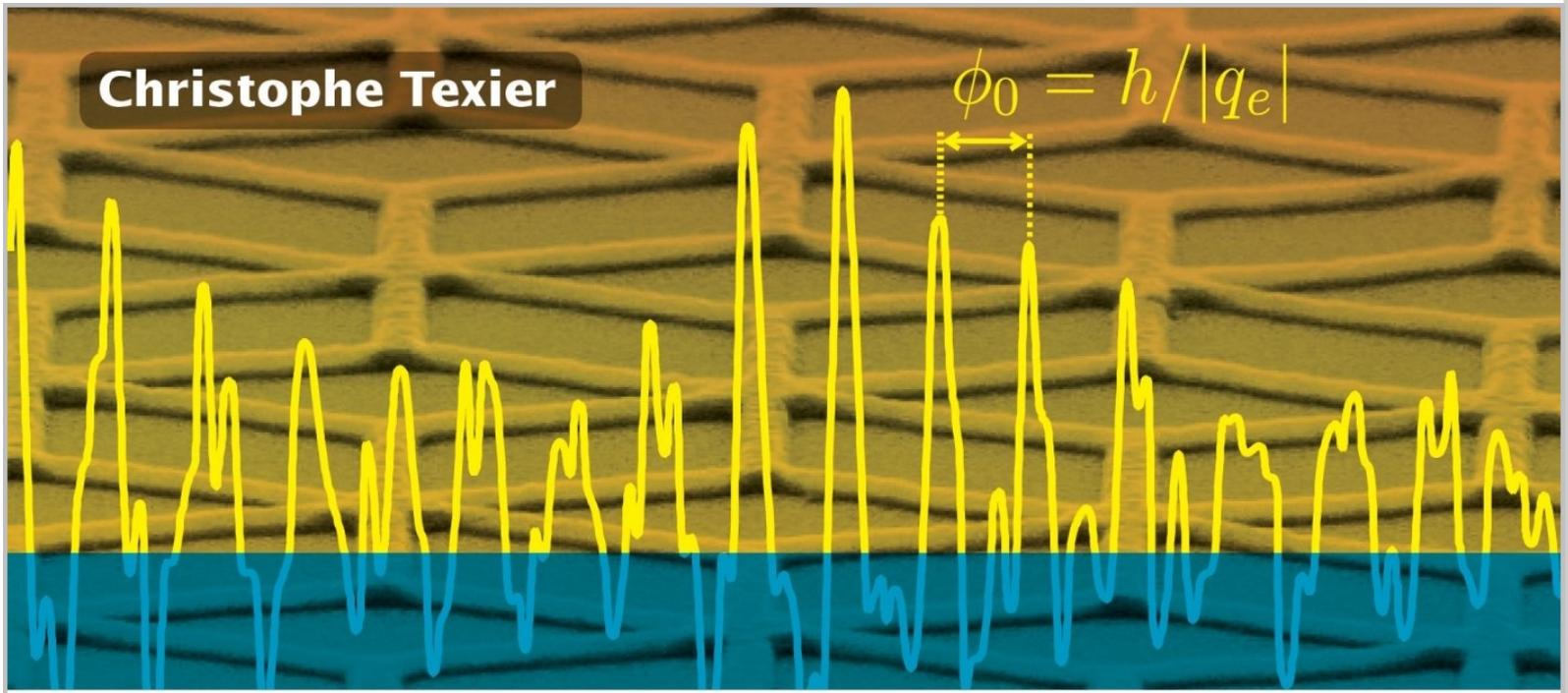


Christophe Texier

$$\phi_0 = h/|q_e|$$


Mécanique quantique

Cours et exercices corrigés

2^e édition

Licence 3
Master
CAPES
Agrégation

DUNOD

Couverture © Image par microscopie électronique d'un réseau de fils d'argent déposé sur un substrat isolant (le pas du réseau est $0.64 \mu\text{m}$). À très basse température, la mesure de la résistance électrique en fonction du champ magnétique (courbe superposée à l'image) donne un accès direct au rapport de la constante de Planck et de la charge de l'électron (le quantum de flux magnétique $\phi_0 = h/q_e$). Ces petites oscillations de la résistance électrique sont appelées « oscillations Aharonov-Bohm » et sont la manifestation d'un phénomène d'interférences quantiques (cf. chapitre 16). La courbe est caractéristique de l'échantillon et parfaitement reproductible. La température était $T = 0.4$ Kelvin, le champ magnétique varie entre 1.1 et 1.3 Tesla et l'amplitude des oscillations est $\delta R \sim 2 \text{ m}\Omega$ pour une résistance $R \approx 100 \Omega$. (cf. figure 16.1).

L'échantillon et les mesures ont été réalisés pendant la thèse de Félicien Schopfer, dans l'équipe de Christopher Bäuerle et Laurent Saminadayar (Institut Néel, Grenoble). Données publiées dans : F. Schopfer, F. Mallet, D. Mailly, C. Texier, G. Montambaux, C. Bäuerle & L. Saminadayar, *Dimensional crossover in quantum networks : from mesoscopic to macroscopic physics*, Phys. Rev. Lett. **98**, 026807 (2007).

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>		<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	---	--

© Dunod, 2011, 2015

5 rue Laromiguière, 75005 Paris

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-072206-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	VI
Mode d'emploi	IX
Notations	X
Chapitre 1. Introduction	1
1.1 Qu'est-ce que la mécanique quantique?	1
1.2 Brèves considérations historiques	2
1.3 La structure des théories physiques	11
1.4 Aperçu des postulats de la mécanique quantique	13
1.5 Premières conséquences importantes	16
Annexe 1.A : La physique quantique en quelques dates	23
Annexe 1.B : Rappels de mécanique analytique	32
Chapitre 2. Équation d'onde de Schrödinger	37
2.1 Équation d'onde – Premières applications	37
2.2 Fonction d'onde dans l'espace des impulsions	48
2.3 Inégalités de Heisenberg	50
Annexe 2.A : Transformation de Fourier	53
Annexe 2.B : Distributions	56
Exercices	61
Chapitre 3. Formalisme de Dirac – Postulats (1)	63
3.1 Introduction	63
3.2 Prélude : espace des fonctions d'onde	63
3.3 Formalisme de Dirac	67
Annexe 3.A : Quelques rappels d'algèbre linéaire	78
Exercices	80
Chapitre 4. La mesure – Postulats (2)	81
4.1 Motivations	81
4.2 Les postulats de mesure	82
4.3 Valeur moyenne d'une observable	85
4.4 Ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC)	86
Exercices	87
Chapitre 5. Évolution temporelle – Postulats (3)	89
5.1 Résolution de l'équation de Schrödinger	89
5.2 Théorème d'Ehrenfest	94
5.3 Point de vue de Heisenberg	95
Annexe 5.A : Matrice de diffusion (matrice S) d'une lame séparatrice	97
Exercices	99

Mécanique quantique

Chapitre 6. Symétries et lois de conservation	103
6.1 Symétries	103
6.2 Transformations en mécanique quantique	105
6.3 Groupes continus – Générateur infinitésimal	110
6.4 Potentiel périodique et théorème de Bloch	113
Exercices	116
Problème 6.1. Groupe de Galilée	118
Chapitre 7. Oscillateur harmonique	121
7.1 L'oscillateur harmonique classique	121
7.2 Le spectre de l'oscillateur harmonique	122
Exercices	129
Problème 7.1. États cohérents	130
Chapitre 8. Moment cinétique – Spin	133
8.1 Moment cinétique	133
8.2 Le spin	150
Annexe 8.A : Rotation de 2π du spin d'un neutron	165
Exercices	168
Chapitre 9. Addition des moments cinétiques	169
9.1 Inégalité triangulaire : valeurs de j permises	170
9.2 Construction des vecteurs $ j_1; j_2; j; m\rangle$	172
9.3 Composition de deux spins $1/2$	173
Exercices	175
Chapitre 10. Introduction à la théorie des collisions	177
10.1 Ce que le chapitre discute... et ce dont il ne parle pas	177
10.2 Collisions en une dimension	180
10.3 Formulation générale – Équation de Lippmann-Schwinger	189
10.4 Diffusion dans la situation bidimensionnelle	191
10.5 Diffusion dans la situation tridimensionnelle	198
Annexe 10.A : Fonctions de Green	201
Exercices	204
Problèmes 10.1. Résistance électrique d'un fil quantique unidimensionnel	206
10.2. Temps de Wigner et capacité quantique	208
10.3. Interaction ponctuelle en dimension $d \geq 2$	210
Chapitre 11. Particules identiques et permutations – Postulats (4)	215
11.1 Postulat de symétrisation	216
11.2 Corrélations induites par le postulat de symétrisation	220
Annexe 11.A : Collision entre deux particules identiques	227
Exercices	228
Problèmes 11.1. Corrélations quantiques de la lumière	228
11.2. Collisions entre noyaux de carbone	231

Chapitre 12. Atome d'hydrogène	235
12.1 Atome d'hydrogène	235
12.2 Atomes et classification de Mendeleïev	243
Exercice	248
Chapitre 13. Méthodes d'approximation	249
13.1 Méthode des perturbations – cas stationnaire	249
13.2 La méthode variationnelle	254
13.3 La méthode JWKB et l'approximation semiclassique	255
Exercices	260
Problèmes 13.1. Théorème de projection et facteurs de Landé atomiques	261
13.2. Mécanisme d'échange – Interaction coulombienne dans l'atome d'hélium	263
13.3. Mécanisme de super-échange – Isolant de Mott et antiferromagnétisme	265
Chapitre 14. Structures fine et hyperfine du spectre de l'hydrogène	269
14.1 Structure fine	270
14.2 Corrections radiatives	274
14.3 Structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$	275
Chapitre 15. Problèmes dépendants du temps	277
15.1 Méthode des perturbations	277
15.2 Interaction atome-rayonnement	283
Exercices	289
Problème 15.1. Résonance magnétique dans un jet moléculaire	290
Chapitre 16. Particule chargée dans un champ magnétique	293
16.1 Introduction	293
16.2 Champ magnétique homogène	293
16.3 Vortex magnétique	298
Exercices	301
Problème 16.1. Conductivité Hall d'un gaz d'électrons 2D	303
Annexe A. Formulaire	305
A.1 Compléments mathématiques	305
A.2 Constantes fondamentales	311
Annexe B. Solutions des exercices et problèmes	313
Bibliographie	365
Index	367

AVANT-PROPOS

À Marie-Flore

Cet ouvrage propose un cours d'introduction à la mécanique quantique. Le cœur du texte a été écrit pour servir de support à un cours dispensé aux étudiants d'écoles d'ingénieurs (École Centrale, Supélec et SupOptique), inscrits au magistère de physique fondamentale de l'Université Paris-Sud, et qui avaient le courage d'étudier des sujets de physique fondamentale plusieurs soirs par semaine. Le cours, dont la structure a été pour l'essentiel imposée afin de respecter le programme suivi par les étudiants du magistère, a été rédigé en ayant le souci de produire un texte compact mais suffisamment complet pour pouvoir être utilisé de manière autonome (quelques notions mathématiques essentielles sont rappelées dans plusieurs annexes). De nombreuses références sont données afin de fournir des pistes pour un lecteur désireux d'approfondir les sujets présentés : vers des ouvrages de référence comme les livres d'A. Messiah [37], de L. Landau et E. Lifchitz [30] ou de C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë [8]. Des références plus récentes sont les excellents ouvrages de M. Le Bellac [33], J.-L. Basdevant et J. Dalibard [5] ou encore le monumental livre de C. Aslangul [3, 4] ; d'autres références spécialisées sont occasionnellement mentionnées.

