}{\partial x_c} \quad (15.13)$$

où x_c a été défini à la question **3.c**. En déduire le courant $j_y^{(n,k)}$ en fonction de B et \mathcal{E} .

b/ **Conductivité Hall et quantum de conductance.**— On introduit la conductivité Hall :

$$\sigma_{xy} = - \lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \frac{j_y}{\mathcal{E}} \quad (15.14)$$

Calculer la contribution de l'état quantique $|\psi_{n,k}\rangle$, notée $\sigma_{xy}^{(n,k)}$. Déduire la contribution de tous les états d'un niveau de Landau à la conductivité :

$$\sigma_{xy}^{\text{LL}} = \sum_k \sigma_{xy}^{(n,k)} \quad (15.15)$$

Donner la valeur de $1/\sigma_{xy}^{\text{LL}}$ en $\text{k}\Omega$ (en dimension 2 la conductivité a la dimension de l'inverse d'une résistance). Commenter la partie supérieure de la figure 15.2.

Annexe :

L'hamiltonien de l'oscillateur harmonique unidimensionnel $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ admet le spectre :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N} \quad (15.16)$$

$$\varphi_n(x) = \mathcal{N}_n H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \quad (15.17)$$

où $H_n(\xi)$ est un polynôme (d'Hermite) de degré n et \mathcal{N}_n assure la normalisation.

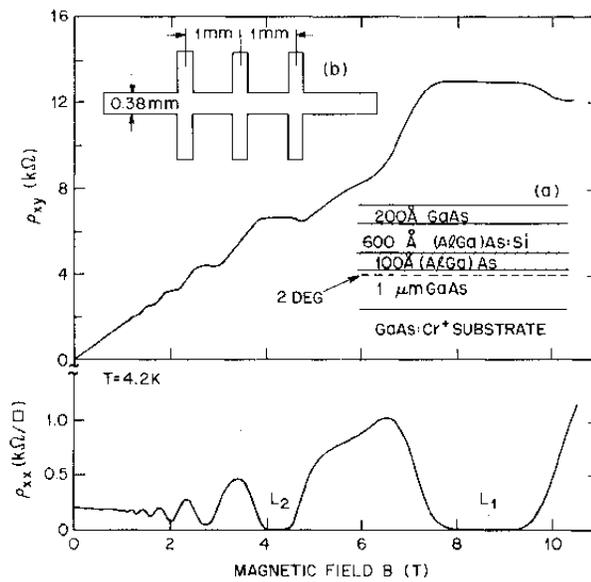


FIG. 1. A survey over the field dependence of ρ_{xy} and ρ_{xx} of a GaAs- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterojunction at 4.2 K (taken from Ref. 4). Insert (a) shows the dimensions and constituents of the sample and insert (b) shows the geometry of the "Hall bridge."

FIGURE 15.2 – Résistivités transverse (ρ_{yx}) et longitudinale (ρ_{xx}) d'un gaz d'électrons bidimensionnel. Tiré de Zero-resistance state of two-dimensional electrons in a quantizing magnetic field, D. C. Tsui, H. L. Störmer & A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **25** (1982) p. 1405.

Chapitre 16

En guise de conclusion

Le lecteur trouvera probablement qu'il est un peu tard pour poser la question, mais il me semble que c'est maintenant que nous avons suffisamment de recul que nous pouvons tâcher de répondre à la question difficile posée dans l'introduction : "comment définir le domaine quantique?" ou "quand le recours à la mécanique quantique est-il indispensable?"

16.1 Qu'avons-nous appris ?

1ère idée : interférences quantiques.— Une caractéristique de la mécanique quantique est d'être une physique ondulatoire. En particulier on doit additionner des amplitudes de probabilités plutôt que des probabilités, ce qui donne naissance aux phénomènes d'interférences quantiques. Toutefois, dans une situation réaliste ces interférences sont très difficiles à observer car très fragiles. En effet, un système quantique n'est jamais strictement isolé et subit des perturbations de l'extérieur. Du point de vue du système d'intérêt, ces petites perturbations sont perçues comme autant de contributions aléatoires¹ à la phase de la fonction d'onde. En pratique la cohérence de phase, *i.e.* la capacité du système à conserver une phase bien définie, est rapidement détruite lorsque le nombre de degrés de liberté couplés au système augmente, ce qui se produit lorsqu'on élève la température. Par exemple, on peut observer des phénomènes d'interférences quantiques entre électrons d'un métal aux basses températures ($T \lesssim 1$ K). En augmentant la température, on active les mécanismes de décohérence, comme les interactions avec les vibrations du cristal, ou les interactions avec les autres électrons.

2ème idée : la mesure et la réduction du paquet d'onde.— Nous avons vu que le processus de mesure, décrit par les postulats de von Neumann, correspond à une évolution *stochastique*, alors qu'en l'absence de mesure/observation, l'évolution temporelle de l'état quantique est déterministe. Non seulement le résultat de plusieurs mesures, **réalisées dans les mêmes conditions** est aléatoire, mais en plus l'état quantique est fortement affecté par la mesure puisque le vecteur d'état se voit en général amputé d'une partie de ses composantes.

3ème idée : la nature bosonique/fermionique.— Si on ne considère pas un quanton isolé mais plusieurs quantons identiques, une seconde propriété spécifique aux systèmes quantiques est la nature bosonique ou fermionique des quantons. Par exemple, dans un atome dans son état fondamental, le principe de Pauli joue un rôle extrêmement important : tous les électrons

¹En principe on devrait étudier l'évolution du système et de l'environnement auquel il est couplé. En général, l'environnement est caractérisé par un très grand nombre de degrés de liberté (ce qui peut contrebalancer la faiblesse des couplages), et sa dynamique est peu affectée par le système. Il est donc tentant de remplacer l'effet de l'environnement par une phase aléatoire décrivant de manière effective l'effet de la dynamique compliquée de l'environnement sur le système.

s'empilent dans les orbitales jusqu'au remplissage maximal. La manifestation de la nature bosonique ou fermionique peut toutefois faire intervenir des critères plus subtils, comme par exemple dans l'étude des gaz parfaits quantiques (cours de physique statistique) qui fait apparaître une condition sur la température. à cause des fluctuations thermiques un système tel qu'un gaz ne reste pas dans son état fondamental mais explore de nombreux états quantiques. Si la probabilité d'occuper un état quantique reste très faible (comme c'est le cas à haute température) les contraintes sur les occupations des états apportées par le postulat de symétrisation pourront être complètement négligées et le système se trouve dans un régime classique. Le cas du gaz parfait nous montre que le régime quantique, pour lequel le postulat de symétrisation se manifeste fortement, est un régime de basse température/haute densité (pour des fermions on obtient un gaz de Fermi et pour des bosons, apparaît le phénomène de condensation de Bose-Einstein).

4ème idée : la limite classique est celle des grands nombres quantiques.— Qu'est-ce qui est vraiment quantique (non classique) dans l'équation de Schrödinger ? Considérons des exemples que nous avons discutés. Le cas de l'oscillateur harmonique nous a montré qu'il est possible de définir des états quasi-classiques (les états cohérents) décrivant une dynamique mimant d'assez près les résultats classiques (annexe 7.3). En revanche les états stationnaires de basse énergie (et notamment le fondamental) décrivaient des états quantiques très loin de la description classique. Une discussion similaire pourrait être faite dans le cas de l'atome d'hydrogène. On peut montrer que les états quasi-classiques sont des états pour *des grands nombres quantiques* $n \gg 1$ et $\ell \gg 1$. Dans ce cas les niveaux d'énergie deviennent très serrés et l'existence de la quantification du spectre moins notable.

Ces remarques nous permette de reformuler la question : “quand le problème est-il quantique ?”, en plusieurs sous-questions :

- 1) Quand l'état quantique reproduit-il des propriétés proches de la physique classique ?
- 2) Quand les phénomènes d'interférences quantiques sont-ils importants ? Quand sont-ils détruits (décohérence) ?
- 3) Quand le processus de mesure est-il quantique ?

Discutons deux effets emblématiques pour lesquels les aspects quantiques se manifestent de façon spectaculaire.

Interférences quantiques et effet Aharonov-Bohm.— On a discuté une expérience où les interférences quantiques apparaissent de façon très marquée : il s'agissait de la comparaison entre la diffusion Rutherford entre deux particules discernables et la diffusion entre particules indiscernables (sections efficaces de la figure 11.4).

Un autre exemple dans un domaine fort différent est celui du transport quantique dans un petit anneau métallique micrométrique traversé d'un flux magnétique. Classiquement, la résistance de deux fils de résistances R_a et R_b en parallèle est donnée par la loi de composition $1/R = 1/R_a + 1/R_b$. On a déjà remarqué que la fonction d'onde électronique est sensible au potentiel vecteur, donc au flux traversant l'anneau. Ainsi on observe expérimentalement de petites oscillations de la résistance de l'anneau en fonction du champ magnétique à basse température ($T \lesssim 1$ K). La résistance de l'anneau ne peut plus simplement s'exprimer en terme de R_a et R_b mais fait intervenir le flux magnétique au travers de l'anneau, une propriété globale du système. Ce comportement non classique s'interprète comme un effet d'interférences quantiques entre amplitudes associées au passage des électrons dans les deux branches de l'anneau.

Stabilité des naines blanches.— On montre une application dans le domaine de l'astrophysique de l'existence du gaz de Fermi. Le principe de Pauli est responsable d'une contribution de nature purement quantique à la pression du gaz : en effet, les fermions doivent s'empiler dans des états quantiques de haute énergie, ce qui leur impose d'avoir une impulsion qui génère elle-même une pression importante. C'est cette pression qui assure la stabilité des naines blanches

(de petites étoiles peu brillantes et très denses, de la taille typique de la terre pour la masse du soleil).

16.2 Pour aller plus loin

Pour terminer je souhaite énoncer quelques thèmes me paraissant relever d'un cours général de mécanique quantique mais qui n'ont pas été évoqués dans ce cours faute de temps (ou des questions intéressantes et plus avancées) :

- Non séparabilité et intrication quantique. Paradoxe EPR. [6]
- Théorie de la diffusion : diffusion de Bragg [3, 46], diffusion multiple [20, 2].
- Un peu plus sur la théorie de groupes, les groupes discrets, leur application à l'étude des molécules et des cristaux.
- liaison chimique [45].
- Statistiques quantiques (heureusement traité dans le cours de physique statistique). Condensation de Bose-Einstein, superfluidité [19, 29, 32, 14].
- Méthodes semiclassiques. Passage du quantique au classique (le dernier point soulevé ci-dessus) [28].
- Décohérence (encore le passage du quantique au classique). Quand observe-t-on des phénomènes d'interférences quantiques ? Qu'est-ce qui les limite ?

Annexe A

Formulaire

A.1 Compléments mathématiques

A.1.1 Quelques intégrales

L'intégrale gaussienne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.1})$$

L'intégrale du sinus cardinal et de son carré :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 = \pi \quad (\text{A.2})$$

A.1.2 Distribution δ de Dirac

Pour l'usage que nous en avons, il suffit de se souvenir que la distribution δ de Dirac est “nulle partout sauf en zéro où elle infinie”, ce qui est contenu dans la relation $\delta(x) f(x) = \delta(x) f(0)$. Après intégration :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) f(x) = f(0) \quad (\text{A.3})$$

La décomposition de Fourier de la distribution de Dirac découle de la précédente relation :

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \quad (\text{A.4})$$

A.1.3 Fonction Γ , Digamma ψ et fonction β d'Euler

Il est très utile d'avoir en tête quelques propriétés des fonctions spéciales. Cela permet bien souvent une meilleure efficacité dans les calculs. Des références classiques sont les ouvrages [1, 18, 36].

Fonction Gamma Toutes les intégrales du type $\int_0^\infty dx x^a e^{-x^b}$ peuvent être reliées à la fonction Γ . Il est donc très utile d'avoir quelques propriétés en tête. Une définition :

$$\Gamma(z) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^\infty dt t^{z-1} e^{-t} \quad \text{pour } \text{Re } z > 0 \quad (\text{A.5})$$

Dont on déduit facilement la propriété :

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z) \quad (\text{A.6})$$

qui permet d'étendre la définition à l'autre partie du plan complexe, i.e. pour $\operatorname{Re} z \leq 0$. Il est utile de se souvenir des deux valeurs (facile à retrouver) :

$$\Gamma(1) = 1 \quad \text{et} \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.7})$$

[la seconde valeur correspond à l'intégrale (A.1)]. On déduit immédiatement $\Gamma(n+1) = n!$.

Fonction Digamma La fonction Digamma est définie comme la dérivée logarithmique de la fonction Γ :

$$\psi(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Gamma'(z)}{\Gamma(z)} \quad (\text{A.8})$$

On déduit immédiatement la relation fonctionnelle $\psi(z+1) = \psi(z) + \frac{1}{z}$. Donnons la valeur $\psi(1) = C \simeq -0.577215$ (constante d'Euler-Mascheroni).

Fonction Beta D'autres intégrales très utiles s'expriment à l'aide de la fonction β d'Euler

$$B(\mu, \nu) = \int_0^1 dt t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} = 2 \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^{2\mu-1} \theta \cos^{2\nu-1} \theta = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu+\nu)} \quad (\text{A.9})$$

A.1.4 Polynômes orthogonaux

Je reprends brièvement quelques éléments de la théorie des polynômes orthogonaux présentée par exemple dans [36]. L'équation hypergéométrique ¹

$$\sigma(z) y''(z) + \tau(z) y'(z) + \lambda y(z) = 0 \quad (\text{A.10})$$

où $\sigma(z)$ et $\tau(z)$ sont des polynômes de degrés au plus 2 et 1 respectivement, est une équation différentielle qui apparaît dans de très nombreux contextes.

Cette équation admet des solutions polynômiales, que nous noterons $y(z) \rightarrow p_n(z)$, pour des valeurs discrètes du paramètre λ :

$$\lambda_n = -n \tau'(z) - \frac{n(n-1)}{2} \sigma''(z) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}. \quad (\text{A.11})$$

Ces solutions peuvent être construites systématiquement de la manière suivante. Si nous introduisons

$$\rho(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sigma(z)} \exp \int^z dz' \frac{\tau(z')}{\sigma(z')}, \quad (\text{A.12})$$

les polynômes sont donnés par la formule de Rodrigues

$$p_n(z) = \frac{B_n}{\rho(z)} \frac{d^n}{dz^n} [\sigma(z)^n \rho(z)] \quad (\text{A.13})$$

où B_n est une constante choisie conventionnellement. Chaque famille de polynômes orthogonaux est définie sur un intervalle $[a, b]$ t.q. $\sigma(z)\rho(z)z^k$ s'annule pour $z = a$ et $z = b \forall k \in \mathbb{N}$. Ils satisfont une condition d'orthonormalisation sur cet intervalle

$$\int_a^b dz \rho(z) p_n(z) p_m(z) = \delta_{n,m} \|p_n\|^2, \quad (\text{A.14})$$

¹La forme générale de l'équation hypergéométrique est $u''(z) + \frac{\tilde{\tau}(z)}{\sigma(z)} u'(z) + \frac{\tilde{\sigma}(z)}{\sigma(z)^2} u(z) = 0$ où $\sigma(z)$ et $\tilde{\sigma}(z)$ sont des polynômes de degré au plus égal à 2 et $\tilde{\tau}(z)$ un polynôme de degré au plus égal à 1. Parmi les transformations $u(z) \rightarrow y(z)$ laissant la forme de l'équation invariante, il est possible d'en choisir une telle que $\tilde{\sigma}(z) \rightarrow \lambda \sigma(z)$ (le polynôme de degré 1 est alors changé $\tilde{\tau}(z) \rightarrow \tau(z)$), i.e. l'équation (A.10).

où $\|p_n\|$ est une constante désignant la norme du polynôme.

Une dernière remarque intéressante est qu'il est possible de construire la fonction génératrice, ce qui offre une manière alternative (mais équivalente) de la formule de Rodrigues pour les calculer :

$$\Phi(z, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \tilde{p}_n(z) = \frac{1}{\rho(z)} \oint_{\mathcal{C}} \frac{ds}{2i\pi} \frac{\rho(s)}{s - z - \sigma(s)t} \quad \text{où } \tilde{p}_n(z) = \frac{1}{\rho(z)} \frac{d^n [\sigma(z)^n \rho(z)]}{dz^n} = \frac{p_n(z)}{B_n} \quad (\text{A.15})$$

où le contour \mathcal{C} entoure z dans le plan complexe de la variable s (mais pas d'autre singularité). Le théorème des résidus nous fournit l'expression explicite de la fonction génératrice :

$$\Phi(z, t) = \frac{\rho(s_0)}{\rho(z)} \frac{1}{1 - \sigma'(s_0)t} \quad \text{où } s_0 \text{ est solution de } s - z - \sigma(s)t = 0 \quad (\text{A.16})$$

Une fois cette fonction connue, ses dérivées successives donnent les polynômes $p_n(z)$ (à la constante arbitraire B_n près).

Nous pouvons appliquer ces résultats généraux à trois familles particulières qui jouent un rôle en mécanique quantique :

1. Les polynômes d'Hermite, solutions de

$$H_n''(z) - 2z H_n'(z) + 2n H_n(z) = 0. \quad (\text{A.17})$$

Cette équation apparaît dans l'étude de l'oscillateur harmonique unidimensionnel.

2. Les polynômes de Legendre, solutions de

$$(1 - z^2) P_n''(z) - 2z P_n'(z) + n(n+1) P_n(z) = 0, \quad (\text{A.18})$$

interviennent dans le calcul des harmoniques sphériques (fonctions propres du moment orbital dans \mathbb{R}^3).

3. Les polynômes de Laguerre, solutions de

$$z [L_n^\alpha(z)]'' + (1 + \alpha - z) [L_n^\alpha(z)]' + n L_n^\alpha(z) = 0, \quad (\text{A.19})$$

apparaissent dans le problème d'un oscillateur bidimensionnel isotrope, ou dans le problème de Landau (particule en champ magnétique uniforme). Ils permettent également de résoudre l'équation de Schrödinger pour un champ de force central en $-1/r$ (atome d'Hydrogène).

Nom	$\sigma(z)$	$\tau(z)$	λ_n	$\rho(z)$	$[a, b]$	B_n	$\ p_n\ ^2$
Hermite H_n	1	$-2z$	$2n$	e^{-z^2}	$]-\infty, +\infty[$	$(-1)^n$	$2^n n! \sqrt{\pi}$
Legendre P_n	$1 - z^2$	$-2z$	$n(n+1)$	1	$[-1, +1]$	$(-1)^n / (2^n n!)$	$\frac{2}{2n+1}$
Laguerre L_n^α	z	$-z + \alpha + 1$	n	$z^\alpha e^{-z}$	$[0, +\infty[$	$1/n!$	$\frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!}$

Énonçons explicitement certaines des propriétés données dans le tableau.

Polynômes d'Hermite

La formule de Rodrigues prend la forme

$$H_n(z) = e^{z^2} \left(-\frac{d}{dz} \right)^n e^{-z^2}. \quad (\text{A.20})$$

Nous déduisons de cette expression la relation de récurrence

$$H_n(z) = \left(2z - \frac{d}{dz}\right) H_{n-1}(z) \quad (\text{A.21})$$

Nous pouvons calculer la fonction génératrice

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(z) = e^{2zt-t^2} \quad (\text{A.22})$$

Calculons les premiers polynômes : $H_0(z) = 1$, $H_1(z) = 2z$, $H_2(z) = 4z^2 - 2$, etc.