Le cours s'ouvre sur un chapitre introductif rappelant quelques motivations historiques ayant conduit à la révolution quantique du début du XX^e siècle. L'exposé se poursuit avec une présentation de l'équation d'onde de Schrödinger, approche assez traditionnelle ayant l'avantage de jeter des ponts avec les acquis de physique classique des ondes. Les premiers postulats sont ensuite présentés : formalisme de Dirac, postulats de mesure et d'évolution temporelle. Le cadre ainsi dressé, un chapitre court discute succinctement le rôle des symétries et permet d'introduire des notions qui seront très utiles pour la suite de l'exposé. Nous étudions ensuite l'oscillateur harmonique et le moment cinétique. Le postulat de symétrisation est présenté. La théorie quantique (non relativiste) de l'atome d'hydrogène est exposée, puis nous discutons des méthodes d'approximation, mises en pratique pour l'étude des corrections relativistes dans l'atome d'hydrogène, et finalement les problèmes dépendant du temps (interaction atome-lumière). Ces sujets correspondent au programme du magistère d'Orsay. S'il est courant de tirer de la physique atomique les illustrations d'un premier cours de physique quantique, j'ai également choisi plusieurs applications inspirées par la matière condensée (résistance quantique, capacité quantique,

effet Hall, effet Aharonov-Bohm, courant permanent, antiferromagnétisme). Un très court chapitre consacré à l'étude de la dynamique d'une particule soumise à un champ magnétique (dans les deux situations extrêmes d'un champ uniforme ou concentré en un point) s'inscrit dans cette logique et clôt l'ouvrage. J'ai également jugé opportun d'insérer un chapitre (le 10) sur la théorie des collisions : si cette dernière a des applications évidentes et bien connues pour la physique des gaz ou la physique des particules, elle fournit aussi des outils puissants et assez intuitifs pour l'étude des phénomènes mésoscopiques¹. J'ai opté pour une présentation commençant par considérer le cas des basses dimensions (1 et 2) ; le cas tridimensionnel usuellement discuté dans les ouvrages n'est que brièvement abordé. Outre que cette approche présente des simplifications d'un point de vue didactique, une telle présentation systématique n'est à ma connaissance pas disponible dans les ouvrages, alors que la question de la mécanique quantique en basse dimension est tout à fait pertinente pour de nombreux développements modernes en physique atomique avec les progrès spectaculaires dans le domaine des atomes froids, ou pour la matière condensée. Ce chapitre est d'un niveau plus avancé que le reste du livre, cependant il présente le cadre dans lequel s'inscrit le concept de matrice S qui sera utilisé de manière intuitive dans plusieurs exercices/problèmes dans le corps de l'ouvrage.

J'ai bénéficié des conseils, remarques et encouragements de nombreuses personnes que je remercie chaleureusement : Hélène Bouchiat, Alain Comtet, Marie-Thérèse Commault, Richard Deblock, Julien Gabelli, Sophie Guéron, Thierry Jolicœur, Mathieu Langer, Alexandre Malamant, Gilles Montambaux, Nicolas Pavloff, Paolo Pedri, Hugues Pothier, Guillaume Roux, Emmanuel Trizac et Denis Ullmo. Je remercie Alain Cordier pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'ayant proposé d'assurer ce cours, Alain Abergel pour ses conseils initiaux, Sandra Bouneau pour les vigoureuses discussions autour de la rédaction de l'exercice 2.18.

Je suis reconnaissant à Christophe Bäuerle et Laurent Saminadayar pour m'avoir fourni la superbe image de microscopie électronique reproduite sur la couverture : elle montre un réseau de fils d'argent de dimensions microscopiques déposé sur un substrat, dont ils ont étudié les propriétés de transport électronique il y a quelques années (cf. légende page ii et figure 16.1).

J'adresse de profonds remerciements à Amaury Mouchet, pour ses nombreuses suggestions et conseils, et Jean-Noël Fuchs avec qui j'ai eu l'immense plaisir de travailler dans l'équipe de mécanique quantique d'Orsay, ainsi que pour ses innombrables et toujours si pertinentes observations qui ont profondément marqué le texte ; plusieurs exercices du livre ont été rédigés avec lui.

1. La physique mésoscopique s'intéresse aux phénomènes quantiques (interférences quantiques et/ou effets de la quantification) en matière condensée.

Mécanique quantique

Mon éducation de mécanicien quantique doit beaucoup aux enseignants dont les cours lumineux m'ont permis d'entrer dans l'univers quantique : Françoise Balibar, Alain Laverne, Cécile Malegrange et Bernard Roulet.

Je remercie Caroline qui a stimulé le processus d'édition, et sans laquelle mon manuscrit dormirait peut-être encore dans mon bureau. Je suis reconnaissant à Dominique Decobecq pour tous ses conseils éditoriaux et à Marie Leclerc pour son efficacité.

Je dédie ce travail à Marie-Flore, Michel, Barbara et Andrea.

Orsay, le 22 avril 2011

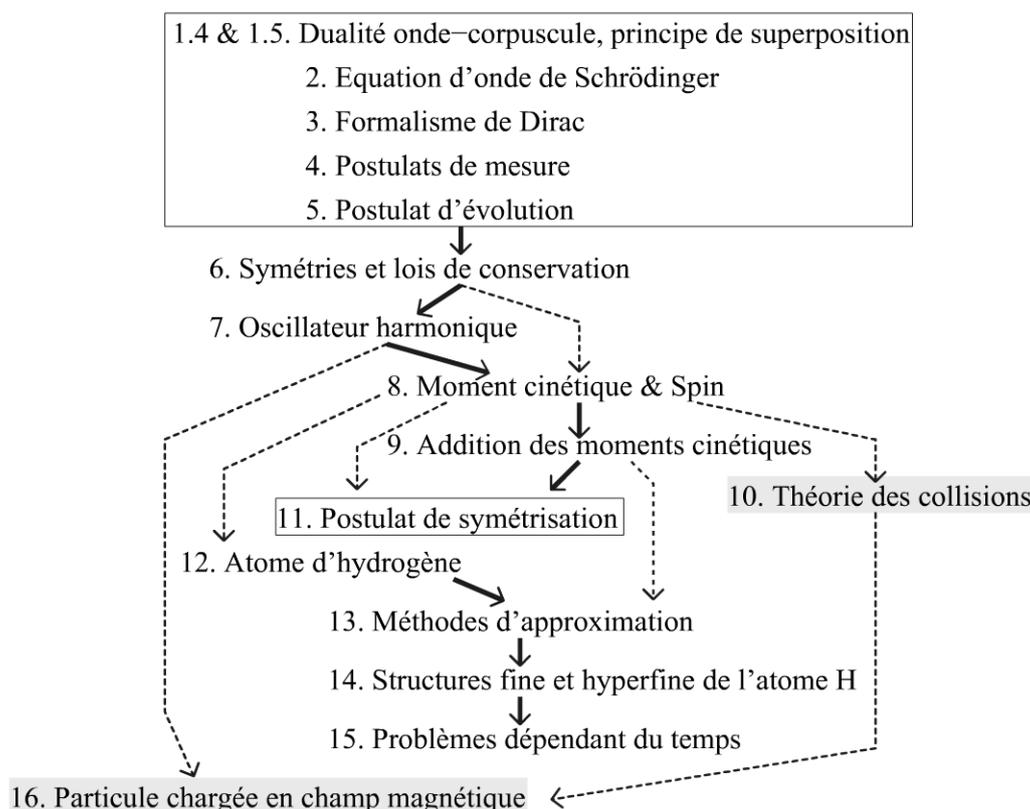
Cette seconde édition, impulsée par Lætitia Herin et mise en œuvre par Coline Laquêche, que je remercie chaleureusement, m'a donné l'occasion de corriger les coquilles de la première édition. J'en ai profité pour clarifier, restructurer ou même compléter certaines parties (chapitres 1 et 2, annexe 11.A). Un certain nombre d'exercices (5.2, 5.8, 5.9, 11.3, 12.4, 13.2, 15.3, 15.4, 16.4) et problèmes (7.1, 11.2, 15.1) ont été complétés ou simplement ajoutés.

Paris, 28 août 2014

MODE D'EMPLOI

• Structure de l'ouvrage

Le schéma suivant montre la structure de l'ouvrage. Les flèches indiquent les relations logiques entre les chapitres. Les flèches épaisses définissent un cheminement « naturel » (le programme du cours de mécanique quantique du magistère d'Orsay).



Les deux branches qui ne s'inscrivent pas dans le chemin principal correspondent à deux chapitres ajoutés à la version initiale des notes de cours. Le chapitre 10, qui pourra être sauté sans nuire à la compréhension globale, est d'un niveau plus ardu.

• Structure des chapitres

Chaque chapitre est organisé selon le schéma suivant :

1. Le cours, au sein duquel sont insérés de petits exercices d'illustration ;
2. À la fin du chapitre, sont énoncées les idées importantes qui ont été introduites ;
3. Annexes ;
4. Exercices, dont le degré de difficulté est précisé : F, MF, D ou TD ;
5. Problèmes.

1.1 QU'EST-CE QUE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE ?

Ses fondateurs considéraient la mécanique quantique comme le cadre théorique permettant de décrire le comportement de la matière et de la lumière aux échelles atomiques et subatomiques. Plus tard, avec la découverte de phénomènes quantiques macroscopiques, cette définition est néanmoins apparue trop restrictive. Cependant la définition du domaine quantique est déjà une question très délicate, aussi nous en resterons à ce premier point de vue, qui permet de toucher du doigt assez aisément la nécessité d'un abandon des concepts de la physique dite classique (nous entendons par là, la mécanique newtonienne et l'électromagnétisme) lorsque l'on s'intéresse aux échelles atomiques et subatomiques. Les notions qui constituent 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 billard, 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, rétrospectivement, que la description du comportement des atomes requière d'autres concepts que ceux utilisés pour analyser la dynamique des corps macroscopiques.

Commençons par quelques considérations historiques afin de dresser un rapide tableau de l'état de la physique à la fin du XIX^e siècle, à la veille de plusieurs grands bouleversements. 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. Aujourd'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 (figure 2.2). C'était loin d'être le cas à la fin du XIX^e 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, prix Nobel 1926), de la description du mouvement brownien proposée par 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.

1.2 BRÈVES CONSIDÉRATIONS HISTORIQUES

Faisons un état des lieux en cette fin de XIX^e siècle. Il va de soi qu'une présentation de quelques pages ne peut être que très schématique. Nous évoquons ici les grandes théories cadres que sont : *la mécanique newtonienne, l'électromagnétisme et la thermodynamique/physique statistique.*

1.2.1 La mécanique newtonienne

On peut faire remonter les premiers balbutiements de la mécanique newtonienne au début du XVII^e siècle avec la formulation du principe d'inertie par Galileo Galilei (1564-1642). Les principes de la mécanique, dont la formulation fut rendue possible par l'invention du calcul différentiel attribuée à Gottfried Wilhelm Leibniz (1646-1716) et Isaac Newton (1642-1727), furent établis par ce dernier (I. Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, 1687).

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 : 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 gravitation : 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 $\vec{r} = r \vec{u}_r$, où $G \simeq 6.67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$ est la constante universelle de gravitation (il semble exister une controverse entre Newton et Robert Hooke (1635-1703) quant à la paternité de la loi en $1/r^2$).

La théorie newtonienne a connu des succès éclatants, principalement pour la description du mouvement des corps célestes, culminant avec la découverte de Neptune par Urbain Le Verrier (1811-1877) grâce à l'analyse des aberrations de la trajectoire d'Uranus. Communiquée le 31 août 1846 devant l'Académie des sciences de Paris, sa prédiction de l'existence d'une nouvelle planète fut confirmée le 23 septembre par une observation de Johann Galle.