Polynômes de Legendre

La formule de Rodrigues prend la forme

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2n - 2k)!}{k!(n-k)!(n-2k)!} z^{n-2k} \quad (\text{A.23})$$

La fonction génératrice des polynômes de Legendre est

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n P_n(z) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2zt + t^2}} \quad (\text{A.24})$$

Les premiers polynômes sont : $P_0(z) = 1$, $P_1(z) = z$, $P_2(z) = \frac{3z^2-1}{2}$, etc.

Polynômes de Laguerre

La formule de Rodrigues prend la forme

$$L_n^\alpha(z) = \frac{1}{n!} z^{-\alpha} e^z \frac{d^n}{dz^n} (z^{n+\alpha} e^{-z}) = \sum_{m=0}^n (-1)^m \binom{n+\alpha}{n-m} \frac{z^m}{m!} \quad (\text{A.25})$$

où $\binom{n}{p} = \frac{n!}{p!(n-p)!}$ [si n et p ne sont pas entiers, la factorielle $n!$ est remplacée par la fonction $\Gamma(n+1)$]. La fonction génératrice de ces polynômes est

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n L_n^\alpha(z) = \frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}} \exp\left(-\frac{zt}{1-t}\right) \quad (\text{A.26})$$

Les premiers polynômes sont : $L_0^\alpha(z) = 1$, $L_1^\alpha(z) = 1 + \alpha - z$, $L_2^\alpha(z) = \frac{1}{2}[(1+\alpha)(2+\alpha) - 2(2+\alpha)z + z^2]$, etc.

On donne $L_n^\alpha(0) = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{\Gamma(n+1)\Gamma(\alpha+1)}$, qui sera utile.

A.1.5 Fonctions cylindriques

Rappelons quelques formules utiles [18]. L'équation de Bessel apparaît naturellement dans les problèmes bidimensionnels à symétrie de révolution :

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d}{dz} + 1 - \frac{\nu^2}{z^2}\right) Z_\nu(z) = 0 \quad (\text{A.27})$$

Elle admet différentes bases de solutions. Une première base est fournie par les fonctions de Bessel (régulière à l'origine si $\nu \geq 0$)

$$J_\nu(z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(z/2)^{2n+\nu}}{n! \Gamma(\nu + n + 1)} \quad (\text{A.28})$$

et la fonction de Neumann (Bessel de seconde espèce, singulière à l'origine)

$$N_\nu(z) = \frac{\cos \pi \nu J_\nu(z) - J_{-\nu}(z)}{\sin \pi \nu} \text{ pour } \nu \notin \mathbb{N} \quad (\text{A.29})$$

Lorsque $\nu = n \in \mathbb{N}$:

$$N_n(z) = \frac{1}{\pi} \left\{ 2 J_n(z) \ln \frac{z}{2} - (1 - \delta_{n,0}) \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k-1)!}{k!} \left(\frac{2}{z} \right)^{n-2k} - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (z/2)^{n+2k}}{k!(n+k)!} [\psi(n+k+1) + \psi(k+1)] \right\} \quad (\text{A.30})$$

Pour des indices entiers, la représentation intégrale est utile

$$J_n(z) = i^{-n} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{in\theta + iz \cos \theta} \quad (\text{A.31})$$

Remarquons que pour un indice entier $J_{-n}(z) = J_n(z)$.

Les comportements asymptotiques de ces fonctions sont

$$J_\nu(z \rightarrow \infty) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos \left(z - \frac{\pi}{2} \nu - \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{A.32})$$

$$N_\nu(z \rightarrow \infty) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin \left(z - \frac{\pi}{2} \nu - \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{A.33})$$

ce qui laisse suggérer qu'une autre base de fonctions intéressantes est donnée par la fonction de Hankel (Bessel de troisième espèce)

$$H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) + i N_\nu(z) \quad (\text{A.34})$$

et $H_\nu^{(2)}(z) = J_\nu(z) - i N_\nu(z)$ (sa conjuguée si $z \in \mathbb{R}$). Le comportement asymptotique est

$$H_\nu^{(1)}(z \rightarrow \infty) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{i(z - \frac{\pi}{2} \nu - \frac{\pi}{4})}. \quad (\text{A.35})$$

Il est aussi intéressant de mentionner le comportement limite de la fonction de Hankel d'indice $\nu = 0$:

$$H_0^{(1)}(z \rightarrow 0) \simeq \frac{2i}{\pi} \ln (ze^C/2) + 1 \quad (\text{A.36})$$

où $C \simeq -0.577215$ est la constante d'Euler-Mascheroni.

A.2 Constantes fondamentales

Constantes universelles

- Constante de Planck $\hbar = 1.054\,571\,68(18) \times 10^{-34}$ J.s
- Constante de Boltzmann $k_B = 1.380\,6505(24) \times 10^{-23}$ J.K⁻¹
- Vitesse de la lumière $c = 299\,792\,458$ m.s⁻¹
- $\hbar c = 197.326\,968(17)$ eV.nm

Masses

- Électron $m_e = 9.109\,382\,15(45) \times 10^{-31}$ kg
Longueur Compton de l'électron $\lambda_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar}{m_e c} = 0.386\,159 \times 10^{-12}$ m
ou $\lambda_c \stackrel{\text{def}}{=} 2\pi\lambda_c = 2.426\,310\,2175(33) \times 10^{-12}$ m
- Muon $m_\mu = 1.883\,531\,30(11) \times 10^{-28}$ kg
Longueur Compton du muon $\lambda_{C,\mu} = 11.734\,441\,04(30) \times 10^{-15}$ m
- Proton $m_p = 1.672\,621\,637(83) \times 10^{-27}$ kg
Longueur Compton du proton $\lambda_{C,p} = 1.321\,409\,8446(19) \times 10^{-15}$ m
- Neutron $m_n = 1.674\,927\,211(84) \times 10^{-27}$ kg
Longueur Compton du neutron $\lambda_{C,n} = 1.319\,590\,8951(20) \times 10^{-15}$ m

Constantes de couplage

- Interaction gravitationnelle : $G = 6.674\,2(10) \times 10^{-11}$ kg⁻¹m³s⁻²
- Interaction électromagnétique :
 $q_e = -1.602176487(40) \times 10^{-19}$ C
 $e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.439\,964\,4(1)$ eV.nm
Constante de structure fine $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.035\,999\,11(46)}$
- Quantum de résistance $\frac{h}{2q_e^2} = 12\,906.403\,7787(88)$ Ω
- Facteur de Landé de l'électron : $g_e = -2.002\,319\,304\,3622(15)$
- Facteur de Landé du proton : $g_p = 5.585\,694\,713(46)$
- Facteur de Landé du neutron : $g_n = -3.826\,085\,45(90)$

Rydberg

- $R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 = 13.605\,6923(12)$ eV

Annexe B

Problème : Résistance d'un fil quantique unidimensionnel

Le problème vise à étudier la résistance électrique d'une barrière de potentiel. Nous considérons une situation strictement unidimensionnelle.

1/ Normalisation des ondes planes.— On choisit de repérer les ondes planes par leur énergie E et la direction de propagation $\sigma = \pm$. Montrer qu'avec le choix de normalisation $\langle \varphi_{E,\sigma} | \varphi_{E',\sigma'} \rangle = \delta_{\sigma,\sigma'} \delta(E - E')$ les ondes planes sont

$$\varphi_{E,\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{\hbar v(E)}} e^{i\sigma k(E)x} \quad \text{où} \quad v(E) = \frac{\hbar k(E)}{m} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2E/m}. \quad (\text{B.1})$$

2/ Courant de probabilité. Dans toute la suite du problème, nous étudions la transmission à travers une barrière de potentiel dans la situation unidimensionnelle : $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$. Le potentiel est tel que $V(x \rightarrow \pm\infty) = 0$.

a/ L'état stationnaire en provenance de la région des $x < 0$ est alors de la forme

$$\varphi_{E,+}(x) \underset{x \rightarrow -\infty}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{\hbar v}} \left(e^{ikx} + r e^{-ikx} \right) \quad (\text{B.2})$$

$$\underset{x \rightarrow +\infty}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{\hbar v}} t e^{ikx} \quad (\text{B.3})$$

où r et t sont deux coefficients *complexes*. Nous sous-entendons les dépendances en énergie de ces coefficients et de $v \equiv v(E)$ et $k \equiv k(E) \geq 0$. Calculer le courant de probabilité $J_{E,+}(x)$ pour $x \rightarrow -\infty$ puis pour $x \rightarrow +\infty$. Quelle relation pouvez-vous déduire entre $|r|$ et $|t|$?

b/ L'état stationnaire en provenance de la région des $x > 0$ est

$$\varphi_{E,-}(x) \underset{x \rightarrow -\infty}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{\hbar v}} t' e^{-ikx} \quad (\text{B.4})$$

$$\underset{x \rightarrow +\infty}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{\hbar v}} \left(e^{-ikx} + r' e^{ikx} \right) \quad (\text{B.5})$$

Donner le courant $J_{E,-}$ associé à cet état à gauche et à droite de la barrière. Préciser la relation entre $|r'|$ et $|t'|$.

c/ **Wronskien.**— Soient $f_1(x)$ et $f_2(x)$ deux solutions linéairement indépendantes de l'équation de Schrödinger stationnaire $H f_{1,2}(x) = E f_{1,2}(x)$ pour une même énergie E . Montrer que le wronskien $W[f_1; f_2] \stackrel{\text{def}}{=} f_1(x) \frac{df_2(x)}{dx} - \frac{df_1(x)}{dx} f_2(x)$ est constant sur \mathbb{R} .

d/ **Relation entre t et t' .**— Calculer le Wronskien $W[\varphi_{E,-}; \varphi_{E,+}]$ pour $x \rightarrow -\infty$ puis pour $x \rightarrow +\infty$. En déduire une relation entre t et t' .

3/ **Résistance de Landauer.**— Nous considérons un fil quantique unidimensionnel séparant deux gaz d'électrons. Ces derniers jouent le rôle de deux réservoirs d'électrons dont les énergies de Fermi sont E_F et $E_F + eV$, où $-e$ est la charge de l'électron. La différence entre les énergies de Fermi est ajustée en appliquant une tension V aux bornes du fil (*cf.* figure). Nous admettons que le courant dans le fil est donné par

$$I = e \left(\int_0^{E_F + eV} dE J_{E,+} + \int_0^{E_F} dE J_{E,-} \right) \quad (\text{B.6})$$

Cette expression décrit l'injection d'électrons depuis la gauche (resp. la droite) dans tous les états $\varphi_{E,+}(x)$ (resp. $\varphi_{E,-}(x)$) de $[0, E_F + eV]$ (resp. $[0, E_F]$).

a/ Exprimer I en fonction de t et t' puis du seul coefficient t .

b/ Dans la limite du transport linéaire ($V \rightarrow 0$) on peut extraire la résistance du fil unidimensionnelle : $\mathcal{R} = V/I$. Montrer que la résistance est

$$\mathcal{R} = \frac{h}{e^2} \frac{1}{|t(E_F)|^2} \quad (\text{B.7})$$

c/ On note \mathcal{R}_K la valeur de la résistance pour un fil parfait (sans barrière de potentiel), appelée *constante de von Klitzing*¹. Si on prend en compte la dégénérescence de spin des électrons, le courant est doublé et le quantum de résistance qui intervient est $\mathcal{R}_K/2$.

A. N. : On rappelle que $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C et $\hbar = 10^{-34}$ J.s. Calculer $\mathcal{R}_K/2$ en Ohms.

Commenter le résultat expérimental (figure de droite).

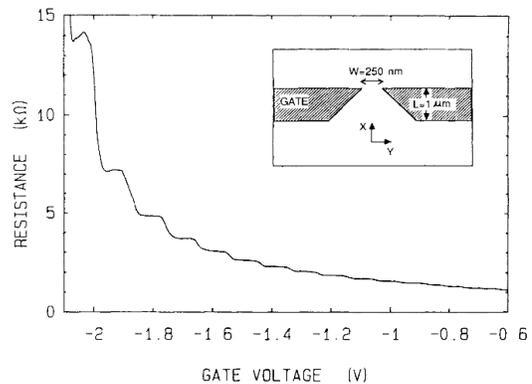
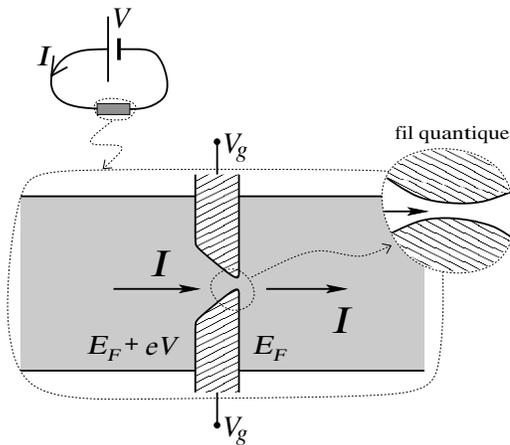


FIG. 1. Point-contact resistance as a function of gate voltage at 0.6 K. Inset: Point-contact layout.

FIGURE B.1 — *Constriction traversée par un courant (réalisée dans un gaz d'électrons bidimensionnel à l'interface de deux semiconducteurs). Si la constriction est suffisamment fermée, ce qui est le cas en appliquant une tension V_g sur les grilles latérales assez négative, la constriction se comporte comme un fil unidimensionnel. à droite : résistance d'une telle constriction en fonction de la tension V_g ("gate voltage"); d'après B. J. van Wees et al., Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas, *Phys. Rev. Lett.* **60**(9), 848 (1988).*

¹Klaus von Klitzing (1943-) prix Nobel 1985 pour la découverte de l'effet Hall quantique entier.

Annexe C

Problème : Temps de Wigner, relation de Krein-Friedel et capacité quantique

Nous étudions certaines propriétés de la diffusion unidimensionnelle **sur un axe semi-infini** (\mathbb{R}^+). Nous considérons une onde envoyée de $+\infty$ sur un potentiel non nul sur $[0, L]$ et impénétrable sur \mathbb{R}^- ($V(x < 0) = \infty$) : cette situation est représentée sur la partie gauche de la figure C.1. Nous introduirons les concepts de déphasage et de temps de Wigner dont une application permet l'étude de la capacité quantique d'un conducteur de dimension micrométrique à basse température.

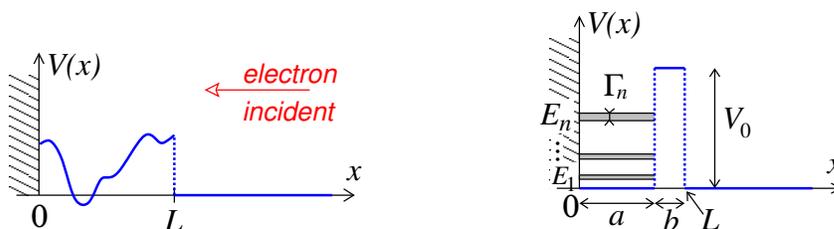


FIGURE C.1 – Diffusion sur une ligne semi infinie. Deux exemples de potentiels.

1/ *Cas libre* : $V(x < 0) = \infty$ et $V(x > 0) = 0$. – On note $\psi_k(x)$ la solution d'énergie $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (avec $k > 0$). Que vaut $\psi_k(0)$? Trouver la solution normalisée de l'équation de Schrödinger stationnaire.

Indication : La condition de normalisation d'une base continue est $\langle \psi_k | \psi_{k'} \rangle = \delta(k - k')$. On rappelle que la distribution de Dirac se décompose comme $\delta(K) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2\pi} e^{iKx}$.

2/ Nous considérons **jusqu'à la fin du problème le cas d'un potentiel non nul sur $[0, L]$** (figure C.1). Nous notons $\psi_k(x)$ la solution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour une énergie $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (avec $k > 0$)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi_k(x) = E_k \psi_k(x) \quad (\text{C.1})$$

Nous discutons par la suite les propriétés de cette solution dans la région asymptotique, où $V(x) = 0$.

a) *Déphasage*. – Montrer que la solution peut s'écrire sous la forme :

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(e^{-ik(x-L)} + r(E_k) e^{ik(x-L)} \right) \quad \text{pour } x > L \quad (\text{C.2})$$

Interpréter les deux termes. Calculer le courant de probabilité $\mathcal{J}_k = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi_k^* \frac{d\psi_k}{dx})$ correspondant. Discuter le résultat. Justifier que $r(E) = e^{i\eta(E)}$, avec $\eta \in \mathbb{R}$. La phase $\eta(E)$ est appelée "déphasage". Montrer que dans le problème libre ($V(x > 0) = 0$) on a $\eta(E_k) = \pi + 2kL$.

b) *Temps de Wigner*. – On introduit le temps de Wigner

$$\tau(E) \stackrel{\text{def}}{=} \hbar \frac{d\eta(E)}{dE} \quad (\text{C.3})$$

Vérifier que τ a la dimension d'un temps. Dans le cas libre, $V(x > 0) = 0$, calculer $\tau(E)$ en fonction de L et $v_k \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk}$ (préciser le sens physique de v_k).

Nous cherchons une interprétation physique de $\tau(E)$. Pour cela, considérons un paquet d'onde, *i.e.* une superposition d'états stationnaires solutions de (C.1) :

$$\Phi(x, t) = \int_0^\infty dk g(k - k_0) \psi_k(x) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (\text{C.4})$$

c) Rappeler l'équation de Schrödinger en temps. Montrer que $\Phi(x, t)$ en est une solution. En utilisant l'équation (C.2), montrer que, pour $x > L$, on peut le séparer en une partie incidente et une partie réfléchie $\Phi(x, t) = \Phi_{\text{inc}}(x, t) + \Phi_{\text{ref}}(x, t)$. Expliciter les deux termes.

d) La fonction $g(k - k_0)$ est de largeur δk . Que peut-on dire de la largeur spatiale de $\Phi_{\text{inc}}(x, t)$ et $\Phi_{\text{ref}}(x, t)$ pour $x > L$?

e) La fonction $g(k)$ est supposée centrée sur 0 et étroite $\delta k \ll k_0$. En développant les quantités dépendant de k dans $\psi_k(x) e^{-iE_k t/\hbar}$ autour de k_0 au premier ordre en $(k - k_0)$, montrer que

$$\Phi_{\text{inc}}(x > L, t) \simeq e^{-i[k_0(x-L) + E_{k_0}t/\hbar]} f(x - L + v_0 t) \quad (\text{C.5})$$

$$\Phi_{\text{ref}}(x > L, t) \simeq e^{i[k_0(x-L) - E_{k_0}t/\hbar + \eta(E_{k_0})]} f(-(x - L) + v_0(t - \tau_0)) \quad (\text{C.6})$$

Donner l'expression de $f(x)$ sous la forme d'une intégrale. Exprimer v_0 en fonction de k_0 et donner son sens physique. Montrer que τ_0 est relié au temps de Wigner. Dédire l'interprétation physique de ce dernier.

Pouvez-vous interpréter physiquement la valeur de $\tau(E)$ obtenue dans le cas libre à la question 2.b ?