2. Nous 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.

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^e siècle. On peut citer les noms de Charles Augustin Coulomb (1736-1806), d'Alessandro Volta (1745-1827) et de Denis Poisson (1781-1840).

Les phénomènes magnétiques étaient décrits depuis longtemps (les aimants furent découverts par les Grecs dès l'Antiquité), mais ce n'est qu'en 1820 que la relation entre les phénomènes magnétiques et électriques fut démontrée par une expérience réalisée par Hans Christian Ørsted (1777-1851) montrant que l'aiguille d'une boussole est influencée par le courant électrique traversant un fil disposé à proximité. Les contributions importantes furent apportées par André Marie Ampère (1775-1836), Jean-Baptiste Biot (1774-1862) et Michael Faraday (1791-1867). La construction du bel édifice fut parachevée par James Clerk Maxwell (1831-1879) qui donna une vision unifiée de l'ensemble des phénomènes à travers 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 apparemment des considérations purement esthétiques (on dirait aujourd'hui « de symétrie ») qui le conduisirent à ajouter un dernier terme dans la dernière des quatre équations. Ces quatre équations aux dérivées partielles décrivent la dynamique des champs électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$: un premier couple d'équations fixe des contraintes sur les champs $\text{div}\vec{B} = 0$ et $\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{B}$ (les deux champs dérivent des potentiels scalaire et vecteur) ; un second couple d'équations $\text{div}\vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0}\rho$ et $\text{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{j} + \epsilon_0\mu_0\frac{\partial}{\partial t}\vec{E}$ couple les champs à des sources les générant, densité de charge ρ et densité de courant \vec{j} . C'est à Oliver Heaviside (1850-1925) qu'on doit cette forme élégante des équations de Maxwell, que ce dernier avaient présentées sous la forme de vingt équations.

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 montra que la lumière est une forme de rayonnement électromagnétique.

1.2.3 La physique statistique

La dernière des théories cadres est la physique statistique, à laquelle on peut attacher les noms de Rudolf J.E. Clausius (1822-1888) et J. C. Maxwell, pour le développement de la théorie cinétique des gaz, J. W. Gibbs (1839-1903) et Ludwig Boltzmann (1844-1906). La physique statistique s'attache à l'étude des systèmes à très grand

nombre de degrés de liberté (par exemple les gaz, les solides, etc.) et permet de déduire leurs propriétés aux échelles *macroscopiques* à partir de lois gouvernant les constituants élémentaires aux échelles *microscopiques* (par exemple l'échelle atomique pour les gaz). Basée sur un langage probabiliste, la masse d'information décrivant les détails de l'échelle microscopique est éliminée au profit d'un petit nombre de grandeurs : entropie statistique, température, pression, etc. 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* contrôlant les phénomènes *collectifs*³. 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 centrale du *passage de l'élémentaire au collectif*.

1.2.4 Les impasses de la théorie classique

Si on résume la situation en cette fin de XIX^e siècle, 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 la théorie électromagnétique, qui est clairement de nature *ondulatoire* puisqu'elle décrit la dynamique des champs électrique et magnétique, ébranlements d'un milieu – le mystérieux éther ? – alors mal défini. Comme Hertz l'a démontré expérimentalement, cette théorie 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 (figure 1.1). En dépit des succès remarquables de ces deux théories, le bel édifice était remis en question à la fin du XIX^e siècle par un certain nombre de problèmes, loin d'être secondaires comme nous le verrons, qui ne trouvaient pas de solution dans ce cadre.

Mentionnons une première difficulté : les équations de Newton et les équations de Maxwell ne sont pas invariantes sous le même groupe de transformations d'espace-temps : le groupe de Galilée laisse les premières invariantes tandis que le groupe de symétrie des secondes est le groupe de Poincaré. 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 groupes de symétrie des équations de Newton et de Maxwell fut résolue par l'élaboration, en 1905, d'une

3. Notons que la physique statistique s'oppose en cela à la thermodynamique : cette dernière se fonde directement sur l'échelle macroscopique et permet de construire des *théories phénoménologiques*, par contraste avec la physique statistique qui vise à construire des *théories microscopiques*.

1.2. Brèves considérations historiques

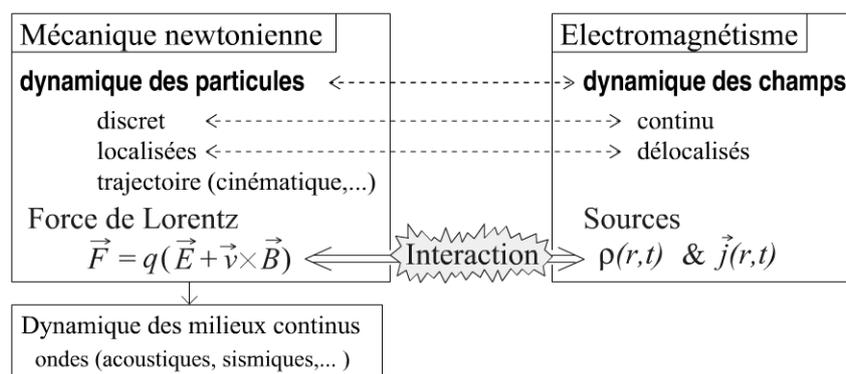


Figure 1.1 - La dichotomie (classique) corpuscule-onde.

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) démontrant le caractère absolu de la vitesse de la lumière.

Les 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 atomiques et sub-atomiques.

a) La recherche des constituants élémentaires

- *Les atomes*

Bien que l'hypothèse atomique (de « *ατομος* », indivisible) remonte à l'Antiquité grecque, ce n'est qu'au tout début du XX^e siècle que l'existence des atomes fut mise en évidence en 1908 de manière indubitable par Jean Perrin, par son analyse du mouvement brownien et sa mesure du nombre d'Avogadro ($N_A \approx 6.023 \times 10^{23}$ atomes par mole). Les *fluctuations*, le mouvement erratique d'un grain de pollen à la surface de l'eau trouvant son origine dans les chocs incessants avec les molécules d'eau, révèlent la nature *discrète* de la matière.

- *Les électrons*

Les expériences d'ionisation des gaz raréfiés jouèrent un rôle important jusqu'à la démonstration, en 1897, de l'existence de l'électron par Joseph John Thomson (1856-1940, prix Nobel 1906), qui observa la déviation de rayons cathodiques (faisceaux

d'électrons) d'une lampe à vide par un champ magnétique. L'expérience fournit une mesure du rapport de la charge par la masse q_e/m_e . La mesure de la charge de l'électron $q_e \approx -1.6 \times 10^{-19}$ C, sera réalisée en 1910 par Robert Andrews Millikan (1868-1953, prix Nobel 1923).

• *La structure de l'atome*

Au début du XX^e siècle, deux modèles d'atome sont proposés. D'une part un modèle *planétaire*, proposé par Perrin en 1901, d'électrons interagissant avec un noyau chargé positivement via l'interaction coulombienne, d'autre part un modèle *globulaire*, proposé par Thomson en 1903, d'électrons se mouvant sur un fond continu chargé positivement assurant la neutralité électrique de l'atome (figure 1.2) [24]. La question sera tranchée par une série d'expériences dues à deux étudiants d'Ernest Rutherford (1871-1937, prix Nobel 1908), Hans Geiger (1882-1945) et Ernest Marsden (1889-1970) en 1909, et leur interprétation par Rutherford 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 avec de grands angles. L'observation de *rétrodiffusion* avait particulièrement frappé Rutherford et invalide le modèle de J. J. Thomson : la rétrodiffusion des particules α fortement énergétiques ($v \approx 1.8 \times 10^7$ m/s, i.e. $E_c \approx 7$ MeV) ne peut s'expliquer que parce qu'elles rencontrent une concentration extrêmement forte de charges, le noyau atomique. Rutherford va plus loin et explique les données expérimentales à l'aide de son modèle théorique de diffusion d'une charge *ponctuelle* dans un champ coulombien (la particule α dans le champ du noyau d'or).

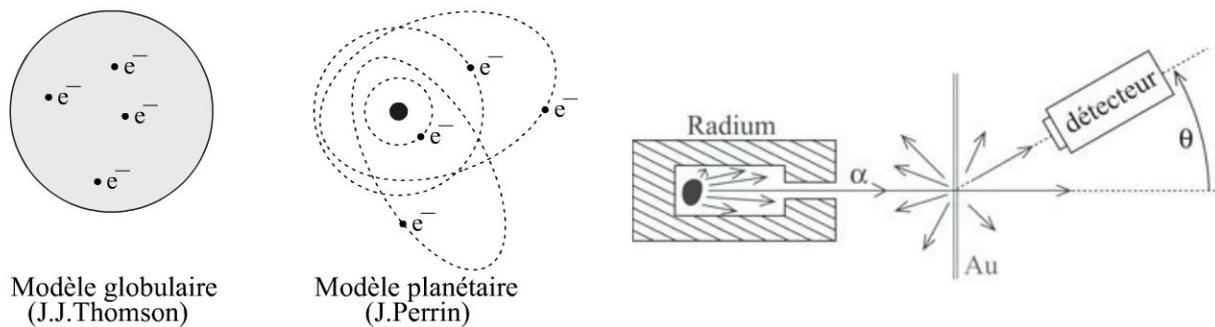


Figure 1.2 - La structure de l'atome.

À gauche : Deux modèles d'atomes. À droite : Principe des expériences de Geiger, Marsden et Rutherford : bombardement d'une feuille d'or (épaisseur $\sim 100 \mu\text{m}$) par des particules α émises par une source radioactive de radium.

• *Les ions et les isotopes*

Francis William Aston (1877-1945, prix Nobel 1922) met au point en 1919 la technique de *spectroscopie de masse* consistant à dévier un faisceau d'atomes ionisés (des

ions) par un champ magnétique et à les trier en fonction de leur masse (d'où le nom de la technique). Il montre d'une part que les masses des noyaux sont (approximativement) *quantifiées* en multiples entiers de la masse du proton (le noyau de l'atome d'hydrogène), et d'autre part que la masse du noyau d'un même élément chimique peut fluctuer de quelques unités. L'existence de différents *isotopes* est derrière cette observation⁴.

• La radioactivité

Une découverte importante, en 1896, est le phénomène de *radioactivité* par Henri Becquerel (1852-1908, prix Nobel 1903). Trois types de radioactivité furent observés : l'émission α (un noyau d'hélium), l'émission β (un électron) et l'émission γ (un photon). Le phénomène de radioactivité est une *transition* entre deux états du noyau atomique (émission γ) ou la *transmutation* d'un noyau (émission α et β). La découverte de la radioactivité était donc annonciatrice de la découverte du noyau atomique et son occurrence stochastique de la nature probabiliste de la théorie quantique (cf. chapitre 2 de l'ouvrage [3])

b) 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 Geiger-Marsden-Rutherford fournit donc une image claire pour la structure de l'atome : des électrons tournant autour d'un noyau chargé positivement. Or l'électron accéléré dans le champ électrique du noyau devrait émettre un rayonnement électromagnétique et voir son énergie (mécanique) diminuer. Le rayon de l'orbite de l'électron devrait alors diminuer et l'atome s'effondrer sur lui-même. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, on trouve une durée de vie de 10^{-11} s (cf. exercice 15.5) ! *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.

c) 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.

4. Le 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. Pour éviter tout anachronisme, notons que le neutron, dont l'existence a été conjecturée par Rutherford en 1920, ne sera découvert qu'en 1932 par Chadwick.