Quel phénomène avons-nous négligé dans l'équation d'onde en ne gardant que les termes linéaires en $(k - k_0)$ dans le développement ?

3/ État résonnant. – Nous considérons une barrière de potentiel rectangulaire : $V(x) = V_0$ sur $[a, a + b]$ et $V(x > 0) = 0$ ailleurs (partie droite de la figure C.1).

a) *Question de cours : puits isolé.* – Dans la limite $V_0 \rightarrow \infty$, rappeler les valeurs propres de l'énergie, notées E_n (obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger sur $[0, a]$) ; préciser le domaine de variation du nombre quantique n .

b) *Barrière rectangulaire.* – Si $E < V_0$, rappeler la dépendance de la probabilité de transmission $T(E)$ à travers la barrière (on demande uniquement un résultat qualitatif en fonction de b ; on pourra introduire la notation $E = V_0 - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$).

c) *Déphasage.*— Pour V_0 fini, on admet que, pour une énergie voisine de E_n , le déphasage est donné par

$$e^{i\eta(E)} \underset{E \sim E_n}{\simeq} \frac{E - E_n - i\Gamma_n/2}{E - E_n + i\Gamma_n/2} \quad (\text{C.7})$$

Calculer le $\tau(E)$ correspondant et tracer soigneusement la courbe. Préciser la valeur de $\tau(E_n)$. Intégrer l'expression obtenue $\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \tau(E)$.

Indication : $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{a/\pi}{x^2+a^2} = 1$.

d) *Largeur de résonance.*— On peut montrer que $\Gamma_n \sim T(E_n) \times E_n$. En utilisant le résultat de la question précédente, interpréter physiquement cette expression. Discuter la dépendance avec n .

e) **Règle de somme de Krein-Friedel.**— En utilisant l'éq. (C.7), que vaut le déphasage $\eta(E)$ loin de la résonance, *i.e.* pour $|E - E_n| \gg \Gamma_n$? Par définition, on construit le déphasage $\eta(E)$ comme une fonction continue (sans discontinuité de 2π). En admettant que $\eta(0) = 0$, tracer l'allure de $\eta(E)$ autour de la résonance $E \sim E_n$. En déduire que

$$\frac{\eta(E) - \eta(E')}{2\pi} \approx \text{nombre de résonances} \in [E', E] \quad (\text{C.8})$$

Autrement dit, il est possible d'établir un lien entre le spectre du problème isolé (le nombre d'états E_n) et une propriété du problème de diffusion (le déphasage).

4/ **Capacité quantique.**— On peut montrer que le temps de Wigner est directement relié à la capacité quantique d'un système mésoscopique cohérent (de dimension $\sim 1 \mu\text{m}$) : $C_q = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \tau(\epsilon_F)$, où ϵ_F est l'énergie de Fermi (e est la charge de l'électron). Sur la figure, est représenté un dispositif expérimental permettant une mesure de C_q (par une mesure de l'impédance dynamique). La tension de grille V_G permet de faire varier l'énergie. Le résultat expérimental est donné sur la figure en bas à droite. On peut voir que la largeur des pics est de l'ordre de $\Delta V_G \approx 1 \text{ mVolt}$ (cela correspond à une énergie $e\Delta V_G$). En déduire la valeur du temps de Wigner au sommet des pics et interpréter physiquement cette valeur.

Annexe :

$\hbar \simeq 10^{-34} \text{ J.s}$ et $e \simeq 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

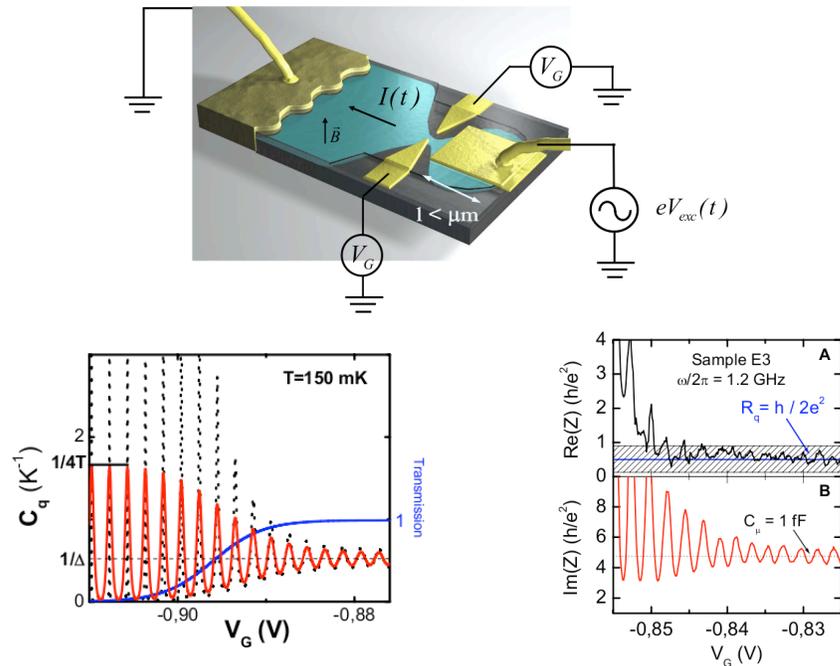


FIGURE C.2 – MESURE D’UNE CAPACITÉ QUANTIQUE.– En haut : Le système est une cavité quantique réalisée dans un gaz d’électrons bidimensionnel (électrons piégés à une interface de GaAs/Ga_xAl_{1-x}As). La cavité est fermée à l’aide d’une constriction contrôlée par les tensions de grille V_G . En bas à gauche : prédiction théorique pour dépendance de la capacité quantique C_q en fonction de la tension de grille V_G . En bas à droite : capacités mesurées expérimentalement, à une température de $T = 30$ mK. C_μ est la “capacité mésoscopique” correspondant à la mise en série de la capacité quantique C_q et de la capacité géométrique (donnée par l’équation de Poisson) : $1/C_\mu = 1/C_q + 1/C_{\text{geo}}$. Tiré de J. Gabelli et al., *Violation of Kirchhoff’s laws for a coherent RC circuit*, Science **313**, p. 499 (2006).

Annexe D

Problème : Opérateur d'évolution et propagateur de l'équation de Schrödinger libre

Une partie de ce problème a été posé en examen de mathématiques, d'où son caractère plutôt technique.

Opérateur d'évolution.— Il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$ en introduisant l'opérateur d'évolution¹ $\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$. La fonction d'onde à l'instant t est alors donnée en faisant agir l'opérateur d'évolution (l'opérateur de translation temporelle) sur l'état initial : $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle$.

Propagateur.— Dans le problème nous étudions l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}$ pour une particule **libre** de masse m : $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. Les éléments de matrice de $\hat{U}(t)$ sont appelés le “propagateur” :

$$K(x, t|x', 0) \stackrel{\text{def}}{=} \langle x | \hat{U}(t) | x' \rangle \quad \text{pour } t > 0 \quad (\text{D.1})$$

$$= 0 \quad \text{pour } t < 0 \quad (\text{D.2})$$

$K(x, t|x', 0)$ s'interprète comme l'amplitude de probabilité pour que la particule initialement en x' se trouve en x après un temps t (cette fonction décrit comment le quanton se “propage” dans l'espace). Pour alléger nous faisons $\hbar = 2m = 1$, ainsi l'équation de Schrödinger libre $\hat{H}_0 |\phi_k\rangle = E_k |\phi_k\rangle$ a pour solution les ondes planes $\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ d'énergie $E_k = k^2$ avec $k \in \mathbb{R}$.

1/ Résolvante.— Nous commençons par étudier une quantité intermédiaire, la résolvante, fonction de la variable complexe $z \in \mathbb{C}$

$$\mathcal{G}(x - x'; z) \stackrel{\text{def}}{=} \langle x | \frac{1}{z - \hat{H}_0} | x' \rangle \quad (\text{D.3})$$

(nous avons utilisé l'invariance par translation du problème libre).

a/ En introduisant une relation de fermeture, montrer que $\mathcal{G}(x - x'; z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{z - k^2} e^{ik(x-x')}$.

b/ Montrer que $\mathcal{G}(x; z)$ est une fonction analytique de la variable z , $\forall x$. Préciser le domaine d'analyticité. Pouvez-vous relier les singularités de $\mathcal{G}(x; z)$ aux propriétés de H_0 ?

¹Cette expression est valable pour un hamiltonien indépendant du temps. Notons qu'il est également possible de construire l'opérateur d'évolution lorsque l'hamiltonien dépend du temps : pour cela on doit résoudre $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t) = \hat{H}(t) \hat{U}(t)$ avec la condition initiale $\hat{U}(0) = 1$.

c/ En utilisant le théorème des résidus, calculer la résolvante pour $z = -q^2$ avec $q \in \mathbb{R}^{+*}$. Montrer alors que

$$\mathcal{G}(x; z) = -\frac{1}{2\sqrt{-z}} e^{-\sqrt{-z}|x|} \quad (\text{D.4})$$

La coupure de la fonction logarithme $\ln(z)$ et de la fonction puissance $z^\alpha = e^{\alpha \ln(z)}$ est choisie sur \mathbb{R}^- (détermination principale du logarithme).

d/ *Fonction de Green retardée.* – Nous introduisons la fonction de la variable **réelle** E

$$G^{\text{R}}(x; E) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} \mathcal{G}(x; E) & \text{pour } E < 0 \\ \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \mathcal{G}(x; E + i\eta) & \text{pour } E > 0 \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

Donner l'expression de $G^{\text{R}}(x; E)$ pour $E \in \mathbb{R}^+$ et $E \in \mathbb{R}^-$.

2/ Propagateur.

a/ *Relation avec la fonction de Green.* – Soit $k(t) = \theta(t) e^{-iE_0 t}$, où $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside. Calculer sa transformée de Fourier : $g(E) = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt k(t) e^{i(E-\eta)t}$ (on a rajouté un "régulateur $\eta \rightarrow 0^+$ ", qu'on gardera dans l'expression, pour faire converger l'intégrale). En déduire la relation²

$$K(x, t|x', 0) = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} G^{\text{R}}(x - x'; E) e^{-iEt} \quad \text{pour } t > 0 \quad (\text{D.6})$$

$$= 0 \quad \text{pour } t < 0 \quad (\text{D.7})$$

(la dénomination de fonction de Green "retardée" est justifiée par le fait que sa transformée de Fourier $K(x, t|x', 0)$ est une fonction causale).

b/ Montrer que le propagateur s'écrit comme l'intégrale d'une fonction analytique sur le contour \mathcal{C} , constitué de l'axe imaginaire positif (axe Δ_1) et de l'axe réel positif (axe Δ_2) (figure D.1.gauche) :

$$K(x, t|0, 0) = \int_{\mathcal{C}} \frac{dz}{2\pi} e^{iz|x| - iz^2 t} \quad (\text{D.8})$$

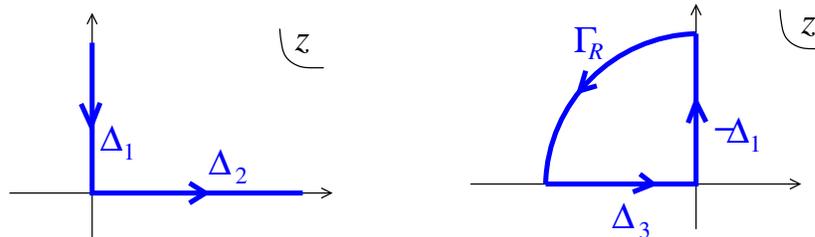


FIGURE D.1 – à gauche : le contour \mathcal{C} . à droite : le contour de la question 2.b.

c/ On considère $\oint dz e^{iz|x| - iz^2 t}$ sur le contour fermé de la partie droite de la figure D.1. Montrer que

$$\int_{\Gamma_R} dz e^{iz|x| - iz^2 t} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0 \quad (\text{D.9})$$

où Γ_R est le quart de cercle.

²Pour passer des fonctions $k(t)$ et $g(E)$ aux éléments de matrice des opérateurs, on pourra décomposer ceux-ci sur la base d'états stationnaires.

d/ Déduire la valeur de $K(x, t|0, 0)$ (utiliser l'annexe).

e/ En utilisant l'analyse dimensionnelle, rétablir \hbar et m dans le résultat. Vérifier que le propagateur est solution de l'équation de Schrödinger libre

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) K(x, t|x', 0) = \delta(t) \delta(x - x') \quad (\text{D.10})$$

(on parle également de "fonction de Green" de l'équation).

3/ Évolution temporelle d'un paquet d'onde gaussien.

a/ Connaissant la fonction d'onde $\psi(x, 0) = \langle x | \psi(0) \rangle$ à l'instant $t = 0$, montrer que la fonction d'onde au temps t est donnée par une convolution

$$\psi(x, t) = \int dx' K(x, t|x', 0) \psi(x', 0) \quad (\text{D.11})$$

b/ à titre d'application nous étudions l'évolution temporelle d'une fonction d'onde gaussienne :

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi a^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{4a^2}} \quad (\text{D.12})$$

Vérifier la normalisation. Calculer $\psi(x, t)$ (utiliser l'annexe). Déduire $|\psi(x, t)|^2$.

c/ *Largeur du paquet d'onde.* – Montrer que la largeur de la fonction d'onde, définie par $\Delta x_{\psi(t)}^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi(t)} - \langle \hat{x} \rangle_{\psi(t)}^2$, est donnée par

$$\Delta x_{\psi(t)} = \sqrt{a^2 + \left(\frac{\hbar t}{2ma} \right)^2} \quad (\text{D.13})$$

Tracer $\Delta x_{\psi(t)}$ en fonction de t . Tracer soigneusement $|\psi(x, t)|^2$ pour deux temps successifs.

d/ à quelle propriété de l'équation de Schrödinger est due l'étalement du paquet d'onde ? Quelle serait l'évolution de la fonction d'onde si l'hamiltonien était $\hat{H}_0 = v_F \hat{p}$?

e/ *Comparaison avec l'équation de la diffusion (classique).* – Il est tentant de comparer l'équation de Schrödinger libre à l'équation de la diffusion classique³ : $\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$. Le passage de l'une à l'autre se fait selon les substitutions : $\psi \rightarrow P$, $t \rightarrow -it$ et $\frac{\hbar}{2m} \rightarrow D$. Montrer que, si $P(x, 0)$ est une gaussienne de largeur a , la largeur de $P(x, t)$ est $\Delta x_{\text{class}}(t) = \sqrt{a^2 + 2Dt}$. Commenter le comportement à grand temps.

Discuter la différence avec l'étalement du paquet d'onde gaussien pour l'équation de Schrödinger. Pouvait-on identifier $\frac{\hbar}{2m}$ avec une "constante de diffusion quantique" ?

f/ On s'intéresse maintenant à la fonction d'onde $\phi(x, 0) = \psi(x, 0) e^{ik_0 x}$. Calculer $\phi(x, t)$ puis $|\phi(x, t)|^2$. Discuter la différence avec $|\psi(x, t)|^2$.

Annexe : On rappelle que $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx - ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{k^2}{4a}}$ pour $\text{Re}(a) \geq 0$.

³Rappelons l'origine de l'équation de diffusion (l'équation de la chaleur).

(1) Soit $n(\vec{x}, t)$ une densité de particules (ou une densité de probabilité, ou d'énergie,...). Nous introduisons la densité de courant de particules $\vec{j}(\vec{x}, t)$ permettant de caractériser les flux de particules. Les deux quantités satisfont l'équation $\partial_t n(\vec{x}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) = 0$ exprimant localement la conservation du nombre de particules.

(2) On adjoint la loi (empirique) de Fick $\vec{j} = -D \vec{\nabla} n$ exprimant que les particules se déplacent vers des régions de forte concentration vers celles de faible concentration. Le coefficient de proportionnalité D est appelé "constante de diffusion".

En injectant la loi de Fick dans l'éq. de conservation, nous obtenons $\partial_t n = D \Delta n$.

Annexe E

Problème : Formule de trace

L'objet du problème est de discuter deux représentations de la densité d'états $\rho(E) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_n \delta(E - E_n)$ de la particule libre dans une boîte. L'une d'elle établit un lien explicite avec la dynamique classique du problème.

On considère l'équation de Schrödinger, $-\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x)$ (pour simplifier on choisit un système d'unités t.q. $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$), sur un intervalle fini $[0, L]$ avec conditions aux limites de Dirichlet $\psi(0) = \psi(L) = 0$. On rappelle que le spectre des énergies est

$$E_n = k_n^2 = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \quad (\text{E.1})$$

1. **Peigne de Dirac et formule de Poisson.**— On introduit le peigne de Dirac $\Pi_a(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - na)$.

(a) En remarquant qu'il s'agit d'une “fonction” périodique, montrer que

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - na) = \frac{1}{a} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{2i\pi nx/a} \quad (\text{E.2})$$

(b) Calculer la transformée de Fourier du peigne $\hat{\Pi}_a = \mathcal{F}(\Pi_a)$. Pour quelle valeur de a le peigne de Dirac est-il stable sous la transformation de Fourier $\hat{\Pi}_a = \Pi_a$?

(c) Soit f une fonction $\mathcal{C}^\infty(\mathbb{R})$ de $\mathcal{L}^1(\mathbb{R})$ et \hat{f} sa transformée de Fourier. Dédurre l'autre forme de la formule de Poisson

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} f(n) = \sqrt{2\pi} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \hat{f}(2\pi n) \quad (\text{E.3})$$

2. **Densité d'états et formule de trace.**— On introduit la densité d'états (fonction de $k = \sqrt{E}$)

$$\varrho(k) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(k - k_n) \quad (\text{E.4})$$

(a) Tracer soigneusement la densité d'états intégrée $\mathcal{N}(k^2) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^k dk' \varrho(k')$ pour la particule libre dans une boîte (i.e. le nombre d'états d'énergie $< k^2$) en fonction de k .

(b) Montrer que $\varrho(k) = \frac{L}{\pi} - \delta(k) + \frac{2L}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \cos(2nkL)$.

Indication : On pourra appliquer la formule de Poisson à $\tilde{\varrho}(k) = \sum_{n \in \mathbb{Z}^*} \delta(k - n\frac{\pi}{L})$ en remarquant que $\varrho(k) = \tilde{\varrho}(k > -\pi/L)$.

- (c) On établit le lien avec la densité fonction de l'énergie $\varrho(k)dk = \rho(E)dE$. Déduire ¹

$$\rho(E) = \frac{L}{2\pi\sqrt{E}} - \frac{1}{2}\delta(E) + \frac{L}{\pi\sqrt{E}} \sum_{n=1}^{\infty} \cos(2n\sqrt{E}L) \quad (\text{E.5})$$

Cette formule est appelée une “*formule de trace*” ; le premier terme est appelé “*terme de Weyl*” ; la série s'interprète comme la contribution des orbites periodiques classiques, on reconnaît en effet comme argument du cosinus l'action d'une trajectoire périodique d'énergie E . Comment interpréter le terme de Weyl ?

- (d) Déduire la formule de trace pour $\mathcal{N}(E)$. Que devient cette expression dans la “limite thermodynamique” $L \rightarrow \infty$?

Indication : On peut calculer $\mathcal{N}(k^2) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^k dk' \varrho(k')$ en utilisant $\int_0^k dk' \delta(k') = 1/2$ pour $k > 0$. L'intégration sur l'énergie est plus directe $\mathcal{N}(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^E dE' \rho(E')$.

- (e) Tracer soigneusement les premiers termes de $\mathcal{N}(k^2)$ en fonction de k (terme de Weyl + terme constant + premier terme de la série de la contribution des orbites periodiques). Quel est l'intérêt de la formule de trace ?

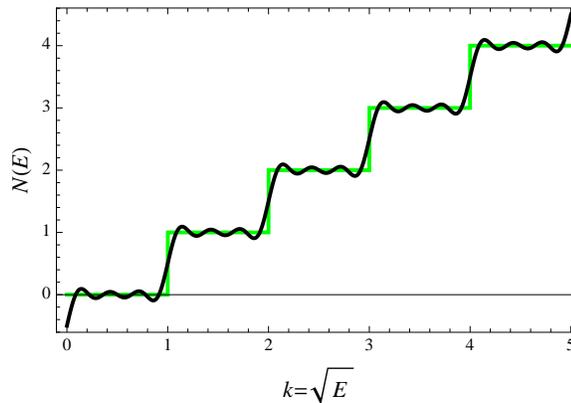


FIGURE E.1 – Densité d'états intégrée et premiers termes de la formule de trace.

3. **Thermodynamique d'une particule libre dans une boîte.**— On introduit la *fonction de partition* (cf. cours de physique statistique)

$$Z_\beta \stackrel{\text{def}}{=} \sum_n e^{-\beta E_n} \quad \text{et} \quad \beta \stackrel{\text{def}}{=} 1/k_B T \quad (\text{E.6})$$

où T est la température et k_B la constante de Boltzmann. Cette fonction génératrice permet par exemple de calculer l'énergie moyenne d'une particule à l'équilibre thermodynamique $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_\beta$.

- (a) *Limite de basse température* ($\beta \rightarrow \infty$).— Donner l'expression de Z_β pour la particule libre dans une boîte. Quel est le terme dominant pour $\beta \rightarrow \infty$? Déduire $\langle E \rangle$ dans la limite $\beta \rightarrow \infty$.

¹On utilise $\delta(f(x)) = \sum_n \frac{\delta(x-x_n)}{|f'(x_n)|}$ où la somme porte sur les racines (supposées simples) de $f(x)$. Calculer $\delta(x^2 - \epsilon^2)$. Déduire que $\delta(x^2) = \frac{1}{2}\delta(x)$.

- (b) *Limite de haute température* ($\beta \rightarrow 0$). – Calculer la transformée de Fourier de $f(x) = e^{-\beta \frac{\pi^2}{L^2} x^2}$. Montrer que

$$Z_\beta = \frac{L}{2\sqrt{\pi\beta}} - \frac{1}{2} + \frac{L}{2\sqrt{\pi\beta}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(nL)^2/\beta} \quad (\text{E.7})$$

Déduire le terme dominant de $\langle E \rangle$ dans la limite $\beta \rightarrow 0$.

Pour en savoir plus : Des formules de trace (ou “formules de Poisson”) peuvent être développées pour de nombreuses quantités (densité d’états ou toute quantité thermodynamique s’en déduisant) dans des situations variées. Leur intérêt est de fournir un développement semi-classique de ces quantités (un développement du type $O(\hbar^0) + O(\hbar) + \dots$) : le terme de Weyl est le terme classique, correspondant au volume de l’espace des phases accessible. Les autres termes du développement correspondent aux oscillations quantiques, ou *oscillations mésoscopiques*². Cette notion a connu de nombreuses applications dans le domaine du chaos quantique, l’étude quantique des systèmes classiquement chaotiques, en particulier autour des célèbres formules de trace de Selberg (pour une surface à courbure négative constante) et de Gutzwiller pour les systèmes classiquement chaotiques (ou même des graphes, J.-P. Roth, 1983 ; cf. revues [10]).

Annexe :

- Série de Fourier : une fonction périodique $f(x+a) = f(x)$ peut être décomposée en série de Fourier

$$f(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} f_n e^{+2i\pi n x/a} \quad \text{où} \quad f_n = \int_{-a/2}^{+a/2} \frac{dx}{a} f(x) e^{-2i\pi n x/a} \quad (\text{E.8})$$

- Une fonction de $\mathcal{L}^1(\mathbb{R})$ peut être décomposée sur les ondes planes

$$f(x) = \mathcal{F}^\dagger(\hat{f}) = \int_{\mathbb{R}} \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} \hat{f}(k) e^{+ikx} \quad \text{où} \quad \hat{f}(k) = \mathcal{F}(f) = \int_{\mathbb{R}} \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} f(x) e^{-ikx} \quad (\text{E.9})$$

²Les oscillations quantiques sont sous dominantes en volume. Leur apparition correspond à une manifestation des effets de quantification du spectre, i.e. n’est possible que pour de petits systèmes, de tailles “mésoscopiques” (intermédiaire entre le microscopique et le macroscopique : pas trop petit pour justifier un traitement semi-classique mais pas trop grand pour ne pas être “noyées” par une valeur moyenne trop grande).

Annexe F

Problème : Théorème de projection et facteurs de Landé atomiques

Dans la première partie du problème on démontre le théorème de projection. La seconde partie en montre une application pour l'étude de l'effet Zeeman des atomes.

Commençons par énoncer le théorème. Soit \vec{V} un opérateur vectoriel, *i.e.* dont les composantes obéissent aux relations de commutation :

$$\begin{cases} [J_z, V_x] = i\hbar V_y \\ [J_z, V_y] = -i\hbar V_x \\ [J_z, V_z] = 0 \end{cases} \quad (\text{F.1})$$

où \vec{J} est l'opérateur de moment cinétique (les autres relations de commutation s'obtiennent par permutations circulaires des indices). On note $\{|j, m\rangle\}$ la base d'états propres de \vec{J}^2 et J_z . Le sous espace de l'espace de Hilbert des vecteurs propres de \vec{J}^2 associés à la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ est noté \mathcal{E}_j .

Théorème de projection : Dans le sous espace \mathcal{E}_j , les deux opérateurs \vec{V} et \vec{J} sont proportionnels :

$$\vec{V}^{(\mathcal{E}_j)} = \frac{\langle \vec{V} \cdot \vec{J} \rangle_j}{\langle \vec{J}^2 \rangle_j} \vec{J}^{(\mathcal{E}_j)}. \quad (\text{F.2})$$

$\langle \cdots \rangle_j = \langle j, m | \cdots | j, m \rangle$ désigne la moyenne de l'opérateur dans \mathcal{E}_j (pour un opérateur scalaire, la moyenne est indépendante de m). $A^{(\mathcal{E}_j)}$ désigne la restriction de l'opérateur A dans le sous espace \mathcal{E}_j .

Autrement dit, tout opérateur vectoriel se comporte, dans \mathcal{E}_j , comme l'opérateur de moment cinétique lui-même.

A. Démonstration du théorème

1/ Retrouvons les relations de commutation (F.1) sur un exemple particulier. Considérons une particule ponctuelle dont \vec{r} , \vec{p} et $\vec{\ell}$ sont les opérateurs position, impulsion et moment orbital. Calculer les commutateurs $[\ell_z, x]$, $[\ell_z, y]$ et $[\ell_z, z]$.

2/ On considère maintenant un opérateur vectoriel \vec{V} quelconque. On introduit la notation

$V_{\pm} = V_x \pm iV_y$. Montrer que :

$$[J_z, V_z] = 0 \quad (\text{F.3})$$

$$[J_z, V_{\pm}] = \pm \hbar V_{\pm} \quad (\text{F.4})$$

$$[J_+, V_+] = [J_-, V_-] = 0 \quad (\text{F.5})$$

$$[J_+, V_-] = -[J_-, V_+] = 2\hbar V_z \quad (\text{F.6})$$

3/ Règles de sélection.

En déduire à quelle(s) condition(s) sur m et m' les éléments de matrice $\langle j, m | V_z | j', m' \rangle$ et $\langle j, m | V_{\pm} | j', m' \rangle$ sont différents de zéro.

4/ Dans cette partie on démontre le théorème. Pour cela on utilise les relations de commutation (F.3, F.4, F.5, F.6).

a/ Montrer que

$$\langle j, m | V_+ | j, m' \rangle = \alpha_+(j) \langle j, m | J_+ | j, m' \rangle \quad \forall m, m' \quad (\text{F.7})$$

b/ Puis montrer que

$$\langle j, m | V_- | j, m' \rangle = \alpha_-(j) \langle j, m | J_- | j, m' \rangle \quad \forall m, m' \quad (\text{F.8})$$

c/ Enfin montrer successivement que $\langle j, m | V_z | j, m \rangle = m\hbar\alpha_+(j)$ et $\langle j, m | V_z | j, m \rangle = m\hbar\alpha_-(j)$.

d/ On déduit donc des trois questions précédentes que

$$\langle j, m | \vec{V} | j, m' \rangle = \alpha(j) \langle j, m | \vec{J} | j, m' \rangle \quad \forall m, m' \quad (\text{F.9})$$

où $\alpha(j) \equiv \alpha_+(j) = \alpha_-(j)$. Déduire le théorème (F.2).

Pour s'aider on peut introduire le projecteur dans le sous espace \mathcal{E}_j , noté $\Pi_j \stackrel{\text{def}}{=} \sum_m |j, m\rangle\langle j, m|$.
On peut écrire l'équation (F.9) sous la forme $\Pi_j \vec{V} \Pi_j = \alpha(j) \Pi_j \vec{J} \Pi_j$.

B. Application : effet Zeeman atomique et facteurs de Landé

On considère un atome de numéro atomique Z . L'énergie des électrons s'exprime comme :

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{F.10})$$

où les \vec{r}_i et les \vec{p}_i sont les positions et les impulsions des électrons. On a introduit les notations $r_i = \|\vec{r}_i\|$, $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ et $e^2 = q_e^2/(4\pi\epsilon_0)$ où q_e est la charge de l'électron. Le moment orbital total de l'atome est la somme des moments de chacun des électrons : $\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{\ell}_i$. De même pour l'opérateur de spin $\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i$.

1/ a/ Justifier physiquement que H_0 commute avec \vec{L} et \vec{S} .

On note $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ le moment cinétique total. Les valeurs propres de \vec{L}^2 , \vec{S}^2 et \vec{J}^2 sont notées respectivement $\hbar^2 L(L+1)$, $\hbar^2 S(S+1)$ et $\hbar^2 J(J+1)$. Les valeurs propres de J_z sont notées $\hbar M_J$.

b/ Quelles sont les valeurs permises pour S si Z est pair ?

c/ à L et S fixés, quelles sont les valeurs de J permises ?

d/ Pourquoi les valeurs propres de l'énergie ne dépendent-elles pas du nombre quantique M_J ?

e/ L'hamiltonien (F.10) est indépendant du spin. Si les valeurs propres de l'hamiltonien H_0 dépendent de L , elles sont indépendantes de S et donc de J . Elles seront notées $E_{nL}^{(0)}$. On note \mathcal{E}_{nLS} le sous espace des états propres de H_0 associés à la valeur propre $E_{nL}^{(0)}$ pour un spin total S fixé. Quelle est la dimension de ce sous-espace ?

Dans la suite de l'exercice on se place dans le sous espace \mathcal{E}_{nLS} de l'espace de Hilbert. L'hamiltonien H_0 est donc simplement remplacé par une constante, $E_{nL}^{(0)}$.

f/ Les corrections relativistes sont responsables de termes supplémentaires dans l'énergie, dont un terme dit de couplage spin-orbite de la forme $W_{so} = \xi \vec{L} \cdot \vec{S}$ (nous supposons ici que ξ est une constante). Dans le sous espace \mathcal{E}_{nLS} , l'hamiltonien est donc :

$$H_1 = H_0 + W_{so} \xrightarrow{\text{dans } \mathcal{E}_{nLS}} H_1 = E_{nL}^{(0)} + W_{so} \quad (\text{F.11})$$

Montrer alors que les valeurs propres de H_1 dépendent de J et préciser l'expression des valeurs propres en fonction de L , S et J . Les valeurs propres de W_{so} seront notées $E_{LSJ}^{(so)}$ et l'énergie totale (les valeurs propres de H_1) sera notée :

$$E_{nLSJ} = E_{nL}^{(0)} + E_{LSJ}^{(so)} \quad (\text{F.12})$$

2/ Effet Zeeman.

Lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique, que nous choisissons dirigé suivant Oz , on doit ajouter à l'hamiltonien H_1 un terme de couplage Zeeman :

$$W_Z = -\frac{q_e}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = -\gamma B(L_z + 2S_z) = \omega_B(L_z + 2S_z) \quad (\text{F.13})$$

L'énergie totale est $H_{\text{tot}} = H_1 + W_Z$. On a introduit $\gamma = \frac{q_e}{2m_e} (< 0)$ et $\omega_B = -\gamma B > 0$.

On note \mathcal{E}_J le sous espace de \mathcal{E}_{nLS} des vecteurs propres de \vec{J}^2 : $\mathcal{E}_{nLS} = \bigoplus_J \mathcal{E}_J$

a/ à l'aide du théorème de projection montrer que, dans le sous espace propre \mathcal{E}_J , l'opérateur \vec{L} est proportionnel à \vec{J} et calculer la constante de proportionnalité.

b/ De même, montrer que \vec{S} est proportionnel à \vec{J} dans le sous espace \mathcal{E}_J et calculer la constante de proportionnalité.

c/ Justifier que $H_{\text{tot}}^{(\mathcal{E}_J)}$ est diagonal dans la base des états $|nLS; JM_J\rangle$ de \mathcal{E}_J . Montrer que ses valeurs propres sont de la forme :

$$E_{nLS; JM_J}^Z(B) = E_{nLSJ} + g_{LSJ} \hbar \omega_B M_J \quad (\text{F.14})$$

où g_{LSJ} est le facteur de Landé du niveau E_{nLSJ} , qu'on exprimera en fonction de L , S et J .

d/ Calculer g_{LSJ} pour $S = 0$ et justifier le résultat.

e/ Même question pour S fini et $L = 0$.

f/ *Spectre Zeeman.*— On considère le cas $L = 2$ et $S = 1$. Préciser les valeurs de J permises et calculer les facteurs de Landé g_{21J} associés aux différents niveaux E_{n21J} . Représenter soigneusement l'allure du spectre des énergies en fonction du champ magnétique B .

Annexe G

Problème : Effet Zeeman sur la structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$

On étudie le spectre hyperfin du niveau $1s_{1/2}$ de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique. La structure hyperfine des spectres atomiques provient du couplage entre le spin des électrons et le spin nucléaire. L'hamiltonien effectif décrivant l'effet pour le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène est

$$H_{\text{hf}} = \mathcal{A} \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (\text{G.1})$$

où \vec{S} est le spin de l'électron et \vec{I} est le spin du proton. La constante est donnée par $\hbar^2 \mathcal{A} = 7 \mu\text{eV}$.

Les notations choisies pour les vecteurs de base sont données en annexe.

1/ a/ Calculer les commutateurs $[\vec{S} \cdot \vec{I}, \vec{S}]$ et $[\vec{S} \cdot \vec{I}, \vec{I}]$.

b/ Déduire que si H_{hf} ne commute ni avec \vec{S} ni avec \vec{I} , il commute en revanche avec le spin total $\vec{F} = \vec{S} + \vec{I}$.

c/ Donner les valeurs propres et les vecteurs propres de H_{hf} .

d/ À quelle longueur d'onde correspond la transition dans le spectre de H_{hf} ? À quoi peut être utilisée cette raie?

2/ Dans la suite du problème, on traite l'effet d'un champ magnétique statique appliqué dans la direction \vec{u}_z . L'hamiltonien du problème est :

$$H = H_{\text{hf}} + H_Z \quad \text{où} \quad H_Z = \omega_B S_z \quad (\text{G.2})$$

ω_B est une fréquence proportionnelle au champ magnétique B . Pourquoi peut-on négliger le couplage entre le champ magnétique et le spin du proton?

3/ **Limite de champ magnétique fort $\omega_B \gg \hbar \mathcal{A}$.**— Dans cette question on traite l'effet de H_{hf} sur le spectre de H_Z par la méthode des perturbations.

a/ Donner les valeurs propres et les vecteurs propres de l'hamiltonien Zeeman H_Z (on prendra soin de préciser les dégénérescences des niveaux).

b/ Calculer la matrice représentant $\vec{S} \cdot \vec{I}$ dans le sous espace dont la base est $\{| ++ \rangle, | + - \rangle\}$.

c/ Même question dans le sous espace de base $\{| - - \rangle, | - + \rangle\}$.

d/ En utilisant la méthode des perturbations, donner le spectre des énergies de H (à l'ordre 1 en \mathcal{A}) et tracer le spectre Zeeman (les énergies en fonction du champ magnétique B).

4/ Champ magnétique quelconque.

a/ Démontrer la règle de sélection

$$\langle F, M | H | F', M' \rangle \propto \delta_{M, M'} \quad (\text{G.3})$$

b/ Donner la matrice représentant S_z dans la base $\{| ++ \rangle, | -- \rangle, | +- \rangle, | -+ \rangle\}$.

c/ Déduire la matrice représentant S_z dans la base couplée $\{| 1, 1 \rangle, | 1, -1 \rangle, | 1, 0 \rangle, | 0, 0 \rangle\}$.

d/ Donner la matrice représentant H dans la base couplée.

e/ Calculer les valeurs propres de H (les vecteurs propres ne sont pas demandés).

f/ Tracer soigneusement le spectre Zeeman (les énergies en fonction de B). Comparer aux résultats perturbatifs de la question 3.

Annexe :

• $\hbar c \simeq 200 \text{ MeV} \cdot \text{fm}$

• Addition de deux spins 1/2

Soient deux spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 . On note $\{| ++ \rangle, | +- \rangle, | -+ \rangle, | -- \rangle\}$ les états propres de S_{1z} et S_{2z} (avec $S_{1z}|\pm, \sigma'\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm, \sigma'\rangle$ et $S_{2z}|\sigma, \pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\sigma, \pm\rangle$). Soit $\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ le moment cinétique total. On note $|F, M\rangle$ les états propres de \vec{F}^2 et F_z (avec $\vec{F}^2|F, M\rangle = \hbar^2 F(F+1)|F, M\rangle$ et $F_z|F, M\rangle = \hbar M|F, M\rangle$). On rappelle que

$$F = 1 : \quad \begin{cases} |1, 1\rangle & = |++\rangle \\ |1, 0\rangle & = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |1, -1\rangle & = |--\rangle \end{cases} \quad (\text{G.4})$$

$$F = 0 : \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \quad (\text{G.5})$$

Annexe H

Problème : Atome d'hydrogène en champ magnétique

On considère un atome d'Hydrogène soumis à un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B_0 \vec{u}_z$. L'hamiltonien décrivant cette situation est

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r}}_{H_0} + \underbrace{\frac{|q_e|B_0}{2m_e} (L_z + 2S_z)}_{H_{\text{para}}} + \underbrace{\frac{q_e^2 B_0^2}{8m_e} (x^2 + y^2)}_{H_{\text{dia}}} \quad \text{où } e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{H.1})$$

où \vec{L} et \vec{S} sont respectivement les moments cinétiques orbital et de spin. q_e et m_e désignent la charge et la masse de l'électron. On introduira la fréquence de Larmor $\omega_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|q_e|B_0}{2m_e} > 0$. On rappelle que $\{H_0, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z\}$ est un ECOC et nous notons

$$|n, \ell, m, \sigma\rangle \equiv \underbrace{|n, \ell, m\rangle}_{\text{orbite}} \otimes \underbrace{|\frac{1}{2}, s_z = \sigma \frac{1}{2}\rangle}_{\text{spin}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n \in \mathbb{N}^* \\ \ell \in \{0, 1, \dots, n-1\} \\ m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, +\ell\} \\ \sigma \in \{-, +\} \end{cases} \quad (\text{H.2})$$

les vecteurs propres de ces cinq opérateurs.