• *Spectroscopie atomique*

Les expériences d'absorption ou d'émission de la lumière par un gaz atomique montrent que la lumière n'est absorbée/émise qu'à certaines fréquences *discrètes*⁵. 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 Bohr : 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.

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 1.3). 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 : $\max[E_c^{el.}] = -V_0$.

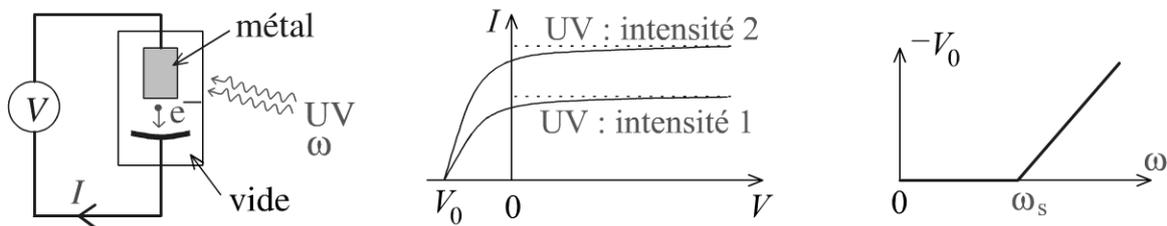


Figure 1.3 - Effet photoélectrique.

À gauche : émission d'électrons par un métal soumis à un rayonnement ultraviolet monochromatique de pulsation ω . Au milieu : courant d'électrons arrachés en fonction de la tension. À droite : contre-tension en fonction de la pulsation.

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 l'illustre 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 1.3). On observe l'existence d'une *fréquence de seuil ω_s en-deçà de laquelle*

5. Il 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].

1.2. Brèves considérations historiques

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

$$E_c^{\text{el.}} = \hbar (\omega - \omega_s) \quad (1.1)$$

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 Albert Einstein (1879-1955, prix Nobel 1921) en 1905 que **l'énergie du rayonnement monochromatique ne peut être absorbée que par quanta** $E_{\text{quantum}} = \hbar \omega$. L'équation (1.1) s'interprète comme un bilan d'énergie : l'énergie déposée par le rayonnement monochromatique (un multiple entier de « paquets » $E_{\text{quantum}} = \hbar \omega$) se distribue pour partie en énergie cinétique de l'électron, et pour partie en énergie potentielle nécessaire pour l'arracher au métal, au minimum $\hbar \omega_s$, expliquant le seuil.

• Équilibre thermique lumière/matière

Dans une étoile, les photons émis lors de la nucléosynthèse diffusent depuis le cœur vers les couches externes. Les multiples processus d'émission/absorption conduisent à l'existence d'un équilibre thermique entre matière et lumière. En supposant le système isolé et à l'équilibre (« corps noir »), ce qui suppose que les pertes d'énergie sont faibles relativement, la thermodynamique prédit que la distribution des fréquences du rayonnement est une loi *universelle*, uniquement fonction de la température T (remarquons que la température correspondant au rayonnement émis par l'étoile est celle des couches externes, quelques milliers de K, et non du cœur beaucoup plus chaud, quelques millions de K).

Notons $u(\omega, T)d\omega$ la densité (volumique) d'énergie des fréquences de l'intervalle $[\omega, \omega + d\omega]$. La physique classique prédit une densité présentant le comportement $u_{\text{RJ}}(\omega, T) \propto T\omega^2$ (la loi de Rayleigh-Jeans, obtenue par Lord Rayleigh en 1900 puis corrigée en 1905 par James Jeans, est déduite du théorème d'équipartition de l'énergie de la physique statistique). Elle conduit à une densité d'énergie *infinie* après intégration sur les fréquences : Ehrenfest évoquera en 1911 une « catastrophe ultraviolette » pour désigner cette divergence $\int_0^\infty d\omega u_{\text{RJ}}(\omega, T) = \infty$. D'autre part, Wilhelm Wien (1864-1928, prix Nobel 1911) avait obtenu en 1894 la loi portant son nom $u_{\text{Wien}}(\omega, T) = \omega^3 f(\omega/T)$; pour rendre compte des expériences, il propose en 1896 une forme exponentielle *décroissante*, $f(x \rightarrow \infty) \simeq A e^{-Bx}$ où A et B sont des constantes *universelles*.

En 1900, Max Planck (1858-1947, prix Nobel 1918) démontre la loi qui portera son nom, interpolant entre les lois de Rayleigh-Jeans et de Wien et en bon accord avec l'expérience :

$$u_{\text{Planck}}(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \hbar \omega \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}, \quad (1.2)$$

où k_B est une autre constante universelle appelée la constante de Boltzmann (cf. cours de physique statistique). Il identifie l'existence d'une nouvelle constante fondamentale, \hbar . Dans sa démonstration, afin de reprendre une méthode combinatoire due à Boltzmann, Planck supposait l'énergie quantifiée. Alors qu'il ne voyait qu'un artifice technique dans cette idée, celle-ci jouera un rôle central dans les travaux ultérieurs d'Einstein [16].

1.2.5 Une nouvelle constante fondamentale : la constante de Planck \hbar

Il est remarquable de constater que l'étude de deux problèmes à première vue aussi différents que la thermodynamique du rayonnement dans une étoile et l'irradiation d'un morceau de métal font apparaître la même constante **universelle** \hbar . Analysons sa dimension : l'expression (1.2) montre que $\hbar\omega$ est une énergie, autrement dit \hbar permet de convertir une pulsation en énergie

$$[\hbar] = [\text{Energie}] [\text{Temps}] \quad (1.3)$$

$$= [\text{Longueur}] [\text{Impulsion}] \quad (1.4)$$

$$= [\text{Moment cinétique}] \quad (1.5)$$

C'est aussi la dimension d'une *action*, une grandeur physique introduite dans le cadre de la formulation lagrangienne de la mécanique classique (cf. annexe 1.B), ce qui explique pourquoi la constante de Planck est dénommée le *quantum d'action*. Sa valeur,

$$\hbar = 1.054\,571\,68(18) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (1.6)$$

extrêmement petite comparée aux échelles physiques caractérisant le monde qui nous entoure ($\sim 1 \text{ kg}$, $\sim 1 \text{ m}$, $\sim 1 \text{ s} \Rightarrow \text{action} \sim 1 \text{ J}\cdot\text{s}$), suggère que les phénomènes quantiques n'émergent qu'à de très petites échelles (dans les deux exemples, les processus microscopiques d'interaction entre matière et rayonnement sont en jeu).

Exercice 1.1 (F)

a) Donner l'expression de l'action de la terre pendant une révolution autour du soleil, l'orbite étant supposée circulaire. Calculer S_{\oplus} en unité de \hbar .

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

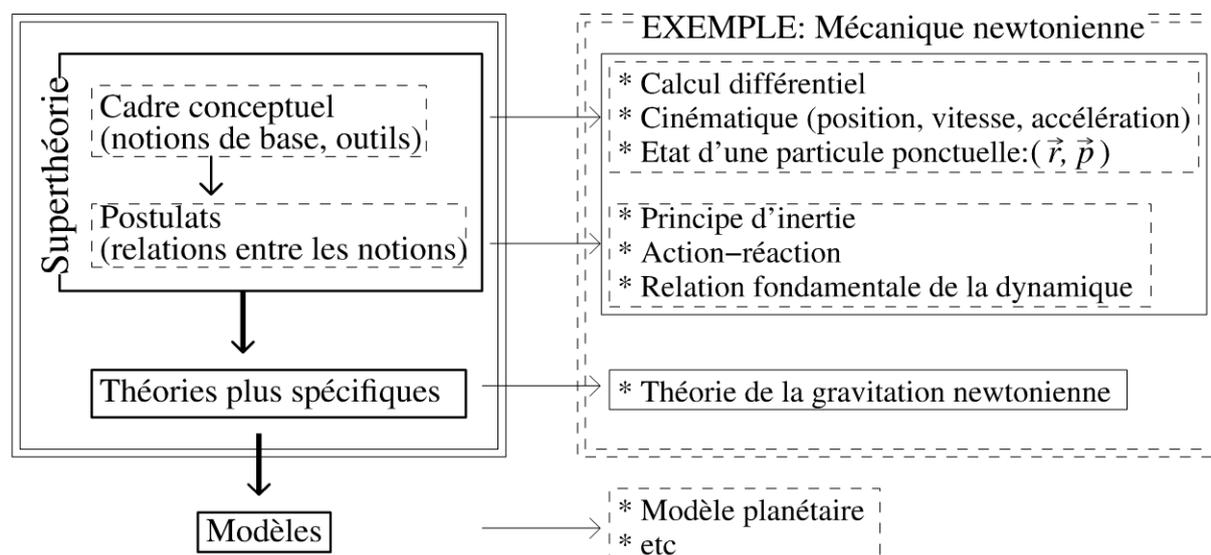
b) Calculer l'action d'un électron décrivant une orbite circulaire autour d'un proton (un atome d'hydrogène) pendant une période. On rappelle que le potentiel coulombien est $V(r) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{e^2}{r}$. On considèrera une orbite circulaire de rayon

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.53 \text{ \AA}.$$

1.3 LA STRUCTURE DES THÉORIES PHYSIQUES

On peut véritablement parler de « révolution quantique » puisque les fondateurs de la mécanique quantique ont été progressivement amenés à remplacer le cadre conceptuel et à abandonner les notions servant de socle à la mécanique classique. 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.

De quelle remise à plat des concepts parle-t-on ? Pour apprécier cela il est bon de revenir sur la structure des grandes théories physiques. Nous considérons les théories cadres évoquées plus haut, que nous pourrions appeler les « superthéories », dans lesquelles s'imbriquent des théories plus spécifiques, au sein desquelles on construit des modèles.



Toute théorie est basée sur un certain nombre de postulats (axiomes) qui doivent obéir à quelques règles transcendantes, telles que la causalité, 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 physique n'est donc pas seulement dans sa construction mais aussi 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'interaction entre masses, la théorie de la relativité générale einsteinienne intègre la gravitation au cadre général.

• La polymorphie 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 richesses de la physique théorique. Elles fournissent différents angles pour attaquer les problèmes.

• Les limites des théories – Le rôle des constantes fondamentales

Comme nous l'avons déjà illustré, le cadre délimite une zone hors de laquelle l'application de la théorie n'a pas de sens. 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, on doit lui substituer la théorie de la relativité restreinte einsteinienne (1905). 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 (1927).

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 (relativité restreinte et électromagnétisme), la constante de gravitation universelle G , la constante de Boltzmann k_B (quantum d'entropie) pour la physique statistique et enfin la constante de Planck (quantum d'action) \hbar pour la mécanique quantique.

Les constantes fondamentales permettent de définir des échelles de longueur, d'énergie, etc, 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 relativiste ($E_c \gtrsim mc^2$). Puisque la constante fondamentale quantique a la dimension d'une *action* on peut proposer le critère suivant

1.4. Aperçu des postulats de la mécanique quantique

(cf. exercice 1.1) :

$$\text{Action} \gg \hbar : \text{classique} \quad (1.7)$$

$$\text{Action} \sim \hbar : \text{quantique} . \quad (1.8)$$

Cependant la définition du domaine quantique n'est malheureusement pas aussi simple (cf. par exemple la discussion clôturant la section 4.2, page 84). Une distinction très importante entre mécanique classique et mécanique quantique est l'existence de phénomènes d'interférences quantiques. Or ces derniers sont extrêmement fragiles et une limitation pratique rendant leur observation difficile, i.e. limitant la *cohérence*, est l'interaction d'un système quantique avec le monde extérieur, extrêmement difficile à contrôler.