A. Atome d'Hydrogène : H_0 .

1/ Rappeler l'expression des valeurs propres de H_0 , notés $E_n^{(0)}$, en fonction de l'énergie d'ionisation $E_I \simeq 13.6$ eV.

2/ Donner les valeurs de $E_1^{(0)}$ et $E_2^{(0)}$ en eV.

3/ Préciser les dégénérescences de ces deux niveaux et faire la liste des vecteurs propres associés.

Par la suite on suppose que le champ magnétique B_0 appliqué est suffisamment faible pour justifier un traitement perturbatif. Nous étudierons d'abord le terme paramagnétique, linéaire en B_0 , puis le terme diamagnétique.

B. Terme paramagnétique H_{para} .

Nous étudions le spectre de $H_1 \stackrel{\text{def}}{=} H_0 + H_{\text{para}}$.

1/ Justifier brièvement que $\{H_1, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z\}$ est un ECOC. Montrer que les vecteurs $|n, \ell, m, \sigma\rangle$ sont vecteurs propres de H_1 (i.e. calculer $H_1|n, \ell, m, \sigma\rangle$).

2/ Montrer que les valeurs propres de l'énergie de H_1 se mettent sous la forme $E_{n,k} = E_n^{(0)} + k \hbar \omega_0$ où $k \in \mathbb{Z}$. On exprimera le nombre quantique k en fonction des nombres quantiques définissant l'état. On précisera le domaine de variation de k .

3/ a) Donner explicitement les valeurs propres $E_{1,k}$ et $E_{2,k}$ pour les différentes valeurs de k , en fonction de $E_n^{(0)}$ et $\hbar \omega_0$, en précisant les dégénérescences et les vecteurs propres $|n, \ell, m, \sigma\rangle$ associés.

b) Faire un diagramme des énergies résumant les informations de la question 3.a.

C. Terme diamagnétique H_{dia} .— Nous étudions le spectre de $H \stackrel{\text{def}}{=} H_0 + H_{\text{para}} + H_{\text{dia}}$. Le terme diamagnétique est traité comme une perturbation à H_1 .

1/ **Règle de sélection.**— À quelle condition sur les états de spin (i.e. sur σ et σ'), l'élément de matrice de H_{dia} est-il non nul : $\langle n, \ell, m, \sigma | H_{\text{dia}} | n', \ell', m', \sigma' \rangle \neq 0$?

2/ **Niveau $n = 1$.**—

a) Calculer $\langle 1, 0, 0 | r^2 | 1, 0, 0 \rangle$ en fonction du rayon de Bohr a_0 de l'atome d'Hydrogène (cf. annexe; Rq : le résultat n'est pas essentiel pour la suite).

b) Montrer que les deux premiers niveaux d'énergie de H_1 , correspondant à $n = 1$, reçoivent la même correction perturbative au premier ordre en H_{dia} . Exprimer cette correction en fonction de m_e , ω_0 et $\langle 1, 0, 0 | r^2 | 1, 0, 0 \rangle$.

c) Dédurre l'expression de cette correction perturbative en fonction de m_e , ω_0 et a_0 (on pensera à utiliser les relations de symétrie de l'état 1s de l'atome d'Hydrogène pour relier $\langle x^2 \rangle_{1s}$, $\langle y^2 \rangle_{1s}$ et $\langle r^2 \rangle_{1s}$). Faire un diagramme des énergies (on représentera *soigneusement* sur la figure : le niveau $n = 1$ de H_0 , puis à côté, ceux de H_1 qui en sont issus, et encore à côté ceux de H).

3/ **Sous niveau $E_{2,+1}$.**— Parmi les différents niveaux de H_1 issus du niveau $n = 2$ on s'intéresse au sous-niveau $E_{2,+1}$.

a) Rappeler les deux vecteurs propres de H_1 associés à la valeur propre $E_{2,+1}$. On note $\mathcal{E}(E_{2,+1})$ le sous espace propre.

b) Montrer que H_{dia} est diagonale dans $\mathcal{E}(E_{2,+1})$.

c) Calculer $\langle 2, 1, 0 | x^2 + y^2 | 2, 1, 0 \rangle$ (cf. annexe).

d) On donne $\langle 2, 0, 0 | x^2 + y^2 | 2, 0, 0 \rangle = 28 a_0^2$. Dédurre les corrections perturbatives au niveau $E_{2,+1}$ au premier ordre en H_{dia} , en fonction de m_e , ω_0 et a_0 .

4/ Justifier que le sous-niveau $E_{2,-1}$ est affecté par les mêmes corrections que $E_{2,+1}$.

5/ Justifier que la dégénérescence de $E_{2,0}$ n'est pas levée par H_{dia} .

D. Sous-niveaux $\{E_{2,-2}, \dots, E_{2,+2}\}$.— On donne les corrections aux trois niveaux qui n'ont pas été calculées : $\Delta E_{2,\pm 2}^{\text{dia}} = \Delta E_{2,0}^{\text{dia}} = 12 m_e \omega_0^2 a_0^2$. Faire (*soigneusement*) un diagramme des énergies associées au niveau $n = 2$ (valeurs propres de H_0 , puis à côté celles de H_1 et enfin de H).

E. Application numérique.— Pour un champ magnétique de $B_0 = 1$ T, calculer ω_0 (en GHz) puis $\hbar \omega_0$ et $m_e \omega_0^2 a_0^2$ (en eV). Commentaire ?

Annexe :

Constantes fondamentales : Constante de Planck : $\hbar \simeq 1.055 \cdot 10^{-34}$ J.s

Charge de l'électron : $|q_e| \simeq 1.602 \cdot 10^{-19}$ C

Masse de l'électron : $m_e \simeq 0.9 \cdot 10^{-30}$ kg

Rayon de Bohr : $a_0 \simeq 0.53$ Å

États stationnaires pour H_0 : On rappelle que les fonctions d'onde correspondant aux états propres de l'atome d'Hydrogène $|n, \ell, m\rangle$ sont de la forme $\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ avec

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad , \quad Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad , \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$R_{1,0}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}, \quad R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2} a_0^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad \text{et} \quad R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

Intégrales utiles :

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty dt t^n e^{-t} = n! \tag{H.3}$$

$$\int_0^\pi d\theta \sin^{2n+1} \theta = B\left(n+1, \frac{1}{2}\right) = \frac{\Gamma(n+1)\Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(n+\frac{3}{2})} = \frac{2(2n)!!}{(2n+1)!!} = 2 \frac{2 \times 4 \times \dots \times (2n)}{1 \times 3 \times \dots \times (2n+1)} \tag{H.4}$$

Annexe I

Problème : Atome d'hydrogène en champs croisés

Nouvel emprunt à l'ouvrage [6] (ou plutôt au volume d'exercices qui lui est associé).

On considère un atome d'hydrogène soumis à un champ magnétique statique dirigé selon Oz , $\vec{B} = B\vec{u}_z$, et un champ électrique statique dirigé selon Ox , $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{u}_x$. L'hamiltonien décrivant la dynamique de l'électron s'écrit :

$$H = H_0 + H_B + H_{\mathcal{E}} \quad (\text{I.1})$$

avec

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} \quad \text{et} \quad H_{\mathcal{E}} = -q\vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}} = |q|\mathcal{E}x \quad (\text{I.2})$$

où \vec{r} et \vec{p} sont les opérateurs position et impulsion de l'électron, m_e sa masse et q sa charge. On a introduit la notation $e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$. Si l'on ne prend pas en compte le spin de l'électron, **ce qui sera le cas dans les questions 1 à 3**, et qu'on considère la limite des champs faibles :

$$H_B = -\frac{q}{2m_e}\vec{L} \cdot \vec{B} = \Omega_B L_z \quad (\text{I.3})$$

où \vec{L} est l'opérateur moment orbital.

1/ On note $|n, \ell, m\rangle$ les états propres des opérateurs H_0 , \vec{L}^2 et L_z , où n est le nombre quantique principal. Rappeler le spectre des énergies de l'hamiltonien H_0 (en fonction du Rydberg $R = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$). Préciser les domaines de variation des entiers n, ℓ, m et discuter soigneusement les dégénérescences des niveaux.

2/ Effet Zeeman : $B \neq 0$ et $\mathcal{E} = 0$.— En utilisant la méthode des perturbations, calculer les valeurs propres de $H_0 + H_B$ à l'ordre le plus bas en B . Tracer soigneusement le spectre Zeeman pour les niveaux $n = 1$ à 3 (*i.e.* les énergies en fonctions de $\Omega_B \propto B$).

3/ Champs croisés : $B \neq 0$ et $\mathcal{E} \neq 0$

a/ Une règle de sélection.— Soit Π l'opérateur de parité. On rappelle que les états propres de H_0 sont états propres de la parité : $\Pi|n, \ell, m\rangle = (-1)^\ell|n, \ell, m\rangle$. D'autre part l'opérateur de position \vec{r} est un opérateur impair, *i.e.* $\Pi\vec{r}\Pi = -\vec{r}$. En déduire à quelle condition sur ℓ et ℓ' les éléments de matrice $\langle n, \ell, m|H_{\mathcal{E}}|n', \ell', m'\rangle$ sont non nuls.

b/ Éléments de matrice de l'opérateur x .— Calculer $\langle 1, 0, 0|x|1, 0, 0\rangle$ puis, en vous aidant de l'annexe, montrer que :

$$\langle 2, 0, 0|x|2, 1, m\rangle = \frac{3}{\sqrt{2}}a_0(\delta_{m,1} - \delta_{m,-1}) \quad (\text{I.4})$$

où $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ est le rayon de Bohr.

c/ **Niveau $n = 1$.**– En utilisant la méthode des perturbations au premier ordre, exprimer la correction apportée à l'énergie du fondamental par $H_B + H_E$.

d/ Quelle est la dimension de $\Omega_E = \frac{3}{\hbar\sqrt{2}} a_0 |q| \mathcal{E}$?

e/ Donner la matrice représentant H_E dans le sous espace propre $\mathcal{H}_{n=2}$ associé au niveau $n = 2$ de H_0 . On exprimera les éléments de matrice à l'aide de Ω_E . On choisit d'ordonner les vecteurs de base dans l'ordre suivant : $\{|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle\}$.

f/ Exprimer la matrice représentant H_B , puis celle représentant $H_B + H_E$, dans le sous espace $\mathcal{H}_{n=2}$, en fonction de Ω_E et Ω_B .

g/ **Niveau $n = 2$.**– En utilisant la méthode des perturbations au premier ordre, calculer les corrections apportées par les champs croisés à l'énergie du niveau $n = 2$.

h/ On applique un champ magnétique de $B = 1$ T. Quel est l'ordre de grandeur du champ électrique (en volts) ayant un effet comparable sur le spectre des énergies ?

4/ Par un calcul perturbatif d'ordre 1 en $H_B + H_E$ qui généralise celui de la question 3, W. Pauli a montré en 1925 que, sous l'effet des champs croisés, le n ème niveau se sépare en $2n - 1$ sous niveaux d'énergies $E_{n,k}^{(1)} = -\frac{R}{n^2} + k \hbar \Omega_n$ avec $k = -(n - 1), -(n - 2), \dots, n - 1$, où $\Omega_n \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{a B^2 + b n^2 \mathcal{E}^2}$. Ce résultat a été vérifié expérimentalement au début des années 80 (par exemple : cf. F. Penent, D. Delande & J. C. Gay, Physical Review A **37** (1988), p.4707).

a/ Identifier a et b en faisant coïncider le résultat de Pauli pour n quelconque avec le résultat obtenu pour $n = 2$ à la question 3.

b/ Quel est le sens physique du nombre quantique k à champ électrique nul ?

c/ Tracer les énergies en fonction de $\Omega_{n=2}$ pour les 2 premiers niveaux d'énergie. Comparer ce spectre avec celui de la question 2.

d/ **Spin.**– Si on prend en compte le spin de l'électron, comment l'hamiltonien de couplage H_B au champ magnétique est-il modifié ? En déduire l'expression des nouvelles énergies.

Annexe

- On rappelle que $m_e \simeq 10^{-30}$ kg, $q \simeq -1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $\hbar \simeq 10^{-34}$ J.s et $e^2 \simeq 1.4$ eV nm.
- On rappelle que les fonctions propres de H_0 sont de la forme : $\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | n, \ell, m \rangle = R_{n,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ où Y_ℓ^m est une harmonique sphérique. Les premières sont :

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (I.5)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad \text{et} \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (I.6)$$

- On donne l'intégrale :

$$\int_0^\infty dr r^3 R_{2,\ell=0}(r) R_{2,\ell=1}(r) = -3\sqrt{3} a_0 \quad \text{où} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (I.7)$$

Annexe J

Problème : Influence de l'extension spatiale du noyau sur les niveaux des ions hydrogénoïdes

Ce sujet est tiré de l'ouvrage [8].

En supposant que le noyau est ponctuel et infiniment lourd, l'Hamiltonien décrivant l'électron d'un ion hydrogénoïde est

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{J.1})$$

où Z est le numéro atomique. En réalité le noyau a une extension spatiale finie, de l'ordre du Fermi ($1 \text{ fm} = 10^{-5} \text{ \AA}$). Nous allons étudier la modification du spectre sous cet effet.

Un modèle simple consiste à décrire le noyau comme une sphère de rayon ρ_0 , uniformément chargée. Le potentiel électrostatique est alors donné par :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{r} & \text{pour } r \geq \rho_0 \\ \frac{Ze^2}{2\rho_0} \left[\left(\frac{r}{\rho_0} \right)^2 - 3 \right] & \text{pour } r \leq \rho_0 \end{cases} \quad (\text{J.2})$$

Afin de traiter perturbativement l'effet de taille du noyau, on introduit

$$W(r) = V(r) + \frac{Ze^2}{r} = \frac{Ze^2}{2\rho_0} \left[\left(\frac{r}{\rho_0} \right)^2 + \frac{2\rho_0}{r} - 3 \right] \quad \text{pour } r \leq \rho_0 \quad (\text{J.3})$$

et $W(r) = 0$ pour $r \geq \rho_0$. L'Hamiltonien s'écrit alors $H = H_0 + W$.

Dans ce problème, on ne prendra pas en compte le spin de l'électron.

0/ Représenter l'allure de $V(r)$ et de $W(r)$ en fonction de r .

A. Préliminaires : spectre de H_0 .

Pour $Z = 1$ les fonctions propres de H_0 sont de la forme $\phi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ et les énergies propres $E_n = -\frac{R}{n^2}$ où $R = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^4}$ est le Rydberg. $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ est le rayon de Bohr.

a/ Rappeler les valeurs numériques de R et a_0 . Donner en une phrase la signification physique de chacune de ces 2 grandeurs.

b/ *Dégénérescences du spectre de l'atome d'Hydrogène* : pour une valeur donnée de n , quelles sont les valeurs possibles de l et m ?

c/ *Spectre des ions hydrogénoïdes* : pour $Z > 1$ donner (sans calcul) la dépendance des énergies en fonction de Z .

d/ Comment les fonctions d'onde dépendent-elles de Z ? (On utilisera les formules des premières fonctions radiales données en annexe et on généralisera sans démonstration). En particulier, pour $l = 0$, comment la densité de probabilité $|\phi_{n,0,0}(\vec{0})|^2$ varie-t-elle avec Z ?

B. Correction des niveaux pour $Z = 1$

1/ Règles de sélection.

Exprimer $\langle n, l, m | W | n', l', m' \rangle$ à l'aide des fonctions d'onde. En déduire des conditions nécessaires pour que $\langle n, l, m | W | n', l', m' \rangle$ soit non nul.

2/ À l'aide de la méthode des perturbations, montrer que les corrections aux valeurs propres à l'ordre 1 sont

$$\Delta E_{n,l} = \int_0^\infty dr r^2 W(r) |R_{n,l}(r)|^2 \quad (\text{J.4})$$

Justifier par un argument de symétrie pourquoi les corrections restent indépendantes de m .

3/ Nous étudions dans cette question la dépendance en l de la correction $\Delta E_{n,l}$. À l'aide des expressions rappelées en annexe (et de la suggestion faite ci-dessous), calculer les corrections

a/ $\Delta E_{2,0}$

b/ $\Delta E_{2,1}$.

Suggestion : On profitera du fait que $\rho_0 \ll a_0$ pour développer la fonction $R_{n,l}(r)$ au voisinage de $r = 0$ dans l'éq. (J.4), c'est-à-dire qu'on utilisera que $\int_0^1 dx x^n e^{-\lambda x} = \int_0^1 dx x^n (1 - \lambda x + \dots)$ pour $\lambda \rightarrow 0$. On exprimera le résultat sous la forme $\Delta E_{n,l} \simeq C_{n,l} \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{\rho_0}{a_0}\right)^s$ où $C_{n,l}$ est une constante adimensionnée et s un exposant.

c/ Déduire des 2 questions précédentes qu'on peut négliger les corrections pour $l \neq 0$.

d/ À quelle propriété des $R_{n,l}(r)$ cela est-il lié ? Justifier que $\Delta E_{n,0} \simeq |R_{n,0}(0)|^2 \int_0^\infty dr r^2 W(r)$ (calculer explicitement l'intégrale).

e/ Exprimer $\Delta E_{n,0}$ en fonction de $\phi_{n,0,0}(\vec{0})$.

C. Dépendance en Z

ρ_0 peut être pris proportionnel à $Z^{1/3}$. On posera $\rho_0 \approx Z^{1/3} r_0$ où $r_0 \sim 1$ fm.

a/ Comment varie $\Delta E_{n,0}$ avec Z ?

b/ Comment varie $\Delta E_{n,0}/|E_{n,0}|$ avec Z ? Donner la relation exacte pour $n = 2$.

c/ Estimer l'ordre de grandeur de la correction relative pour $Z = 100$. Conclusion ?

Annexe :

On rappelle les premières fonctions radiales associées au potentiel en $1/r$:

$$R_{1,0}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad (\text{J.5})$$

$$R_{2,0}(r) = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (\text{J.6}) \quad \text{et} \quad Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{J.8})$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{(2a_0)^{3/2}} e^{-r/2a_0} \quad (\text{J.7})$$

Annexe K

Problème : Interaction coulombienne dans l'atome d'Hélium – Mécanisme d'échange

Prérequis : chapitres 11 et 13.

Nous allons montrer que le principe de Pauli et l'interaction coulombienne sont responsables d'une interaction effective ferromagnétique entre les spins des électrons de l'atome d'Hélium.

1/ Problème à un électron : ion He^+ . – Quel est le spectre des valeurs propres de l'hamiltonien $H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r}$ pour l'ion hydrogénoïde ? Comment les états stationnaires sont-ils classés (sans oublier le spin) ? Rappeler les dégénérescences des niveaux.

Problème à deux électrons : atome He . – Nous nous intéressons maintenant à l'atome d'Hélium dont l'hamiltonien (énergie des deux électrons) est

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_{i=1,2} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right)}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|}}_W \quad \text{avec } Z = 2 \quad (\text{K.1})$$

2/ On note $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = (\langle \vec{r}_1, \sigma_1 | \otimes \langle \vec{r}_2, \sigma_2 |) | \Psi \rangle$ la fonction d'onde à deux électrons. Quelle propriété de symétrie doit-elle satisfaire ?

Notations : $|\vec{r}, \sigma\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |\vec{r}\rangle \otimes |\sigma\rangle \in \mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$ est une base de l'espace de Hilbert à un électron. \vec{r} est la coordonnée spatiale et $\sigma = \pm$ la coordonnée de spin.

3/ Spectre non perturbé. – Donner le spectre des valeurs propres de \mathcal{H}_0 .

4/ Factorisation orbite-spin. – En vue du traitement de l'interaction coulombienne, il est judicieux de considérer des états factorisés de la forme : $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \Phi(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \chi(\sigma_1; \sigma_2)$ où $|\Phi\rangle$, resp. $|\chi\rangle$, est l'état orbital, resp. de spin, des deux électrons.

a) *Partie orbitale.* – Soient $|\phi_a\rangle$ et $|\phi_b\rangle$ deux états individuels *orbitaux*. À partir de ces deux états, construire un état symétrique et un état antisymétrique sous l'échange, notés respectivement $|\Phi_S\rangle$ et $|\Phi_A\rangle$.

b) *Partie spin.* – On note $|S, M\rangle$ les états propres de \vec{S}^2 et S_z , où $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ est le spin total des deux électrons. Montrer que $P_{12}|S, M\rangle = (-1)^{S+1}|S, M\rangle$, où P_{12} désigne l'opérateur d'échange (*cf.* cours).

c) *États factorisés.*– Dédurre les deux types d'états factorisés satisfaisant le postulat de symétrisation.

d) Écrire explicitement tous les états quantiques (du type “factorisés”) associés aux deux premiers niveaux d'énergie de \mathcal{H}_0 .

Nous étudions maintenant l'effet du terme d'interaction W sur le spectre des énergies (par la méthode des perturbations).

5/ **État fondamental $|1s^2\rangle$.**– Exprimer la correction (au premier ordre en W) à l'énergie du fondamental de \mathcal{H}_0 (sous la forme d'une intégrale double).

6/ **Premier niveau excité : état $|1s^1 2s^1\rangle$.**– Pour simplifier, nous oublierons l'existence des (douze) états $|1s^1 2p^1\rangle$. On note $|\Psi_{S,M}\rangle$ les quatre états quantiques $|1s^1 2s^1\rangle$ associés au premier niveau excité de \mathcal{H}_0 , formant une base du sous espace propre $\mathcal{E}(E_1)$.

a) Justifier que W est diagonale dans la base $|\Psi_{S,M}\rangle$.

b) Calculer les corrections perturbatives à E_1 au premier ordre en W . On exprimera le résultat à l'aide de l'intégrale de Coulomb

$$J_{ab} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\phi_a(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} |\phi_b(\vec{r}_2)|^2 \quad (\text{K.2})$$

et de l'intégrale d'échange

$$K_{ab} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1)^* \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} \phi_a(\vec{r}_2)^* \phi_b(\vec{r}_2) \quad (\text{K.3})$$

Analyser les dégénérescences. On admet que l'intégrale d'échange $K > 0$ (on pourra essayer de le justifier). Faire un diagramme d'énergie. Montrer que l'état triplet de spin est l'état de plus basse énergie et expliquer cela physiquement.

c) Que pensez-vous de la validité de cette approche perturbative ?

d) *Hamiltonien effectif.*– En déduire que, dans le sous-espace $\mathcal{E}(E_1)$, l'interaction coulombienne peut être décrite de manière effective par l'Hamiltonien

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = A + B \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (\text{K.4})$$

i.e. \mathcal{H} et \mathcal{H}_{eff} ont les mêmes valeurs propres et vecteurs propres dans $\mathcal{E}(E_1)$. Exprimer A et B en fonction de J et K . Discuter l'effet du signe de B sur l'état de spin de plus basse énergie.

d) *Ordres de grandeurs.*– Donner l'ordre de grandeur de l'interaction effective entre spins (i.e. $\hbar^2 B$ ou K en eV). On rappelle que $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \simeq 14,4 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$.

Comparer à l'ordre de grandeur de l'interaction dipolaire magnétique

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \frac{\mu_0 \gamma_e^2}{4\pi r_{12}^3} \left[\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 3 \left(\vec{S}_1 \cdot \vec{u}_{12} \right) \left(\vec{S}_2 \cdot \vec{u}_{12} \right) \right] \quad (\text{K.5})$$

où $r_{12} \stackrel{\text{def}}{=} \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$ et \vec{u}_{12} est le vecteur unitaire associé au vecteur $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$. On a introduit le facteur gyromagnétique $\gamma_e = \frac{q_e q_e}{2m_e}$. On rappelle que $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$.

Annexe L

Problème : Isolant de Mott et antiferromagnétisme – Mécanisme de super-échange

Prérequis : chapitres 11 et 13.

L'interaction dipolaire magnétique entre les spins électroniques est beaucoup trop faible ($\sim 10^{-5}$ eV) pour expliquer les propriétés magnétiques des métaux ou des terres rares. Celles-ci sont plutôt gouvernées par une interaction effective entre spins, conséquence de plusieurs ingrédients : le principe de Pauli, la délocalisation des électrons et la répulsion coulombienne.

L'objet du problème est de comprendre l'origine de l'interaction effective entre spins. Pour cela nous allons commencer par nous intéresser à un problème beaucoup plus simple : **deux électrons pouvant se déplacer sur deux sites identiques.**

Rq : Ce problème est analogue à l'étude des états de basse énergie de la molécule d'hydrogène H_2 (deux ions équivalents auxquels sont liés, par interaction coulombienne, deux électrons interagissant eux-mêmes).

Espace de Hilbert d'un électron.– L'état quantique électronique décrit l'état orbital (le site sur lequel il se trouve) et l'état de spin : l'espace de Hilbert a la structure $\mathcal{H}_{e^-} = \mathcal{H}_{orb} \otimes \mathcal{H}_{spin}$. Une base de \mathcal{H}_{orb} est $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ où $|i\rangle$ est un état localisé sur le site $i \in \{1, 2\}$. Une base de \mathcal{H}_{spin} est $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ où $|\pm\rangle$ sont les états propres de l'opérateur S_z .

1/ Espace de Hilbert de 2 électrons.– On note $\mathcal{H}_{2e^-} = [\mathcal{H}_{premier e^-} \otimes \mathcal{H}_{second e^-}]_{antisym}$ l'espace de Hilbert des 2 électrons.

Par commodité nous allons construire une base d'états de \mathcal{H}_{2e^-} tels que les parties orbite et spin ne soient pas intriquées : $|\Psi\rangle = |\psi\rangle_{orb} \otimes |\chi\rangle_{spin}$ où $|\psi\rangle_{orb}$ décrit l'état orbital **des 2 électrons** et $|\chi\rangle_{spin}$ leur état de spin.

a/ Partie orbitale.– Une base possible des états orbitaux à deux électrons est $\{|i\rangle_1 \otimes |j\rangle_2\}$, avec $i, j \in \{1, 2\}$ (l'état $|i\rangle_1 \otimes |j\rangle_2$ décrit l'électron 1 sur le site i et l'électron 2 sur le site j). Construire 4 états orbitaux états propres de l'opérateur d'échange P_{12} .

b/ Partie de spin.– Pour la partie spin, on peut choisir les états $|S, M\rangle_{spin}$ associés à l'opérateur de spin total (*cf.* annexe). Quelle est l'action de P_{12} sur ces états ?

c/ Quelle doit être l'action de l'opérateur d'échange P_{12} sur les états $|\Psi\rangle$ de \mathcal{H}_{2e^-} ?

d/ **Base de \mathcal{H}_{2e^-} .** – Montrer que l'état singulet de spin est associé aux trois états :

$$|\Psi_1\rangle = |1\rangle_1 \otimes |1\rangle_2 \otimes |0,0\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{L.1})$$

$$|\Psi_2\rangle = |2\rangle_1 \otimes |2\rangle_2 \otimes |0,0\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{L.2})$$

$$|\Psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle_1 \otimes |2\rangle_2 + |2\rangle_1 \otimes |1\rangle_2) \otimes |0,0\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{L.3})$$

alors que l'état triplet est associé aux trois états

$$|\Psi_T, M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle_1 \otimes |2\rangle_2 - |2\rangle_1 \otimes |1\rangle_2) \otimes |1, M\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{L.4})$$

Pour deux électrons sur deux sites, on a donc $\dim \mathcal{H}_{2e^-} = 6$.

2/ Construction du hamiltonien. – L'hamiltonien $H = H_{\text{cin}} + H_{\text{int}}$ comprend un terme H_{cin} pour l'énergie cinétique des électrons et l'interaction ion-électron, ainsi qu'un terme H_{int} décrivant l'interaction coulombienne entre les deux électrons.

a/ **Hamiltonien d'un électron.** – On note $h^{(1)}$ l'hamiltonien de l'électron 1 (énergie cinétique + énergie potentielle d'interaction entre l'électron et les ions). Les deux sites sont symétriques. Justifier brièvement que :

$$\begin{aligned} h^{(1)}|1\rangle_1 &= -t|2\rangle_1 \\ h^{(1)}|2\rangle_1 &= -t|1\rangle_1 \end{aligned} \quad \text{avec } t \in \mathbb{R}^+ \quad (\text{L.5})$$

b/ **Hamiltonien H_{cin} .** – On a $H_{\text{cin}} = h^{(1)} + h^{(2)}$. Calculer l'action de H_{cin} sur les 6 vecteurs de la base $\mathcal{B} = \{|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, |\Psi_S\rangle, |\Psi_T, 1\rangle, |\Psi_T, 0\rangle, |\Psi_T, -1\rangle\}$ introduite à la question 1.d. Déduire la matrice représentant H_{cin} dans la base \mathcal{B} .

c/ **Hamiltonien H_{int} .** – Nous faisons l'approximation que H_{int} est diagonal dans la base \mathcal{B} . Si les deux électrons sont sur le même site, l'interaction coulombienne vaut $U > 0$, sinon 0. Déduire la matrice représentant H_{int} dans cette base.

d/ Justifier physiquement que les états triplet $|\Psi_T, M\rangle$ ne jouent aucun rôle (*i.e.* $H|\Psi_T, M\rangle = 0$). Quel est le principe à l'origine de ce phénomène ?

3/ Spectre de $H_{\text{cin}} + H_{\text{int}}$. – On a vu à la question précédente que l'on peut restreindre l'espace de Hilbert aux trois états $\{|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, |\Psi_S\rangle\}$ et que, dans cette base, l'hamiltonien prend la forme

$$H = H_{\text{cin}} + H_{\text{int}} = \begin{pmatrix} U & 0 & -\sqrt{2}t \\ 0 & U & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{L.6})$$

b/ **Calcul perturbatif.** – On considère par la suite la limite $E_C \gg \Delta$. Interpréter physiquement cette condition. Nous allons calculer les valeurs propres de l'énergie en utilisant la méthode des perturbations. Donner les valeurs propres et les vecteurs propres de H à l'ordre 0 en Δ . Calculer la correction à l'énergie du fondamental à l'aide de la méthode des perturbations, au deuxième ordre en Δ .

c/ Donner l'expression de l'état fondamental, noté $|\Psi_0\rangle$, à l'ordre 1 en Δ .

4/ Interaction effective. – On a montré à la question précédente que les deux électrons en interaction possèdent un état singulet de spin, d'énergie $E_S < 0$, qu'on exprimera en fonction

de t et U , alors que l'énergie de l'état triplet est nulle $E_T = 0$ (les deux états décrivant les électrons sur un même site sont à plus haute énergie et interviennent très peu dans la physique de basse énergie). Montrer que le hamiltonien suivant, décrivant une interaction effective entre spins électroniques, présente le même spectre de basse énergie :

$$H_{\text{eff}} = C + A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (\text{L.7})$$

où $A > 0$. Montrer que, pour faire coïncider les spectres de l'Hamiltonien effectif avec l'hamiltonien H , les constantes doivent être

$$A = + \frac{4t^2}{\hbar^2 U} \quad (\text{L.8})$$

et $C = -\frac{1}{4}\hbar^2 A$.

Épilogue.— Un modèle populaire de métal consiste en un ensemble de sites équivalents disposés aux nœuds d'un réseau, chaque site étant associé à une orbitale localisée. L'interaction entre électrons est décrite de la même manière que dans le problème (ce modèle s'appelle le *modèle de Hubbard*). Lorsque le nombre d'électrons correspond au nombre de sites et que l'interaction entre électrons est forte, les électrons restent bloqués sur les sites dans la limite de basse énergie. Le métal est dans une phase *d'isolant de Mott*. Nous avons montré dans le problème que l'interaction entre électrons et le principe de Pauli génèrent une interaction effective entre spins électroniques (localisés), qui tend à anti-aligner les spins des électrons : un tel métal se met donc dans une phase *antiferromagnétique*. Ce mécanisme, proposé dans les années 50 par P. Anderson (lauréat du prix Nobel en 1977 avec N. Mott), est appelé *super-échange*.

Annexe

- On rappelle que $m_e \simeq 10^{-30}$ kg, $q \simeq -1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $\hbar \simeq 10^{-34}$ J.s et $e^2 \simeq 1.4$ eV nm.
- *Addition de deux spins 1/2*

Soient deux spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 . On note $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$ les états propres de S_{1z} et S_{2z} (avec $S_{1z}|\pm, \sigma'\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm, \sigma'\rangle$ et $S_{2z}|\sigma, \pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\sigma, \pm\rangle$). Soit $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ le moment cinétique total. On note $|S, M\rangle$ les états propres de \vec{S}^2 et S_z (avec $\vec{S}^2|S, M\rangle = \hbar^2 S(S+1)|S, M\rangle$ et $S_z|S, M\rangle = \hbar M|S, M\rangle$). On rappelle que

$$S = 1 : \quad \begin{cases} |1, 1\rangle & = |++\rangle \\ |1, 0\rangle & = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |1, -1\rangle & = |--\rangle \end{cases} \quad (\text{L.9})$$

$$S = 0 : \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \quad (\text{L.10})$$

- *Correction perturbative à un niveau non dégénéré* : Soit $\{E_n^0, |\varphi_n\rangle\}$ le spectre non perturbé. La perturbation est W . On rappelle : $E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + O(W^3)$.

Annexe M

Solutions des exercices et problèmes

Chapitre 2

Exercice 2.1

a) La solution est $y(x) = y(0) \exp - \int_0^x dx' V(x')$. Si $V(x)$ est discontinue mais bornée sur $[a, b]$, alors $\int_0^x dx' V(x')$ et donc $y(x)$ sont continues sur l'intervalle. De même si $V(x) \in \mathcal{C}^n([a, b])$, alors $y(x) \in \mathcal{C}^{n+1}([a, b])$.

b&c) Nous considérons l'équation différentielle $\varphi''(x) = \tilde{V}(x)\varphi(x)$, où $\tilde{V}(x) \stackrel{\text{def}}{=} V(x) - E$. Nous pouvons réécrire l'équation différentielle du second ordre comme un couple d'équations différentielles du premier ordre : $\varphi'(x) = \chi(x)$ & $\chi'(x) = \tilde{V}(x)\varphi(x)$. D'après la première question, si $V(x) \in \mathcal{C}^n([a, b])$, alors $\chi(x) \in \mathcal{C}^{n+1}([a, b])$ et $\varphi(x) \in \mathcal{C}^{n+2}([a, b])$. Conclusion : si le potentiel est borné (mais pas forcément continu), alors $\varphi(x)$ et $\varphi'(x)$ sont continues partout.

Rq. : si $V(x_0) = \infty$, $\varphi'(x)$ est discontinue en x_0 mais $\varphi(x)$ est continue.

Exercice 2.2.— La densité de courant de probabilité associée à une fonction d'onde $\psi(x)$ est $J_\psi = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \frac{d\psi}{dx}]$.

Nous appliquons cette formule pour $x < 0$: $J_\psi = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [(e^{-ikx} + r^* e^{ikx})ik(e^{ikx} - r e^{-ikx})] = \frac{\hbar k}{m} \text{Re} [1 - |r|^2 - r e^{-2ikx} + r^* e^{2ikx}] = \frac{\hbar k}{m} (1 - |r|^2)$. Chaque terme est du type $v_k \times |\text{amplitude}|^2$, où $v_k \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar k}{m}$ est la vitesse. Nous identifions donc la somme de deux contributions : un courant incident $J_i = v_k$ et un courant réfléchi $J_r = -v_k |r|^2$ (avec $J_\psi = J_i + J_r$).

Dans l'intervalle $0 < x < a$ le courant prend la forme : $J_\psi = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [(A^* e^{qx} + B^* e^{-qx})q(A e^{qx} - B e^{-qx})] = \frac{\hbar q}{m} \text{Im} [|A|^2 e^{2qx} - |B|^2 e^{-2qx} + B^* A - A^* B] = \frac{\hbar q}{m} 2 \text{Im}[B^* A]$.

Pour $x > 0$ on obtient sans difficulté le courant $J_\psi = \frac{\hbar k}{m} |t|^2$, qu'on identifie comme un courant transmis. Les coefficients sont tels que les trois expressions doivent être égales, ce qui implique en particulier $1 - |r|^2 = |t|^2$.

Exercice 2.15.— Considérons $\delta(x^2 - x_0^2)$. Écrivons $f(x) = x^2 - x_0^2$. Cette fonction s'annule pour $x = \pm x_0$ et $f'(x) = 2x$, donc $\delta(x^2 - x_0^2) = \frac{1}{2|x|} [\delta(x - x_0) + \delta(x + x_0)]$. Dans la limite $x_0 \rightarrow 0$ on obtient $\delta(x^2) = \frac{1}{|x|} \delta(x)$.

Nous appliquons la formule précédant l'exercice pour $f(x) = \frac{1}{\pi} \sin \pi x$. Les zéros sont $x_n = n\pi$ avec $n \in \mathbb{Z}$; $f'(x_n) = (-1)^n$, d'où la formule.

Exercice 2.19.— On introduit la "dérivée covariante" $\vec{D} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\nabla} - i\frac{q}{\hbar} \vec{A}$. En suivant la démonstration du cours nous obtenons la densité de courant $\vec{J}_\psi = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \vec{D}\psi] = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\vec{D}\psi) - (\vec{D}\psi)^* \psi] = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \vec{\nabla}\psi] - \frac{q}{m} \vec{A} |\psi|^2$.