1.4 APERÇU DES POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Cette section donne un aperçu de la structure de la mécanique quantique : les postulats sont rapidement énoncés, regroupés en « concepts » et « postulats ». La pédagogie est ici sacrifiée afin de donner une vue d'ensemble. Les postulats seront introduits plus « en douceur » dans les chapitres 3, 4, 5 et 11.

1.4.1 Les concepts

Dans la mécanique newtonienne, l'état d'une particule ponctuelle est défini à un instant t par des données cinétiques, une position $\vec{r}(t)$ et une impulsion $\vec{p}(t)$, ce qui détermine l'évolution ultérieure, i.e. la 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 d'une particule quantique (un quanton, pour employer une terminologie chère aux auteurs de [35]) telle qu'un électron ?

- L'état d'une particule est décrit par une **fonction d'onde** $\psi(\vec{r}, t)$ (chapitre 2), une fonction complexe. De manière plus abstraite, l'état est spécifié par la donnée d'un « vecteur d'état », noté $|\psi\rangle$, élément d'un espace de Hilbert \mathcal{H} . L'espace des états \mathcal{H} est un espace vectoriel, en général de dimension infinie, construit sur le corps des complexes \mathbb{C} et muni du produit hermitien (produit scalaire), noté $\langle \varphi | \psi \rangle$, satisfaisant la propriété : $\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*$. Il s'exprime en terme des fonctions d'onde correspondantes comme :

$$\langle \varphi | \psi \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int d\vec{r} \varphi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) \quad (1.9)$$

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

$$\int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (1.10)$$

qui exprime que « la probabilité d'être quelque part vaut 1 ».

• Les quantités physiques, les **observables**, sont représentées par des opérateurs linéaires⁶ (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 agit comme l'action du gradient sur la fonction d'onde : $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ (une justification sera proposée au début du chapitre 3).

1.4.2 Les postulats

• **Le postulat de symétrisation.** Le premier des postulats, qui sera le dernier discuté dans le cours (chapitre 11), concerne les propriétés de permutabilité de la fonction d'onde à N particules **identiques**. Des *particules identiques* sont *indiscernables*. La fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ doit donc être symétrisée par rapport aux permutations de particules.

Si les particules sont des *bosons* (photons, mésons, etc.), la fonction d'onde doit être *invariante* sous l'action de la permutation de deux particules :

$$\psi_{\text{bosons}}(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = +\psi_{\text{bosons}}(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots). \quad (1.11)$$

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

$$\psi_{\text{fermions}}(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\psi_{\text{fermions}}(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots). \quad (1.12)$$

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

6. Cette règle paraît à première vue très abstraite. 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 (§ de la section 8.2.3). Or un opérateur linéaire est précisément caractérisé par un spectre de valeurs (ses valeurs propres).

1.4. Aperçu des postulats de la mécanique quantique

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

- Une **évolution stochastique** et irréversible : le **processus de mesure** (chapitre 4). Lorsque l'état d'une particule (microscopique) est sondé par un appareil de mesure (macroscopique), on conçoit que l'état de la particule n'en ressort en général pas indemne⁷. Le postulat s'énonce comme suit : considérons une particule dans un état $|\psi\rangle$ et une observable \mathcal{A} (par exemple l'impulsion), représentée par un opérateur A agissant dans l'espace des états ($-i\hbar\vec{\nabla}$ dans le cas de l'impulsion) et dont les valeurs propres et les vecteurs propres sont notés $\{a_n, |\varphi_n\rangle\}$. Le résultat de la mesure de \mathcal{A} est aléatoire mais ne peut être que l'une des valeurs propres de l'opérateur A : 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 cette altération stochastique de la fonction d'onde, on parle de **réduction du paquet d'ondes**.
- Une **évolution déterministe** et réversible (d'un objet de nature probabiliste) : l'**évolution temporelle** (chapitre 5). L'évolution de la fonction d'onde est gouvernée par l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)} \quad (1.13)$$

où $\Delta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 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.

1.4.3 Difficultés de l'interprétation

« We have made a number of assumptions about the way in which states and dynamical variables are to be represented mathematically in the theory. These assumptions are not, by themselves, laws of nature, but become laws of nature when we make some further assumptions that provide a physical interpretation of the theory. Such further assumptions must take the form of establishing connexions between the results of observations, on one hand, and the equations of the mathematical formalism on the other. »

The principles of quantum mechanics, Paul Dirac.

Les quelques règles que nous venons d'énoncer suivent « l'interprétation de Copenhague », en référence à la synthèse opérée par Bohr en 1927 [16]. Si elles définissent un mode opératoire qui a démontré sa puissance et n'a jusque là pas été mis en défaut, la question de leur *interprétation* continue à susciter des débats, plus de 80 ans

7. Des « mesures non destructives » ont pu être réalisées récemment (cf. fin du § sur les repères historiques).

après l'émergence de la mécanique quantique. La difficulté vient de la juxtaposition des deux types d'évolution. Considérée isolément, l'équation de Schrödinger (1.13) pourrait suggérer que la mécanique quantique est une physique ondulatoire au même titre que l'optique ou l'acoustique développées au XIX^e siècle, mais pour des ondes de matière. Le point délicat vient de l'interprétation probabiliste, qui implique que l'équation de Schrödinger ne sélectionne pas une « réalité » unique, mais décrit *l'évolution cohérente de plusieurs éventualités* (la superposition de plusieurs « réalités »). C'est la réduction du paquet d'ondes, au moment de la mesure, qui sélectionne de manière stochastique un résultat unique (une des « réalités » possibles) [28, 39]. Nous reviendrons sur ce point au § 4.2.b.

1.4.4 Différentes formulations

Distinguons plusieurs présentations du formalisme quantique :

- Dans celle que nous donnerons, nous analyserons l'évolution temporelle de l'état quantique. L'analyse spectrale des opérateurs sera centrale (en particulier celui représentant l'énergie, qui joue un rôle particulier dans l'évolution). On peut voir cette présentation comme la quantification de la formulation hamiltonienne de la mécanique analytique.
- La formulation *d'intégrale de chemin*, développée par R. Feynman [18]. 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* (le formalisme de « seconde quantification ») permet de traiter les problèmes dans lesquels le nombre de particules n'est pas conservé, ou lorsqu'elles se transforment, ce qui est important dans certains domaines comme la physique des particules ou la matière condensée.

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, ...) mais également une théorie de la lumière. Elle abandonne complètement la dichotomie ma-

tière=corpuscule/rayonnement=onde : les deux notions corpusculaire et ondulatoire se fondent dans la dualité éponyme décrivant *aussi bien* matière que lumière.

Comment cette dualité se manifeste-t-elle dans le formalisme ? 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

$$\boxed{E = \hbar\omega} \quad (1.14)$$

ayant permis d'expliquer l'effet photoélectrique, l'existence de raies spectrales dans les spectres atomiques, etc.

- La relation de L. de Broglie

$$\boxed{\vec{p} = \hbar\vec{k}} \quad (1.15)$$

rendant compte de l'effet Compton, des expériences de Davisson et Germer de diffraction d'électrons, etc.

- *Onde plane*

Une **onde plane** $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}$ décrit donc l'état quantique pour une particule libre d'impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ et d'énergie $E = \hbar\omega$.

Exercice 1.2 (F) 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

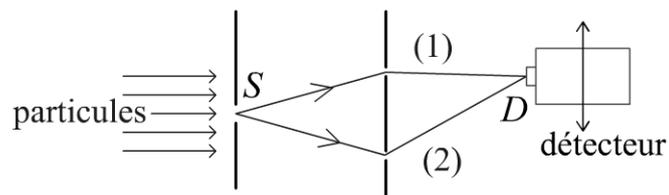
$$\psi(x) = \alpha \psi_1(x) + \beta \psi_2(x) \quad \text{où } \alpha, \beta \in \mathbb{C}. \quad (1.16)$$

Discutons maintenant l'utilité de ce concept.

a) Expérience d'interférences d'Young

Le dispositif des fentes d'Young est une des expériences les plus simples permettant de mettre en évidence les phénomènes d'interférences. Réalisée au tout début du XIX^e siècle par Thomas Young (1773-1829) pour démontrer le caractère ondulatoire de la lumière, l'expérience peut être répétée pour tous types d'ondes. Avec des particules de matière dans le domaine quantique, l'expérience permet de mettre en lumière plusieurs questions fondamentales : le caractère ondulatoire, l'interprétation probabiliste et la dualité onde-corpuscule.

Figure 1.4 - Expérience d'interférences d'Young.



Le principe de superposition nous permet d'analyser l'expérience, schématisée sur la figure 1.4. Un faisceau de particules, collimaté par un trou jouant le rôle de source (« S »), est envoyé sur un écran percé de deux trous. Un détecteur de particules (« D ») pouvant être déplacé verticalement compte les particules à la sortie du dispositif. 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, d'impulsion $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$, se déplacent librement (entre les fentes) les amplitudes sont données par $\psi_1(S \rightarrow D) \propto e^{ik\ell_1}$ et $\psi_2(S \rightarrow D) \propto e^{ik\ell_2}$ (ondes planes), où ℓ_1 et ℓ_2 sont les longueurs des chemins. Si aucun mécanisme ne sélectionne une des deux trajectoires (comme sur la partie gauche de la figure 1.5), l'amplitude de probabilité au niveau du détecteur est une *superposition* des deux amplitudes. La probabilité correspondante,

$$\text{Proba}[S \rightarrow D] = \frac{1}{2} |\psi_1(S \rightarrow D) + \psi_2(S \rightarrow D)|^2 \propto \cos^2[\pi(\ell_1 - \ell_2)/\lambda], \quad (1.17)$$

présente des franges d'interférences lorsque le détecteur est déplacé et que $\ell_1 - \ell_2$ varie. L'existence d'une figure d'interférences repose donc cruciallement sur le fait que *le principe de superposition s'applique aux amplitudes de probabilité* et non aux probabilités (figure 1.5).

Jusque là, l'analyse ressemble banalement à l'expérience d'Young pour une onde classique. L'expérience devient intéressante lorsque le flux de particules est suffisamment faible pour détecter les particules une à une (aspect corpusculaire). Si on attend qu'un grand nombre de particules soient passées, les impacts apparaissant aléatoirement en différents endroits s'accroissent préférentiellement dans certaines régions, faisant ainsi apparaître la figure d'interférences (aspect ondulatoire). De telles expériences d'interférences ont été réalisées pour de nombreux types de particules :

1.5. Premières conséquences importantes

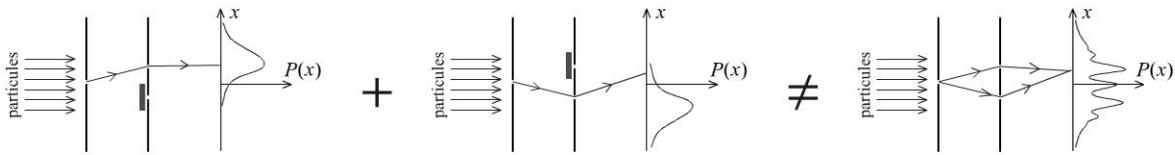


Figure 1.5 - Principe de superposition.

Probabilité $P(x)$ d'observer des particules sur l'écran dans trois situations. Le principe de superposition ne s'applique pas aux probabilités (ce qu'on aurait pu attendre classiquement) mais aux **amplitudes de probabilités** d'où la figure d'interférences.

photons, électrons, neutrons (figure 1.6), atomes, molécules. La figure 1.6 montre le résultat récent de la très spectaculaire expérience d'interférences réalisée avec un faible flux (au plus 4 molécules détectées par seconde) de molécules de fullerène⁸.

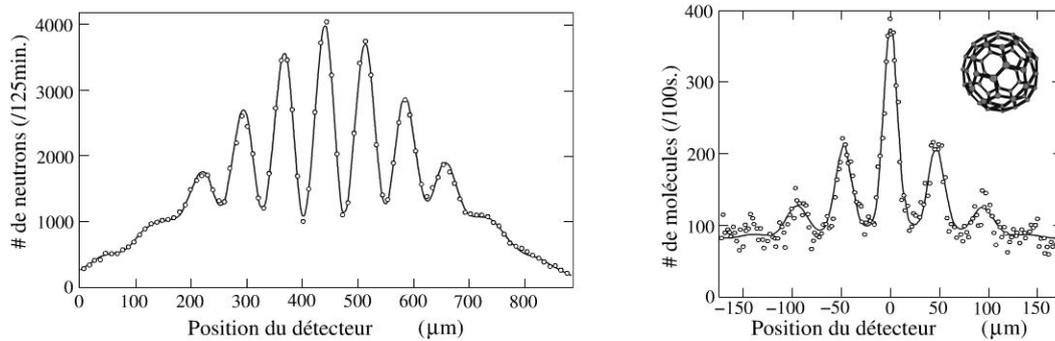


Figure 1.6 - Interférences de particules.

À gauche : Expérience d'Young réalisée avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda \approx 2 \text{ nm}$ (i.e. vitesse $v \approx 200 \text{ m.s}^{-1}$). Données tirées de : A. Zeilinger, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1067 (1988). À droite : Diffraction de molécules de fullerène (C_{60}) par un réseau de fentes. Longueur d'onde : $\lambda \approx 4 \text{ pm}$ (i.e. $v \approx 130 \text{ m.s}^{-1}$). Données tirées de O. Nairz, M. Arndt & A. Zeilinger, *Am. J. Phys.* **71**, 319 (2003).

b) Double puits de potentiel

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 d'onde $\psi_G(x)$, respectivement $\psi_D(x)$, décrivant la particule dans le puits de gauche, respectivement de droite (figure 1.7). Nous pouvons concevoir une combinaison linéaire de ces deux états, qui décrit donc une situation où la particule 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

8. Articles de revue : O. Nairz, M. Arndt & A. Zeilinger, *Quantum interference experiments with large molecules*, *Am. J. Phys.* **71**, 319 (2003). A. Cronin, J. Schmiedmayer & D. E. Pritchard, *Optics and interferometry with atoms and molecules*, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1051 (2009).

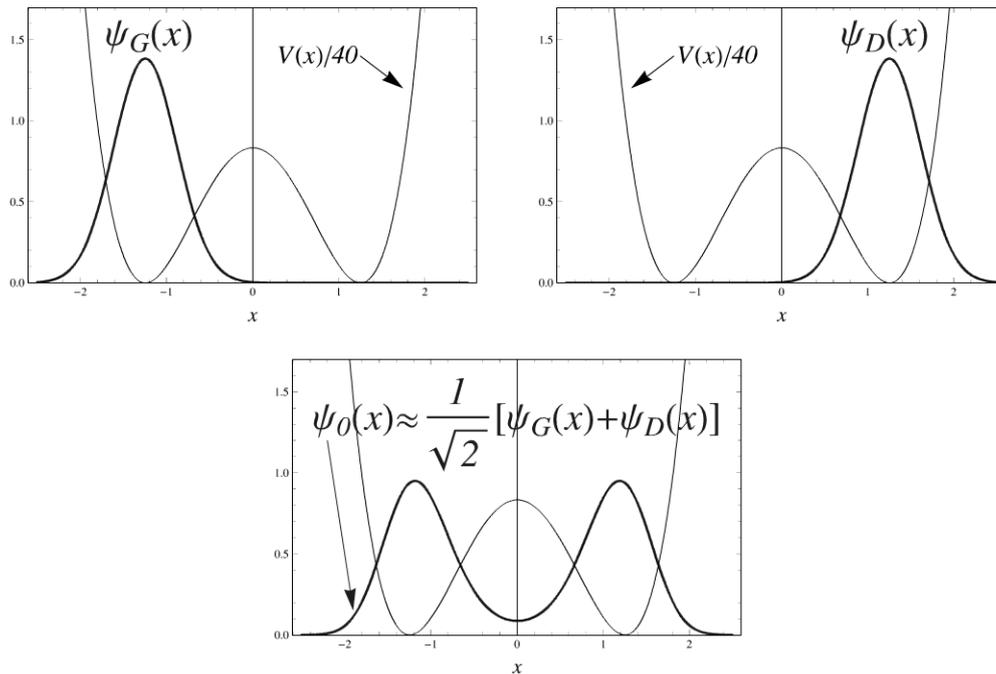


Figure 1.7 - Principe de superposition.

Une particule piégée dans un double puits de potentiel. On a dessiné l'allure de la fonction d'onde $\psi_G(x)$ [resp. $\psi_D(x)$] décrivant l'état « particule dans le puits gauche » (resp. droit). La fonction d'onde $\psi_0(x)$ de l'état de plus basse énergie, représentée en bas, est très proche de la combinaison linéaire $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_G(x) + \psi_D(x)]$ et décrit un état « particule à la fois dans le puits gauche et le puits droit ».

par $\psi_0(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_G(x) + \psi_D(x)]$ (une telle situation se produit par exemple dans la molécule d'ammoniac NH_3 , cf. exercice 6.2 page 108).

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 étudierons une situation unidimensionnelle. Nous considérons une particule *libre* astreinte à se déplacer dans l'intervalle $[0, a]$ 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 aller-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 (principe de superposition)

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} . \quad (1.18)$$

1.5. Premières conséquences importantes

L'énergie de la particule est $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. 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 la particule hors de l'intervalle $[0, a]$).

• *Raccordement et équation de quantification.* En admettant la continuité de la fonction d'onde, nous raccordons $\varphi(x) = 0$ pour $x \in]-\infty, 0] \cup [a, +\infty[$ avec (1.18). Il faut donc imposer

$$\varphi(0) = \varphi(a) = 0. \quad (1.19)$$

Nous obtenons deux relations :

$$A + B = 0 \quad \& \quad A e^{ika} + B e^{-ika} = 0. \quad (1.20)$$

Ce système n'admet de solution non triviale que lorsque le déterminant est nul :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ e^{ika} & e^{-ika} \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\sin(ka) = 0} \quad (1.21)$$

Cette condition nous montre que les fonctions de la forme (1.18) ne sont solutions du problème que si k est solution de (1.21). Cette équation est appelée « *équation de quantification* » : seules certaines valeurs discrètes de k (et donc de E) correspondent à des solutions physiques :

$$k_n = n \frac{\pi}{a}, \quad n \in \mathbb{N}^* \quad \text{et donc} \quad \boxed{E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}} \quad (1.22)$$

alors que classiquement, répétons-le, toutes les valeurs de $E \in \mathbb{R}^+$ sont permises.

Ce phénomène n'est pas fondamentalement nouveau : 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.

• *Les fonctions d'onde.* En revenant au système (1.20) 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 (1.10) :

$$\boxed{\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)} \quad (1.23)$$

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 discrète de l'énergie correspond à un *état stationnaire*. Cela explique l'existence des raies spectrales atomiques, correspondant à des transitions entre différents états quantiques.

Deuxièmement : l'énergie ne peut pas être inférieure à une valeur minimale, l'énergie de l'état de plus basse énergie, appelé *état fondamental*. Autrement dit, la particule confinée dans une région de dimension a acquiert au moins une énergie (cinétique, puisque $V = 0$) de l'ordre de

$$E_c \gtrsim \frac{\hbar^2}{ma^2}. \quad (1.24)$$

Donnons des ordres de grandeur : (i) pour une masse $m = 1 \text{ kg}$ confinée dans $a = 1 \text{ m}$, on trouve $\frac{\hbar^2}{ma^2} \simeq 6 \times 10^{-50} \text{ eV}$. (ii) Pour un électron confiné dans $a = 1 \text{ \AA}$, $\frac{\hbar^2}{ma^2} \simeq 6 \text{ eV}$.

1.5.4 Spectre quantifié vs. continuum

- **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 courante 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 « 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. (1.13) pour $V = 0$) sur \mathbb{R} sont les ondes planes $\varphi_k(x) = A e^{ikx}$ d'énergie $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. L'onde plane est indicée par un paramètre continu $k \in \mathbb{R}$. Le spectre des énergies est bien un spectre continu : $E \in \mathbb{R}^+$.

À retenir

- Interprétation probabiliste (sens physique de la fonction d'onde).
- Dualité onde-corpuscule : les relations de Planck-Einstein et de Broglie (1.14) & (1.15).
- Principe de superposition.
- Le problème du puits infini.

Pour en savoir plus

- Un petit texte très agréable présentant les concepts quantiques (sans formule ni calcul) : [39].
- Un excellent ouvrage introductif est [35].

ANNEXE 1.A : LA PHYSIQUE QUANTIQUE EN QUELQUES DATES

« Il fallait de toute évidence en arriver à fonder une nouvelle mécanique où les idées quantiques viendraient se placer à la base même de la doctrine et non pas se surajouter après coup comme dans l'ancienne théorie des quanta. Chose curieuse ! la réalisation de ce programme eut lieu presque simultanément par deux voies très différentes (...). Ainsi se constituèrent la mécanique ondulatoire d'une part, la mécanique quantique d'autre part, doctrines dont l'aspect et le formalisme paraissaient d'abord tout à fait opposés. »

La physique nouvelle et les quanta, Louis de Broglie.

La mécanique quantique est née entre 1925 et 1927 de la synthèse, dans laquelle Bohr joua un rôle important, de la mécanique des matrices (Born, Heisenberg, Jordan), de la mécanique ondulatoire (Schrödinger) et de la théorie des transformations (Dirac, Jordan, von Neumann) [7, 24]. C'est l'aboutissement d'un quart de siècle d'efforts de la part de nombreux scientifiques parmi lesquels (par ordre chronologique de naissance) : Max Planck, David Hilbert, Arnold Sommerfeld, Albert Einstein, Paul Ehrenfest, Max Born, Niels Bohr, Erwin Schrödinger, Louis de Broglie, Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg, Enrico Fermi, Pascual Jordan, Paul Dirac, Eugène Wigner, John von Neumann. Pour avoir une idée de la genèse de la théorie quantique, mentionnons un certain nombre d'étapes importantes, regroupées en deux groupes (avec un certain arbitraire).

a) Fondation : de la physique des quanta à la mécanique quantique

- 1897 : Les expériences de J. J. Thomson démontrent l'existence de charges quantifiées, i.e. de l'électron. Mesure du rapport q_e/m_e .
- 1900 : *Loi et constante de Planck.* – Max Planck élabore une théorie du corps noir. Il introduit le quantum d'action (la constante de Planck $h = 2\pi\hbar$).
- 1905 : *Quantification de l'énergie du rayonnement.* – Einstein propose une théorie de l'effet photoélectrique (découvert par Hertz en 1897). Il formule l'hypothèse de la quantification de l'énergie de la lumière.
- 1907 : Einstein développe sa *théorie de la chaleur spécifique des solides* reposant sur l'idée de quantification de l'énergie de vibration du solide.
- 1909 : Einstein introduit l'idée d'une *dualité* des points de vue corpusculaire et ondulatoire pour le rayonnement.
- 1910 : Millikan mesure la charge de l'électron (le quantum de charge).