Transformation de jauge.— $\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) e^{-ix(\vec{r}, t)}$ donc $\partial_t \psi(\vec{r}, t) = e^{+ix(\vec{r}, t)} [\partial_t \tilde{\psi}(\vec{r}, t) + i\partial_t \chi(\vec{r}, t) \tilde{\psi}(\vec{r}, t)]$ et $\vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) = e^{+ix(\vec{r}, t)} [\vec{\nabla} \tilde{\psi}(\vec{r}, t) + i\vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t) \tilde{\psi}(\vec{r}, t)]$. En injectant ces deux expressions dans l'équation de Schrödinger, nous constatons que $\tilde{\psi}(\vec{r}, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger pour des potentiels modifiés : $\tilde{\phi} = \phi + \frac{\hbar}{q} \partial_t \chi$ et $\tilde{A} = \vec{A} - \frac{\hbar}{q} \vec{\nabla} \chi$, ce qui s'interprète comme une *transformation de jauge* des

potentiels électromagnétiques. On vérifie aisément que la transformation laisse les champs électrique et magnétique invariants.

Exercice 2.20.—

a) Soit $\psi(x)$ de $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$. Nous introduisons la transformée $\tilde{\psi}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \psi(-x)$, qui est donc solution de $-\frac{\hbar^2}{2m}(-1)^2\tilde{\psi}''(x) + V(-x)\tilde{\psi}(x) = E\tilde{\psi}(x)$. Lorsque le potentiel est pair, $V(-x) = V(x)$, les deux solutions $\tilde{\psi}(x)$ et $\psi(x)$ sont donc solutions de la même équation différentielle, puisque $-\frac{\hbar^2}{2m}\tilde{\psi}''(x) + V(x)\tilde{\psi}(x) = E\tilde{\psi}(x)$. Toute combinaison linéaire est donc également solution de l'équation différentielle, et en particulier les combinaisons $\psi(x) \pm \tilde{\psi}(x) = \psi(x) \pm \psi(-x)$. Autrement dit, lorsque le potentiel est pair, il est possible de construire des solutions de l'équation différentielles paires/impaires à une énergie E (l'argument ne démontre pas leur existence, reste à discuter si ces solutions sont normalisables). Nous étudions les états liés ($E < 0$) du problème. Rappelons la contrainte entre les paramètres du problème $q^2 = k_0^2 - k^2$.

b) Solutions paires.— La solution paire, normalisable, est $\psi(x) = A \cos(kx)$ pour $x \in [-a/2, +a/2]$ et $\psi(x) = Be^{-q|x|}$ pour $|x| \in [+a/2, +\infty[$ (pour permettre la normalisation, nous avons éliminé les exponentielles croissant à l'infini $e^{+q|x|}$). Le potentiel est borné, donc ψ et ψ' sont continues partout (cf. exercice 2.1). Il nous reste à imposer ces conditions en $\pm a/2$. Puisque la solution est paire, les conditions de raccordement prennent la même forme en $a/2$ et $-a/2$. D'autre part la continuité de ψ et ψ' implique la continuité de $\psi/\psi' = [\ln|\psi|]'$. Cette unique condition est plus simple à manipuler car elle élimine les constantes de normalisation. Nous obtenons l'équation de quantification pour les solutions paires

$$k \tan(ka/2) = q = \sqrt{k_0^2 - k^2} \quad (\text{M.1})$$

Cette équation peut être résolue graphiquement (on cherche les intersections de $k \tan(ka/2)$ avec une ellipse, comme représenté sur la figure M.1) : on trouve un nombre fini de solutions $\{k_1, \dots, k_{N_p}\}$ auxquelles correspondent des énergies quantifiées $E_n = -V_0 + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$. Remarquons que quelle que soit la profondeur du puits (i.e. la valeur du paramètre sans dimension $k_0 a$) il existe *au moins* une solution.

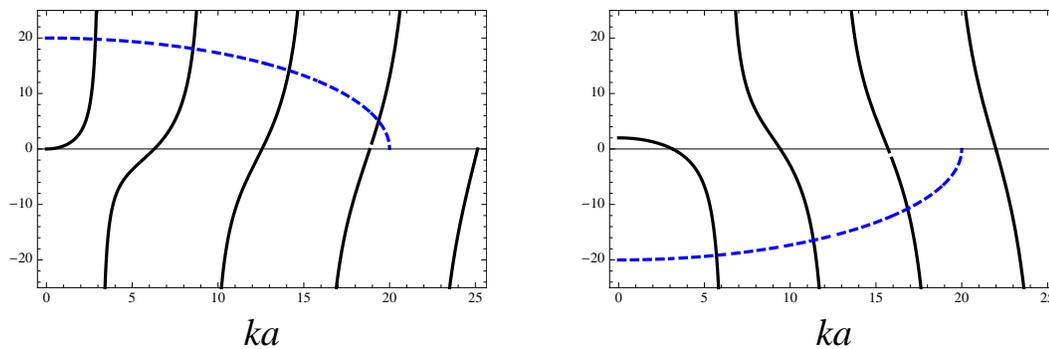


FIGURE M.1 — Résolution graphique des équations de quantification pour le puits symétrique (à gauche, énergies des solutions paires ; à droite : solutions impaires). Pour la valeur de $k_0 a = 20$ on trouve donc quatre solutions paires et trois solutions impaires.

c) Solutions impaires.— $\psi(x) = A \sin(kx)$ pour $x \in [-a/2, +a/2]$ et $\psi(x) = B \text{sign}(x)e^{-q|x|}$ pour $|x| \in [+a/2, +\infty[$. Le raccordement des deux expressions en $a/2$ nous donne l'équation de quantification pour les solutions impaires

$$k \cot(ka/2) = -q = -\sqrt{k_0^2 - k^2} \quad (\text{M.2})$$

Cette fois il n'existe de solution (impair) que si $k_0 a \geq \pi$ (figure M.1).

d) Dans la limite du puits profond $k_0 a \rightarrow \infty$, l'ellipse intersecte tan et cot au niveau des asymptotes, i.e. pour $k_n \simeq n\frac{\pi}{a}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ (les solutions paires/impaires correspondent aux n impairs/pairs). Nous avons retrouvé les énergies quantifiées du puits infini (boîte de taille a), comme on pouvait s'y attendre.

e) Dans la limite inverse du puits peu profond, $k_0 a \rightarrow 0$, nous avons noté que seule existe une solution

paire. Notons que l'extension de la fonction d'onde est beaucoup plus grande que la taille du puits dans ce cas, $q_1 a \ll 1$. Conclusion : aussi peu profond soit le puits, il piège toujours au moins un état lié. Cette propriété est propre à la situation unidimensionnelle et se généralise pour tout potentiel de courte portée, globalement attractif, i.e. t.q. $\int dx V(x) < 0$.

Chapitre 3

Exercice 3.19.— Soit λ_n une valeur propre et $\psi^{(n)}$ son vecteur propre, i.e. $H\psi^{(n)} = \lambda_n\psi^{(n)}$ (notons que je repère le vecteur avec un exposant pour éviter la confusion avec les indices repérant les composantes). En conjuguant cette dernière équation nous obtenons $\psi^{(n)\dagger}H = \lambda_n^*\psi^{(n)\dagger}$ (où nous avons utilisé $H = H^\dagger$). Nous pouvons multiplier la première équation par le vecteur ligne, par la gauche et la seconde par le vecteur colonne par la droite : $\psi^{(n)\dagger}H\psi^{(n)} = \lambda_n\|\psi^{(n)}\|^2 = \lambda_n^*\|\psi^{(n)}\|^2$ (la norme dans \mathbb{C}^N est $\|\psi^{(n)}\|^2 = \psi^{(n)\dagger}\psi^{(n)}$). D'où $\lambda_n = \lambda_n^*$. QED.

Soit λ_n et λ_m deux valeurs propres distinctes et $\psi^{(n)}$ et $\psi^{(m)}$ deux vecteurs propres leur étant associés : $H\psi^{(n)} = \lambda_n\psi^{(n)}$ et $\psi^{(m)\dagger}H = \lambda_m\psi^{(m)\dagger}$. Multiplions la première équation par $\psi^{(m)\dagger}$ par la gauche et la seconde par $\psi^{(n)}$ par la droite. La différence nous donne $(\lambda_n - \lambda_m)\psi^{(m)\dagger}\psi^{(n)} = 0$. Deux vecteurs propres associés à deux valeurs propres distinctes sont orthogonaux. Reste à discuter le cas d'une valeur propre dégénérée (une racine multiple du polynôme caractéristique ; associée à plusieurs vecteurs propres) : on a toujours le choix de choisir une base orthogonale de ce sous espace.

On peut donc toujours choisir une base de vecteurs propres orthonormés $\psi^{(m)\dagger}\psi^{(n)} = \delta_{nm}$. La matrice regroupant tous ces vecteurs colonnes $\mathcal{U} = (\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(N)})$ est bien unitaire (on vérifie sans peine que $\mathcal{U}^\dagger\mathcal{U} = 1$ découle directement de l'orthonormalisation des vecteurs propres). Elle réalise le changement de base diagonalisant la matrice H .

Chapitre 4

Chapitre 5

Chapitre 6

Chapitre 7

Chapitre 8

Chapitre 9

Chapitre 10

Exercice 10.5.

a) La fonction de Green a été définie comme $\mathcal{G}(x, x'; z) = \langle x | \frac{1}{z-H} | x' \rangle$, donc $(z + \frac{d^2}{dx^2} - V(x))\mathcal{G}(x, x'; z) = \langle x | x' \rangle = \delta(x - x')$. En intégrant l'équation sur x de part et d'autre de x' nous obtenons (pour un potentiel fini)

$$\frac{d\mathcal{G}(x, x')}{dx} \Big|_{x=x'_+} - \frac{d\mathcal{G}(x, x')}{dx} \Big|_{x=x'_-} = +1.$$

b) $W' = f_+f_-'' - f_+''f_- = f_+(V(x) - z)f_- - (V(x) - z)f_+f_- = 0$.

c) La fonction de Green décroît à l'infini (comme les fonctions d'onde). Donc on peut donc écrire $G(x, x') = Af_+(x)$ pour $x > x'$ et $G(x, x') = Bf_-(x)$ pour $x < x'$. En imposant la continuité $[G(x, x')]_{x'_-}^{x'_+}$ et la condition de raccordement obtenue plus haut, $[\frac{dG(x, x')}{dx}]_{x'_-}^{x'_+} = 1$, nous obtenons $A = B = -1/W$. QED.

Exercice 10.11.

a) La solution doit satisfaire $u_{k,m}(r_0) = 0$ donc $u_{k,m}(r) = N_m(kr_0)J_m(kr) - J_m(kr_0)N_m(kr)$.

b) Le comportement asymptotique de cette solution est (annexe A)

$u_{k,m}(r \rightarrow \infty) \sim \frac{1}{\sqrt{r}} [N_m(kr_0) \cos(kr - |m|\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}) - J_m(kr_0) \sin(kr - |m|\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4})]$. En posant $\cos \eta_m = N_m(kr_0)/D$ et $\sin \eta_m = J_m(kr_0)/D$ avec $D = \sqrt{J_m(kr_0)^2 + N_m(kr_0)^2}$, la solution se réécrit $u_{k,m}(r \rightarrow$

$\infty) \sim \frac{1}{\sqrt{r}} \cos(kr - |m|\frac{\pi}{2} - \eta_m - \frac{\pi}{4})$. Ce qui montre bien que $\tan \eta_m(E) = \frac{J_m(kr_0)}{N_m(kr_0)}$.

c) En utilisant les formules de l'annexe A, nous obtenons $\eta_{m \neq 0}(E \rightarrow 0) \simeq -\frac{\pi|m|}{(|m|!)^2} (kr_0/2)^{2|m|}$ et $\eta_0(E \rightarrow 0) \simeq \frac{\pi}{2} \ln^{-1}(kr_0/2)$.

Problème : interaction ponctuelle en $d \geq 2$ (p.180).— L'action du Dirac modifié est définie par $\tilde{\delta}(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} r$.

1. Une fonction régulière peut être développée à l'origine comme $\psi_{\text{reg}}(\vec{r}) = \psi_{\text{reg}}(\vec{0}) + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \psi_{\text{reg}}(\vec{0}) + \dots$ donc $\tilde{\delta}(\vec{r}) \psi_{\text{reg}}(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) (\psi_{\text{reg}}(\vec{r}) + r \frac{\partial \psi_{\text{reg}}}{\partial r}) = \psi_{\text{reg}}(\vec{0}) \delta(\vec{r})$.

2. $\psi(\vec{r}) = \psi_{\text{reg}}(\vec{r}) + \frac{A}{r}$. On a $\tilde{\delta}(\vec{r}) \frac{A}{r} = \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{A}{r}) = 0$. La distribution $\tilde{\delta}$ élimine la partie singulière.

3. On peut écrire l'état stationnaire sous la forme : $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\text{reg}}(\vec{r}) + \frac{f}{r}$ où $\psi_{\text{reg}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{f}{r} (e^{ikr} - 1)$. On vérifie sans peine que $-\Delta \psi_{\text{reg}} = k^2 \psi$. En utilisant que $-\Delta \frac{1}{r} = 4\pi \delta(\vec{r})$ on a finalement $-\Delta \psi = k^2 \psi + 4\pi f \delta(\vec{r})$. D'autre part $\tilde{\delta}(\vec{r}) \psi = \psi_{\text{reg}}(\vec{0}) \delta(\vec{r}) = (1 + ikf) \delta(\vec{r})$. En injectant ces deux dernières relations dans l'équation de Schrödinger, nous obtenons

$$f = -\frac{\lambda}{4\pi + ik\lambda} \quad (\text{M.3})$$

La limite de basse énergie nous donne la longueur de diffusion $f_{k \rightarrow 0} = -\frac{\lambda}{4\pi} = -a_s$ (la longueur de diffusion est en effet plus grande que la portée du potentiel (ici nulle) !)

4. Pour savoir si un état lié existe, nous faisons $k \rightarrow -ik$ ($E = k^2 \rightarrow E = -k^2$) dans l'amplitude de diffusion $f = -\frac{\lambda}{4\pi + k\lambda}$. Celle-ci possède un pôle si $\lambda < 0$, ce qui indique l'existence d'un état lié d'énergie $E = -(4\pi/\lambda)^2$.

On peut vérifier que la procédure de renormalisation conduit au même résultat : $f = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{1/\lambda - G_0^+(0,0)} \rightarrow -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{1/\lambda_R + ik/(4\pi)}$.

Chapitre 11

Chapitre 12

Chapitre 13

Chapitre 14

Exercice 14.1.— Le champ électrique “vu” par l'électron d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental est $|q_e| \mathcal{E}_{\text{atome}} = \frac{e^2}{a_0^2}$, *i.e.* $\mathcal{E}_{\text{atome}} \sim 5 \cdot 10^{11}$ volts/m.

Rappelons que la puissance par unité de surface d'une onde électromagnétique est donnée par le vecteur de Poynting $\vec{\Pi} = \frac{1}{\mu_0} \vec{\mathcal{E}} \times \vec{B}$ dont le module est $\Pi = \mathcal{E}^2/c\mu_0 = \epsilon_0 \mathcal{E}^2 c$ (dimension $\frac{E}{L^3} \frac{L}{T} = MT^{-3}$, ok). Pour un laser de 1 Watt, avec un faisceau de section de 1 mm^2 , nous obtenons : $\Pi = 10^6 \text{ Watt/m}^2$ ce qui conduit à $\mathcal{E}_{\text{laser}} \sim 2 \cdot 10^4$ volts/m. Finalement $\mathcal{E}_{\text{laser}}/\mathcal{E}_{\text{atome}} \sim 10^{-7}$, c'est petit.

Exercice 14.11.— Le taux de désexcitation d'état 2p est $\Gamma_{2p} \simeq 3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

On rappelle que la n ème orbite de Bohr est caractérisée par un rayon $r_n = n^2 a_0$, une vitesse $v_n = \frac{\alpha c}{n}$ et une période $T_n = n^3 \frac{2\pi \hbar^3}{m_e e^4}$. Dans le niveau $n = 2$ la période de rotation est de $T_2 \simeq 10^{-15}$ s. Autrement dit, dans une image semi-classique, s'il se trouve dans l'état 2p l'électron a le temps d'effectuer 3 millions de révolutions avant de retomber dans l'état fondamental.

Exercice 14.12.— On reprend le développement de l'exponentielle : $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots$. L'approximation dipolaire électrique a consisté à ne retenir que le premier terme (le 1). Si l'approximation conduit à un élément de matrice nul, $\langle e | \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_{\vec{k}, \sigma} | g \rangle = 0$, nous pouvons garder le terme suivant, ce qui fera apparaître $\langle e | (\vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_{\vec{k}, \sigma})(\vec{k} \cdot \vec{r}) | g \rangle$ qui conduit à de nouvelles règles de sélection. Cette approximation porte le nom d'approximation “quadrupolaire électrique”. On peut montrer qu'elle conduit aux règles de sélection $\Delta \ell = 0, \pm 2$ autorisant la transition $2s \rightarrow 1s$. Afin d'estimer l'ordre de grandeur de Γ_{2s} , nous

remarquons que $\langle 2s | (\vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_{\vec{k},\sigma}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) | 1s \rangle \sim (ka_0) \langle 2p | (\vec{p} \cdot \vec{\varepsilon}_{\vec{k},\sigma}) | 1s \rangle$ où k est le vecteur d'onde correspondant à la transition $(n = 2) \rightarrow (n = 1)$ (i.e. $\hbar kc = \frac{3}{4} \frac{m_e c^4}{2\hbar^2}$). Il est facile de vérifier que $ka_0 \sim \alpha$ et donc $\Gamma_{2s} \sim \alpha^2 \Gamma_{2p} \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$, soit une durée de vie de l'ordre de la milliseconde.

Bibliographie

- [1] M. Abramowitz and I. A. Stegun (editors), *Handbook of Mathematical functions*, Dover, New York (1964).
- [2] É. Akkermans and G. Montambaux, *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, EDP Sciences, CNRS éditions (2004).
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College (1976).
- [4] C. Aslangul, *Mécanique quantique. Tome 1 : Fondements et premières applications*, de Boeck, Bruxelles (2007).
- [5] C. Aslangul, *Mécanique quantique. Tome 2 : Développements et applications à basse énergie*, de Boeck, Bruxelles (2008).
- [6] J.-L. Basdevant and J. Dalibard, *Mécanique quantique*, Les éditions de l'École polytechnique, Palaiseau (2004).
- [7] P. Benoist-Gueutal and M. Courbage, *Mathématiques pour la physique*, Eyrolles (1992), tomes 1, 2 & 3.
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris (1973), tomes 1 et 2.
- [9] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, *Photons et atomes : Introduction à l'électrodynamique quantique*, Interéditions/Éditions du CNRS (1987).
- [10] A. Comtet, J. Desbois and C. Texier, Functionals of the Brownian motion, localization and metric graphs, *J. Phys. A : Math. Gen.* **38**, R341–R383 (2005).
- [11] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge University Press (1995).
- [12] L. de Broglie, *La physique nouvelle et les quanta*, Flammarion, Paris (1937).
- [13] B. Delamotte, *Un soupçon de théorie des groupes : groupe des rotations et groupe de Poincaré*, disponible à l'adresse <http://cel.ccsd.cnrs.fr/> (1996).
- [14] B. Diu, C. Guthman, D. Lederer and B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann, Paris (1989).
- [15] E. N. Economou, *Green's functions in quantum physics*, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [16] R. P. Feynman, *Le Cours de physique de Feynman : Mécanique quantique*, InterÉditions, Paris (1979), réédité par Dunod.
- [17] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw-Hill (1965).