- 1911 : Rutherford analyse la diffusion de particules α par une feuille d'or, ce qui tranche en faveur d'un modèle d'atome planétaire (figure 1.2).
- 1912 : Otto Sackur (1880-1914) et Hugo Tetrode (1895-1931) proposent (indépendamment) une formule pour l'entropie du gaz monoatomique. C'est la première apparition de la constante de Planck dans l'étude de la thermodynamique d'un gaz de particules matérielles⁹.
- 1913 : *Atome de Bohr*.– Niels Bohr (1887-1962, prix Nobel 1922) fonde un premier modèle quantique de l'atome. Sans abandonner les concepts classiques, il introduit une règle de quantification n'autorisant que les orbites dont l'action est un multiple entier de $h = 2\pi\hbar$ (cf. § a). La théorie permet de comprendre la stabilité des atomes et l'existence des raies spectrales, qui correspondent aux transitions entre orbites quantifiées.
- 1915 : *Règle de quantification de Bohr-Sommerfeld*.– Arnold Sommerfeld (1868-1951), W. Wilson et J. Ishiwara, généralisent la condition de quantification des orbites circulaires de Bohr [24]. L'approche est suffisamment puissante pour permettre à Sommerfeld d'expliquer en 1916 la structure fine de l'hydrogène (cf. chapitre 14).
- 1917 : *Émission spontanée*.– En étudiant l'équilibre thermodynamique entre matière et rayonnement, Einstein montre que la cohérence entre physique statistique et physique quantique (précisément la quantification de l'énergie) implique qu'il existe une dissymétrie entre les probabilités d'absorption et d'émission entre deux niveaux d'énergie d'un atome (ou d'une molécule). Il introduit les notions d'émission spontanée et stimulée (cf. chapitre 15).
- 1920 : *Principe de correspondance*.– Bohr formule un principe de correspondance assurant la transition quantique \rightarrow classique. (citons [24] : l'idée que la théorie quantique tend vers la théorie classique dans la limite $\hbar \rightarrow 0$ a été exprimée dès 1906 par Planck ; elle était déjà sous-jacente à la fondation de son modèle d'atome par Bohr en 1913).
- 1921 : Pour expliquer l'effet Zeeman « anormal », Alfred Landé (1888-1976) introduit des nombres quantiques *demi-entiers* (cf. § 8.2.1).
- 1922 : Otto Stern (prix Nobel 1943) et Walter Gerlach réalisent leur célèbre expérience montrant le dédoublement d'un faisceau d'atomes d'argent lors de son passage dans une région où règne un gradient de champ magnétique (cf. § 8.2.3).
- 1923 : *Diffusion Compton*.– Arthur Holly Compton (1892-1962) réalise des expériences de diffusion de rayons X par des électrons. La diminution de la fréquence de la lumière diffusée, par rapport au rayonnement incident, est interprétée comme un

9. On pourra consulter : W. Grimus, « 100th anniversary of the Sackur-Tetrode equation », Ann. Phys. (Berlin) **512**(3), A32–A35 (2013) ; disponible à l'adresse arxiv.org/abs/1112.3748.

1.5. Premières conséquences importantes

transfert d'énergie entre deux particules lors d'une collision élastique. Alors qu'Einstein avait introduit la notion de quantum d'énergie du rayonnement¹⁰, l'expérience suggère qu'on peut attribuer une impulsion au « grain » de lumière (notons toutefois que l'électromagnétisme associe déjà une impulsion au champ, le vecteur de Poynting).

- 1924 : *Nature ondulatoire des particules matérielles.* – Louis de Broglie (1892-1987, prix Nobel 1929), en reliant l'impulsion d'une particule à une longueur d'onde, étend¹¹ aux particules de matière la dualité onde-corpuscule introduite par Einstein en 1909 pour la lumière.

- *Statistique de Bose-Einstein.* – Satyendra Nath Bose (1894-1974), un physicien indien inconnu, obtient une nouvelle démonstration de la loi de Planck. Il envoie son travail (rejeté par une revue) à Einstein qui recommande son article pour publication. Dans un second temps, Einstein adapte l'idée à l'étude de la thermodynamique des gaz atomiques et prédit le phénomène de condensation de Bose-Einstein. L'idée ne trouvera une application qu'en 1938, lorsque Fritz London cherchera à analyser le phénomène de superfluidité de l'hélium¹².

- 1925 : *Principe de Pauli.* – Wolfgang Pauli (1900-1958, prix Nobel 1945) formule son « principe d'exclusion » (chapitre 11). Pour mesurer son importance, notons que le principe d'exclusion de Pauli permet de rendre compte de la diversité des propriétés chimiques des atomes.

- *Mécanique des matrices.* – Werner Heisenberg (1901-1976, prix Nobel 1932) Max Born (1882-1970, prix Nobel 1954) et Pascual Jordan (1902-1980) élaborent la mécanique des matrices.

- *Le spin de l'électron.* – George E. Uhlenbeck (1900-1988) et Samuel A. Goudsmit (1902-1978), élèves de Paul Ehrenfest à Leiden, proposent d'attribuer à l'électron un moment cinétique intrinsèque (le spin), dont la théorie est bâtie par Pauli. Cette théorie permet de comprendre l'expérience de Stern et Gerlach de 1922.

- 1926 : *L'équation de Schrödinger.* – Erwin Schrödinger (1887-1961, prix Nobel 1933), guidé par les idées de L. de Broglie, introduit son équation d'onde (cf. chapitre 2).

10. Le mot « photon » sera introduit en 1926 par Gilbert N. Lewis.

11. Cela 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].

12. La 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/>.

- Dans le cadre de l'étude du problème de la collision, menée à l'aide de l'équation de Schrödinger, Max Born propose *l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde*.
- *Statistique de Fermi-Dirac*.– Enrico Fermi (1901-1954, prix Nobel 1938) et Paul A. M. Dirac (1902-1984, prix Nobel 1933) obtiennent (indépendamment) la règle d'occupation des états quantiques individuels par des fermions à l'équilibre thermodynamique (cf. chapitre 11).
- 1927 : L'argument des « *complémentarités* » de Bohr assure la cohérence de l'édifice : la naissance de l'interprétation de Copenhague (la présentation axiomatique que nous donnons ici).
- *Inégalités de Heisenberg*.– Heisenberg formule un « principe d'indétermination » (cf. § 2.3).
- *Quantification du champ électromagnétique* par Dirac.
- Les propriétés ondulatoires de la matière sont observées dans les expériences de diffusion d'électrons par un cristal par C. J. Davisson (prix Nobel 1937) et L. H. Germer. Alors que Compton avait montré qu'on peut attribuer une impulsion au photon, Davisson et Germer confirment l'idée de L. de Broglie d'associer une longueur d'onde à l'électron¹³.
- 1928 : *Équation de Dirac*.– 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 ($E^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4$ pour la particule libre).

b) Développements

- 1928 : *Théorème de Bloch*.– (§ 6.4 page 113) Félix Bloch étudie le problème d'une particule soumise à un potentiel périodique et développe la théorie des bandes qui deviendra centrale en physique des solides, notamment pour comprendre leurs propriétés de transport ou leurs propriétés optiques.
- George Antonovich Gamow (1904-1968), Gurney et Condon modélisent la *radioactivité α* comme l'effet tunnel d'une particule α traversant la barrière du potentiel la liant au noyau.
- *Effet Raman* : diffusion inélastique d'un photon déposant de l'énergie dans la matière. Donnera naissance à une technique puissante de spectroscopie et vaudra le prix Nobel en 1930 à Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970).

13. Cette expérience fondamentale, dont on trouvera une analyse détaillée p. 210 de l'ouvrage [35], résulte d'un accident de laboratoire ! Une bonbonne de gaz avait explosé à proximité de l'échantillon, clivant la surface du Nickel (i.e. réalisant une surface régulière à l'échelle atomique) et rendant possible l'observation de la diffraction de Bragg. Un exemple parmi d'autres sur lequel méditer, à l'heure du pilotage d'une recherche de plus en plus « finalisée » par des financements de projets de court et moyen terme.

1.5. Premières conséquences importantes

- 1929 : Rudolf Peierls (1907-1995), sur une proposition de Heisenberg, se penche sur la question de l'effet Hall anormal de certains métaux. Il comprend le changement de signe de la résistance Hall (problème 16.1) dans le cadre de la théorie de Bloch comme une manifestation de la masse effective négative (cf. exercice 6.6).
- 1931 : *Anti-particules*.— En cherchant à résoudre le problème posé par les solutions d'énergies négatives dans sa théorie relativiste de l'électron, Dirac propose le concept de « lacune » dans une mer d'états occupés, qu'il interprète comme un anti-électron (un positron) : génial retournement consistant à transformer une difficulté mathématique en invention du concept d'anti-particule (notons qu'il avait dès 1930 incorrectement proposé d'identifier la lacune avec le proton).
- Un mois après Dirac, Heisenberg propose la notion de trou (anti-électron de conduction) pour expliquer les conclusions de Peierls de 1929 sur l'effet Hall « anormal ». C'est l'analogue, pour la matière condensée, de la théorie de Dirac¹⁴.
- 1932 : Le positron est mis en évidence expérimentalement par C. D. Anderson (prix Nobel 1936) en 1932, puis par P. M. S. Blackett (prix Nobel 1948) et G. P. S. Occhialini en 1933.
- Découverte du *neutron* par James Chadwick (1891-1974, prix Nobel 1935).
- 1933 : Ernst August Friedrich Ruska (1906-1988) réalise le premier *microscope électronique en transmission* (TEM), utilisant des électrons au lieu de photons. Cette invention lui vaudra le prix Nobel cinquante ans plus tard (en 1986).
- 1934 : Une première théorie de la *radioactivité β* (i.e. de l'interaction faible) est proposée par Fermi.
- 1935 : *Le paradoxe EPR* (Albert Einstein, Boris Podolsky & Nathan Rosen) : critique de la non localité et de la non séparabilité quantiques.
- 1938 : Observation du phénomène de *superfluidité* par Piotr Leonidovich Kapitza (1894-1984, prix Nobel 1978)¹⁵.
- Isidor Isaac Rabi (1898-1988, prix Nobel 1944) et ses collaborateurs proposent une nouvelle méthode pour mesurer avec une grande précision le moment magnétique des atomes ou molécules : *molecular-beam magnetic-resonance method* (cf. problème 15.1 page 290).

14. L. Hoddeson & G. Baym, *The development of the quantum-mechanical electron theory of metals : 1928–1933*, Rev. Mod. Phys. **59**, 287–327 (1987).

15. L'histoire de la découverte de la superfluidité a bénéficié des contributions importantes d'autres scientifiques : cf. S. Balibar, *Qui a découvert la superfluidité ?*, Bulletin de la Société française de physique **128**, 14 (2001).