- [18] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of integrals, series and products*, Academic Press, fifth edition (1994).
- [19] K. Huang, *Statistical mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1963).
- [20] A. Ishimaru, *Wave propagation and scattering in random media*, Academic Press, New York (1978).
- [21] C. Itzykson and J.-B. Zuber, *Quantum field theory*, McGraw-Hill, New York (1980).
- [22] R. Jackiw, δ -function potentials in two- and three-dimensional quantum mechanics, in *M. A. B. Bég memorial volume*, edited by A. Ali and P. Hoodbhoy, p. 1, World Scientific, Singapore (1991).
- [23] G. Junker, *Supersymmetric methods in quantum and statistical physics*, Springer (1996).
- [24] C. Kittel, *Physique de l'état solide : Cours et problèmes*, Dunod (2005).
- [25] H. Krivine, *Exercices de mathématiques pour physiciens*, Cassini, Paris (2003).
- [26] L. D. Landau and E. Lifchitz, *Électrodynamique quantique*, Mir (1966), tome 4.
- [27] L. D. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique*, Mir (1966), tome 1.
- [28] L. D. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, Mir (1966), tome 3.
- [29] L. D. Landau and E. Lifchitz, *Physique statistique*, Mir (1966), tome 5.
- [30] A. Laverne, *Rayonnement quantique*, disponible à l'adresse <http://cel.ccsd.cnrs.fr/> (1994).
- [31] J.-M. Lévy-Leblond and F. Balibar, *Quantique – Rudiments*, CNRS-InterÉditions, Paris (1984).
- [32] S.-K. Ma, *Statistical mechanics*, World Scientific, Singapore (1985).
- [33] A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod (1995), tomes 1 et 2.
- [34] A. Mouchet, *Apprendre les ondes, cours et exercices corrigés pour la préparation au CAPES de physique et chimie*, Dunod (2000).
- [35] A. Mouchet, *L'étrange subtilité quantique, quintessence de poussières*, Dunod (2010).
- [36] A. Nikiforov and V. Ouvarov, *Fonctions spéciales de la physique mathématique*, Mir, Moscou (1983).
- [37] M. Olshanii and L. Pricoupenko, Rigorous Approach to the Problem of Ultraviolet Divergencies in Dilute Bose Gases, *Phys. Rev. Lett.* **88**(1), 010402 (2001).
- [38] L. Ryder, *Quantum Field Theory*, Cambridge University Press (1985).
- [39] L. Schwartz, *Méthodes mathématiques pour les sciences physiques*, Hermann (1965).
- [40] C. Texier, Scattering theory on graphs (2) : the Friedel sum rule, *J. Phys. A : Math. Gen.* **35**, 3389–3407 (2002).
- [41] W.-K. Tung, *Group theory un physics*, World Scientific (1985).
- [42] D. Ullmo, Many-body physics and quantum chaos, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 026001 (2008).

- [43] L. Valentin, *Le monde subatomique*, Hermann (1986).
- [44] L. Valentin, *Noyaux et particules*, Hermann (1989).
- [45] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press (1978).
- [46] J. M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press (1972).

Index

A	C
Action d'une trajectoire.....27	Canonique (relation de commutation)..... 58
Addition des moments cinétiques 149	Champ électromagnétique (quantification) 243
Aharonov-Bohm (effet).... 14–16, 49, 127, 254	Champ magnétique..... 133
Alcalins 212	Chaos quantique..... 275
Amplitude de diffusion.....168	Classification de Mendeleïev 208
Annihilation (opérateur d') 103	Clebsch-Gordan (coefficients de)..... 149
Appareil de mesure du spin 137	Coefficients de Clebsch-Gordan 149
Approximation dipolaire électrique..... 236	Cohérents (états)..... 111
Approximation semiclassique 229	Collisions (théorie des)..... 155
Atome d'hydrogène 201, 214	Commutateur..... 55
Atome d'hydrogène (structure fine de l') . 221, 224	Composition des moments cinétiques..... 149
Atome d'hydrogène (structure hyperfine de l') 225, 281	Condensation de Bose-Einstein 12, 16, 189
Atome de Bohr 11	Conjugaison de charge 86
Atome de Rutherford 5	Conjugaison hermitique..... 55
Atome-lumière (interaction) 235	Conservation (loi de)..... 86
Atomes 4, 207	Constante d'Euler-Mascheroni 258
Atomes alcalins..... 212	Constante de Planck..... 9
	Constante de structure fine 202
	Constantes fondamentales 262
	Continuité de la fonction d'onde (conditions de)..... 32
B	Convolution (produit de) 41
Barrière coulombienne 194	Corps noir (rayonnement du) 8
Barrière de potentiel..... 33	Corrélations 187
Base continue..... 52	Correction de masse 221
Base discrète 52	Coulombien (potentiel)..... 203
Bell (inégalités de)..... 13	Couplage spin-orbite..... 222, 223
Bessel (fonctions de)..... 261	Courant de probabilité (densité de) 30
BKW (méthode)..... 229	Courant permanent..... 49
Blocage de Pauli..... 189	CPT (théorème) 86
Bloch (théorème de)..... 12, 90, 93	Création (opérateur de)..... 103
Boîte (particule libre dans une)..... 24	Cristal (masse effective)..... 91
Bohr (atome de)..... 11	Cristal (relation de dispersion d'un)..... 91
Bohr (microscope de)..... 47	Cristal unidimensionnel..... 90, 93, 99
Bohr (rayon de) 202	
Bohr-Sommerfeld (règle de quantification de) 11, 231	D
Bose-Einstein (condensation de) ... 12, 16, 189	Dégénérescences 205
Boson 184, 189	Dégénérescences accidentelles 108
Bra 54	Dégénérescences résultants d'une symétrie 108
Bragg (diffusion de) 156	Désintégration α 240
Breit-Wigner 178	Déterminant de Slater 187

- Darwin (terme de) 222
 Davissou & Germer 12, 21, 172
 de Broglie (relation de) 21
 Densité d'états 239, 273
 Densité d'états semiclassique 232
 Densité de courant de probabilité 30
 Densité de probabilité 18, 30
 Déphasage 157
 Deux niveaux (système à) 70
 Diffusion (états stationnaires de) 25, 195
 Diffusion (matrice de) 75, 140, 160
 Diffusion de Bragg 156
 Dipolaire électrique (approximation) 236
 Dirac (équation de) 12, 142
 Dirac (distribution de) 42, 257
 Dirac (formalisme de) 51
 Distribution de Dirac δ 42, 257
 Distributions 42
 Dualité onde-corpuscule 21, 47
 Durée de vie d'un niveau d'énergie 242
 Dyson (équation de) 163
- E**
- Echange (mécanisme d') 293
 Echange (opérateur d') 184
 ECOC 66
 Effet Aharonov-Bohm 14–16, 49, 127, 254
 Effet Hall quantique 15, 250
 Effet photoélectrique 7
 Effet tunnel 33
 Effet Zeeman 127, 129
 Ehrenfest (théorème d') 73
 électromagnétisme 2
 Électron (découverte de l') 5
 Emission spontanée 242
 Emission stimulée 238
 EPR (paradoxe) 13, 15
 Equation d'onde 29
 Equation de Dirac 12
 Equation de Dirac 2d 142
 Équation de Dyson 163
 Equation de Schrödinger 20, 30, 69
 Equation de Schrödinger stationnaire 30
 Équations de Maxwell 3
 Equations du mouvement de Heisenberg 74
 Espace de Hilbert 53
 Etat stationnaire 31, 69
 Etats cohérents 111
 Etats stationnaires de diffusion 25, 195
 Evolution temporelle (opérateur d') 70
- Evolution temporelle (potentiel d') 69
 Expérience de Stern et Gerlach 135
- F**
- Facteur de Landé 129, 132, 133, 148, 278
 Facteur de Landé atomique 130, 278
 Facteur de Landé de l'électron .. 132, 133, 262
 Facteur de Landé du neutron 133, 262
 Facteur de Landé du proton 133, 262
 Facteur gyromagnétique 132
 Facteurs d'occupation 188
 Fermeture (relation de) 52, 55
 Fermi (règle d'or de) 239
 Fermion 184, 189
 Fluctuations de l'impulsion 36
 Fluctuations de la position 36
 Fonction β 257
 Fonction d'onde 18, 22, 29, 35, 51
 Fonction de Green 170
 éq. de Schrödinger 1D 174
 impureté δ 174
 problème libre 1D 174
 Fonction Γ 257
 Fonctions de Bessel 261
 Formalisme de Dirac 51
 Formule de Glauber 89
 Formule de Poisson 273
 Formule de Rodrigues 258
 Formule de trace 273
 Fourier (série de) 40
 Fourier (transformation de) 40
- G**
- Générateur du groupe des rotations .. 113, 114
 Générateur infinitésimal 88
 Galilée (groupe de) 30, 59, 89, 94, 132
 Galilée (groupe de) 4
 Gamow (modèle de) 12, 241
 Glauber (formule de) 89
 Green (fonction de) 170
 Groupe de Galilée 4, 30, 59, 89, 94, 132
 Groupe de symétrie 83
 Groupe des rotations 89, 113, 115
 Groupe des translations spatiales 88, 115
 Groupe des translations temporelles 89
 Groupes continus de transformations 88
 Gyromagnétique (facteur) 132
- H**
- Hall (effet) 15, 250
 Hamiltonien de Pauli 132

- Harmoniques sphériques 123, 124
 Heisenberg (équations du mouvement de) .. 74
 Heisenberg (inégalité de) .. 36, 38, 59, 62, 232, 238
 Heisenberg (point de vue de)..... 74
 Hermite (polynômes d') 105
 Hermite (polynômes d') 259
 Hermitique (conjugaison) 55
 Hilbert (espace de) 53
 Hydrogénoïdes (ions) 207
 Hydrogène (atome d') 201, 214
- I**
- Impair (opérateur) 86
 Impulsion (fluctuations de l') 36
 Impulsion (opérateur d') 52, 57
 Impulsion (valeur moyenne de l') 36
 Inégalité de Heisenberg 36, 59, 62
 Inégalité de Heisenberg temporelle 38, 232, 238
 Indiscernabilité (principe d') 183
 Indiscernables (particules) 183
 Inégalités de Bell 13
 Interaction atome-lumière 235
 Interaction faible 14
 Interaction forte 240
 Interféromètre de Mach-Zender 138
 Interprétation probabiliste 19
 Invariante (observable) 85
 Ions hydrogénoïdes 207
 Isolant de Mott 297
 Isotopes 6, 209
- K**
- Ket 54
 Krein-Friedel (règle de somme de) 267
 Krein-Friedel (relation de) 162, 167
- L**
- Laguerre (polynômes d') 259
 Laguerre (polynômes de) 260
 Lamb (déplacement de) 13, 221, 227, 241
 Lame séparatrice 75
 Landé (facteur de) 129, 132, 133, 148, 278
 Landau (niveaux de) 246
 Landau (problème de) 246
 Largeur intrinsèque d'un niveau d'énergie . 242
 Larmor (précession de) 134
 Legendre (polynômes d') 259
 Levi-Civita (tenseur de) 114
 Levinson (théorème de) 159
 Liaison chimique 210
- Lie (algèbre de) 116
 Loi de conservation 86
- M**
- Mécanisme d'échange 293
 Mécanisme de super-échange 297
 Mésoscopique 275
 Méthode variationnelle 228
 Méthode WKB (ou BKW) 229
 Mach-Zender (interféromètre de) 138
 Matrice de diffusion (matrice S) .. 75, 140, 160
 Matrice de transfert 177
 Matrice T 164
 Matrices de Pauli 131
 Maxwell (équations de) 3
 Mécanique newtonnienne 2
 Mendeleïev (classification de) 208
 Mesure (postulats de) 65
 Mesure du spin 137
 Microscope électronique 13
 Microscope à effet tunnel 16, 34
 Microscope de Bohr 47
 Modèle de Gamow de désintégration α 12, 241
 Modèle en couches 240
 Moment cinétique 113, 114, 118, 122
 Moment cinétique de spin 127
 Moment cinétique orbital 123, 133
 Moments cinétiques (addition des) 149
- N**
- Newtonnienne (mécanique) 2
 Niveaux de Landau 246
 Non séparabilité 13
 Normalisation 19
 Normalisation des ondes planes 35
 Noyau 240
 Noyau (taille du) 194, 240
- O**
- Observable 52
 Observable (valeur moyenne d'une) 66
 Onde (équation d') 29
 Onde-corpuscule (dualité) 21, 47
 Ondes planes 35
 Ondes planes (normalisation des) 35
 Opérateur d'échange 184
 Opérateur d'évolution temporelle 70
 Opérateur d'annihilation 103
 Opérateur d'impulsion 52, 57
 Opérateur de création 103
 Opérateur de position 52, 57

- Opérateur linéaire 52
 Opérateurs de rotation 121
 Opérateurs scalaires 125
 Opérateurs tensoriels 126
 Opérateurs vectoriels 125
 Orthonormalisées (bases) 52
 Oscillateur harmonique 101
 Oscillateur harmonique (spectre des énergies)
 104
 Oscillations de Rabi 148
- P**
- Pair (opérateur) 86
 Paquet d'onde (réduction du) 65
 Paradoxe EPR 13, 15
 Parité 14, 46, 85
 Parité (violation de la) 86
 Particule libre 70, 77
 Particule libre dans une boîte 24
 Particules élémentaires 185
 Particules identiques 183
 Particules indiscernables 183
 Pauli (blocage de) 189
 Pauli (hamiltonien de) 132
 Pauli (matrices de) 131
 Pauli (principe de) 11, 187, 189
 Peigne de Dirac 273
 Perturbations (méthodes des) 218
 Perturbations dépendant du temps ... 235–237
 Perturbations stationnaires 217
 Photoélectrique (effet) 7
 Photon (polarisation) 68
 Physique statistique 3
 Planck (constante de) 9
 Planck-Einstein (relation de) 21
 Poisson (formule de) 273
 Polarisation du photon 68
 Polynômes d'Hermite 105
 Polynômes d'Hermite 259
 Polynômes de Laguerre 259, 260
 Polynômes de Legendre 259
 Position (fluctuations de la) 36
 Position (opérateur de) 52, 57
 Position (valeur moyenne de la) 36
 Postulat d'évolution temporelle 69
 Postulat de symétrisation 19, 184
 Postulats de la mécanique quantique 18, 19, 51
 Postulats de mesure 65
 Potentiel coulombien 203
 Potentiel nucléaire 240
 Potentiels constants par morceaux 32
 Précession de Larmor 134
 Principe d'indiscernabilité 183
 Principe de correspondance 11, 29, 53
 Principe de Pauli 11, 187, 189
 Principe de superposition 22
 Probabilité de réflexion 33
 Probabilité de transmission 33
 Probabilité (densité de) 18, 30
 Probabilité tunnel 33
 Problème de Landau 246
 Produit de convolution 41
 Produit scalaire 19, 51, 53
 Produit tensoriel 59
 Projecteur 55
 Projection (théorème de) 126, 277
 Propagateur (libre) 269
 Puits de potentiel 46, 87
- Q**
- Quantification 24
 Quantification du champ électromagnétique 243
 Quantum d'action 9
 Quantum de conductance 246, 264
 Quantum de résistance 246, 264
- R**
- Réduction du paquet d'onde 65
 Réflexion 85
 Réflexion (probabilité de) 33
 Résonance magnétique nucléaire 13, 147
 Règle d'or de Fermi 239
 Règle de quantification de Bohr-Sommerfeld 11,
 231
 Règle de somme de Krein-Friedel 267
 Règle du triangle 150
 Règles de sélection 126, 243
 Rabi (oscillations de) 148
 Raccordement de la fonction d'onde (conditions
 de) 32
 Radioactivité 6
 Radioactivité α 12, 240, 241
 Radioactivité β 13
 Rayon de Bohr 202
 Rayonnement du corps noir 8
 Règle de somme de Krein-Friedel 162, 167
 Relation de Broglie 21
 Relation de commutation canonique 58
 Relation de fermeture 52, 55
 Relation de Krein-Friedel 162, 167
 Relation de Planck-Einstein 21

- Renversement du temps.....86
 Représentation spectrale d'un opérateur...57
 Résonance.....35, 160, 178, 231, 267
 Rodrigues (formule de) 258
 Rotation (opérateurs de).....121
 Rotation des spineurs.....131
 Rotations (groupe des).....89, 113, 115
 Rutherford (atome de).....5
 Rydberg.....203
 Rydberg (états de).....212
- S**
- Sélection (règles de).....126, 243
 Séparable (problème).....107
 Scalaire (produit) 19, 51, 53
 Schrödinger (équation de) 20, 30, 69
 Schrödinger (point de vue de).....74
 Section efficace 195
 Semiclassique (approximation).....229
 Slater (déterminant de) 187
 Spectrale (représentation).....57
 Spectre Zeeman 128, 129, 277, 281
 Spectroscopiques (notations).....207
 Spin 11, 127, 132
 Spin 1/2.....130
 Spin de l'électron.....11, 130, 132
 Spin-orbite (couplage) 222, 223
 Stationnaire (état) 31, 69
 Stern et Gerlach (expérience de) 135
 STM (Scanning Tunneling Microscopy).16, 34
 Structure fine (constante de).....202
 Structure fine de l'atome d'hydrogène 221, 224
 Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène225,
 281
 Super-échange 297
 Superposition (principe de) 22
 Symétrie (groupe de) 83
 Symétries.....83
 Symétries et dégénérescences.....87
 Symétrique (état).....85
 Symétrisation (Postulat de).....19, 184
 Symétrisation de l'état stationnaire de diffusion
 à deux particules.....195
 Système à deux niveaux 70
- T**
- T (matrice).....164
 Transformation des opérateurs (observables) 85
 Taux de transition 238
 Tenseur de Levi-Civita.....114
 Tensoriel (produit).....59
- Théorème d'Ehrenfest 73
 Théorème de Bloch.....12, 90, 93
 Théorème de projection.....126, 277
 Théorème de Wigner.....85
 Théorème de Wigner-Eckart 126
 Théorème de Levinson.....159
 Théorème optique 167
 Théorie des collisions 155
 Théories à variables cachées 13
 Transfert (matrice de).....177
 Transformation 83
 Transformation de Fourier 40
 Transformation de Fourier de la fonction d'onde
 36
 Transformations de Galilée... 4, 30, 59, 89, 94
 Transition (taux de) 238
 Translations spatiales (groupe des).... 88, 115
 Translations temporelles (groupe des)..... 89
 Transmission (probabilité de) 33
 Transmission tunnel WKB.....232
 Transparence 35
 Triangle (règle du).....150
 Tunnel (effet) 33
 Tunnel (probabilité) 33
- V**
- Valeur moyenne d'une observable 66
 Valeur moyenne de l'impulsion.....36
 Valeur moyenne de la position 36
 Valeur principale (distribution) 44
 Variables cachées (théorie à).....13
 Variationnelle (méthode) 228
 Violation de la parité 14
- W**
- Wigner (théorème de).....85
 Wigner-Eckart (théorème de).....126
 WKB (méthode).....229
 WKB (transmission tunnel).....232
- Y**
- Young (expérience des franges d') 22, 63
- Z**
- Zeeman (effet).....127, 129
 Zeeman (spectre).....128, 129, 277, 281