Chapitre 1 • Introduction

- 1939 : *Théorème spin-statistique* : W. Pauli, M. Fierz et F. J. Belinfante (en 1940) montrent que les propriétés de permutabilité des particules identiques, bosons ou fermions, sont contrôlées par leur spin, entier ou demi-entier (cf. § 11.1.2).
- 1941 : *Théorie de la superfluidité* par Lev Davidovich Landau (1908-1968, prix Nobel 1962).
- 1945 : *Résonance magnétique nucléaire*.— Grâce aux progrès dans la maîtrise des rayonnements radiofréquence, Félix Bloch et Edwards Mills Purcell (prix Nobel 1952) améliorent les techniques de manipulation du spin par résonance magnétique, en milieu condensé.
- 1946 : Invention du *transistor* par John Bardeen, Walter Houser Brattain et William Bradford Shockley (prix Nobel 1956).
- 1947 : Mesure du *déplacement de Lamb* par Willis Eugene Lamb (1913-2008, prix Nobel 1955). Il s'agit d'un décalage en énergie dans les spectres atomiques non prédit par la théorie quantique relativiste de Dirac, expliqué dans le cadre de l'électrodynamique quantique (cf. § 14.2).
- 1948 : Mesure du *moment magnétique anormal de l'électron* (cf. § 8.2.3) par Polykarp Kusch (1911-1993, prix Nobel 1955) grâce à la technique de résonance magnétique dans un jet moléculaire (Rabi). C'est un autre écart à la théorie de Dirac.
- 1949 : *Électrodynamique quantique* développée par Richard P. Feynman, Julian Schwinger et Shin-Ichiro Tomonaga (prix Nobel 1965). Fournit des prédictions quantitatives pour le déplacement de Lamb et le moment magnétique anormal dont l'origine est dans le couplage aux fluctuations quantiques du champ électromagnétique dans le vide.
- 1950 : Mise au point, par Alfred Kastler (1902-1984, prix Nobel 1966) et Jean Brossel (1918-2003), de la technique du *pompage optique* qui permettra l'étude des gaz atomiques très froids.
- 1956 : Mesure des corrélations quantiques de la lumière (« bunching » des photons dû à leur nature bosonique) par Robert Hanbury Brown et Richard Q. Twiss (problème 11.1 page 228).
- *Violation de la parité* suggérée par Tsung-Dao Lee et Chen Ning Yang (prix Nobel 1957).
- 1957 : Observation de la violation de la parité (cf. chapitre 6)¹⁶.
- *Théorie de la supraconductivité* par John Bardeen, Leon Neil Cooper et John Robert Schrieffer (prix Nobel 1972).

16. C. S. Wu, *et al.*, *Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay*, Phys. Rev. **105**, 1413 (1957).

1.5. Premières conséquences importantes

- 1958 : *Début de la théorie de la localisation.*— Alors que les états stationnaires dans un cristal parfait sont délocalisés dans tout l'espace (théorème de Bloch, § 6.4), comme des ondes planes, Philip W. Anderson (prix Nobel 1977) montre que la présence de désordre statique (impuretés ou défauts structurels) est susceptible de localiser l'onde électronique et d'empêcher la conduction électrique.
- 1959 : *Effet Aharonov-Bohm.*— Yakir Aharonov et David Bohm (1917-1992) montrent qu'une particule tournant autour d'un flux magnétique dans une région où le champ magnétique est nul est sensible au flux via le potentiel vecteur (non nul).¹⁷ C'est un effet purement quantique lié à la phase de la fonction d'onde (cf. chapitre 16).
- Années 60 : *Unification électro-faible.*— l'interaction électromagnétique et l'interaction faible (responsable de la radioactivité β) sont unifiées dans la théorie électro-faible, par Sheldon L. Glashow, Abdus Salam et Steven Weinberg (prix Nobel 1979). 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) : la masse n'est pas une caractéristique intrinsèque des particules, mais une *propriété émergente* liée au couplage au champ de bosons de Higgs.
- *Réseau d'Abrikosov.*— Alexei Alexeievich Abrikosov (prix Nobel 2003) 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 Townes (prix Nobel 1964 avec N. G. Basov et A. M. Prokhorov).
- *Effet Josephson.*— Brian David Josephson (prix Nobel 1973) montre (théoriquement) qu'un courant électrique est induit par une différence de phases entre deux supraconducteurs séparés par une jonction tunnel (cf. exercice 5.9). Cette découverte conduira par la suite à deux applications majeures : la réalisation de magnétomètres extrêmement sensibles, formés par deux jonctions Josephson en parallèle formant une boucle (un dispositif appelé un SQUID, pour « Superconducting QUantum Interference Device »). La définition d'un standard de tension en métrologie utilise aujourd'hui la relation Josephson tension-fréquence $\nu = 2|q_e|V/h$.
- 1964 : *Violation de la symétrie de renversement du temps* observée par Val Logsdon Fitch et James Watson Cronin (prix Nobel 1980).

17. Y. Aharonov and D. Bohm, *Significance of electromagnetic potentials in the quantum mechanics*, Phys. Rev. **115**, 485–491 (1959). Notons que cette idée était déjà évoquée dans un travail antérieur : W. Ehrenberg and R. E. Siday, *The refractive index in electron optics and the principles of dynamics*, Proc. Phys. Soc. (London) B **62**, 8–21 (1949).

- 1965 : John Stewart Bell (1928-1990) découvre les inégalités portant aujourd'hui son nom. Leur violation par la mécanique quantique souligne la nature particulière des corrélations quantiques.
- 1979 : Influencés par les idées de N. F. Mott et D. J. Thouless, E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello et T. V. Ramakrishnan (dits, « la bande des quatre », que le sinophile ne devra pas confondre avec la sinistre bande du même nom) montrent l'importance de la dimensionalité dans le phénomène de localisation d'Anderson en développant une « théorie d'échelle ». Ils prédisent l'existence d'une *transition de localisation* en dimension 3 mais la localisation complète des états pour les dimensions 1 et 2.
- 1980 : *Effet Hall quantique entier*.– Klaus von Klitzing (prix Nobel 1985) observe la quantification de la conductivité Hall d'un gaz d'électrons bidimensionnel : $\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$. Cette quantification est si précise qu'elle est maintenant utilisée pour définir l'étalon de résistance en métrologie (cf. chapitre 16).
- 1981 : Théorie de la mesure de Wojcieh H. Zurek (cf. § 4.2.b).
- 1982 : Observation de la violation des inégalités de Bell dans l'équipe d'Alain Aspect à l'Institut d'Optique d'Orsay¹⁸.
- *Effet Aharonov-Bohm* observé par une équipe japonaise¹⁹ dans une expérience de diffusion d'électrons par un petit aimant toroïdal.
- 1983 : *Effet Hall quantique fractionnaire*.– Daniel C. Tsui et Horst L. Störmer (prix Nobel 1998 avec Robert B. Laughlin) 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 $p, q \in \mathbb{N}^*$ (la fraction $p/q = 1/3$ est observée dans cette première expérience). Une explication proposée par Laughlin conduit à l'idée fascinante que la physique de basse énergie ($T \sim 10$ mK) de ce système fortement corrélé – un gaz d'électrons en interaction coulombienne et soumis à un fort champ magnétique (qq T) – met en jeu des excitations élémentaires portant des charges fractionnaires.
- Observation des bosons W et Z médiateurs de l'interaction électro-faible par Carlo Rubia et Simon van der Meer (prix Nobel 1984) : test de la théorie GSW des interactions électro-faibles²⁰.

18. A. Aspect, P. Grangier & G. Roger, *Experimental realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment : a new violation of Bell's inequalities*, Phys. Rev. Lett. **49**, 91 (1982).

19. A. Tonomura *et al.*, *Observation of Aharonov-Bohm effect by electron holography*, Phys. Rev. Lett. **48**, 1443 (1982).

20. Les premiers indices directs de l'existence de courants neutres (i.e. le boson médiateur Z) sont apparus dès 1973 au CERN, dans le cadre de la collaboration Gargamelle (une chambre à bulles). Cf. <http://home.web.cern.ch/>.

1.5. Premières conséquences importantes

- 1985 : Invention du *microscope à effet tunnel* (STM) par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (prix Nobel 1986) (cf. figure 2.2).
- Découverte des *supraconducteurs à hautes températures critiques* par J. Georg Bednorz et K. Alexander Müller (prix Nobel 1987) (cf. problème 13.3 page 265).
- 1995 : Observation d'un *condensat de Bose-Einstein* dans un gaz d'atomes alcalins très froid (qq μK)²¹.
- 1996 : Observation dynamique de la *décohérence* pendant la mesure sur un état du type « chat de Schrödinger » pour le champ électromagnétique dans une cavité supraconductrice²².
- 1997 : Observation de la *charge fractionnaire* des porteurs de charge dans l'effet Hall quantique fractionnaire en étudiant les fluctuations du courant²³.
- 1999 : Une équipe japonaise observe des oscillations de Rabi (cf. exercice 15.6) dans une expérience sur un atome artificiel à deux niveaux réalisé à l'aide d'une boîte à paires de Cooper²⁴. Les auteurs de cette expérience de matière condensée réussissent à contrôler l'état quantique d'un système mésoscopique (de dimension micrométrique), un progrès qui s'inscrit dans le contexte de la conception d'un ordinateur quantique. Le système à deux niveaux est l'entité élémentaire permettant de stocker un bit quantique, un Qubit²⁵.
- 1999 : Mesure non destructrice (sans absorption du photon) d'un état du champ électromagnétique à photon unique²⁶.

21. qui vaudra le prix Nobel de physique à Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle et Carl E. Wieman en 2001.

22. M. Brune, E. Hagley, J. Dreyer, X. Maître, A. Maali, C. Wunderlich, J.-M. Raimond & S. Haroche, *Observing the progressive decoherence of the « Meter » in a quantum measurement*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4887 (1996).

23. Une charge $q^* = q_e/3$ est mise en évidence au CEA à Saclay : L. Saminadayar, D. C. Glatli, Y. Jin & B. Etienne, *Observation of the $e/3$ fractionally charged Laughlin quasiparticle*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2526 (1997) ; puis, au Weizmann Institute, une charge $q^* = q_e/5$: M. Reznikov, R. de Picciotto, T. G. Griffiths, M. Heiblum & V. Umansky, *Observation of quasiparticles with one-fifth of an electron's charge*, Nature **399**, 238 (1999).

24. Y. Nakamura, Yu. A. Pashkin & J. S. Tsai, *Coherent control of macroscopic quantum states in a single-Cooper-pair box*, Nature **398**, 786 (1999).

25. Une revue récente sur ce domaine en pleine expansion : M. H. Devoret & R. J. Schoelkopf, *Superconducting circuits for quantum information : an outlook*, Science **339**, 1169 (2013).

26. G. Nogues, A. Rauschenbeutel, S. Osnaghi, M. Brune, J.-M. Raimond & S. Haroche, *Seeing a single photon without destroying it*, Nature **400**, 239 (1999). Serge Haroche s'est vu décerné le prix Nobel de physique en 2012, avec David Wineland, pour ses recherches sur l'étude et la manipulation d'objets quantiques individuels.

Pour en savoir plus

- L'ouvrage [3], qui contient une foule d'informations et propose une présentation détaillée et très pédagogique des expériences historiques.
- L'ouvrage [5] est truffé de remarques historiques passionnantes.
- Quelques textes de certains des principaux acteurs [7, 12, 14, 16].
- Une excellente présentation synthétique de l'émergence des idées quantiques est l'ouvrage [41], principalement tourné vers la question de l'interprétation de la mécanique quantique.
- Un livre spécialisé est [24].
- De nombreuses informations sont disponibles sur le site internet <http://nobelprize.org>.

ANNEXE 1.B : QUELQUES NOTIONS DE MÉCANIQUE ANALYTIQUE

Nous faisons quelques rappels de mécanique analytique qui pourront être utiles pour la suite.

• Action

On postule l'existence d'une fonctionnelle²⁷ de la trajectoire $x(t)$, $t \in [t_1, t_2]$, appelée *action*, stationnaire sur les trajectoires physiques. C'est le *principe de moindre action* (Pierre Louis Moreau de Maupertuis (1698-1759) et Joseph Louis, comte de Lagrange (1736-1813), né à Turin et appelé Giuseppe Lodovico Lagrangia de l'autre côté des Alpes).

Dans le cas libre, le principe d'invariance galiléenne conduit à $S[x] \propto \int_{t_1}^{t_2} dt \dot{x}(t)^2$. En présence d'un potentiel $V(x)$ l'action est donnée par

$$S[x] = \int_{t_1}^{t_2} dt \left[\frac{1}{2} m \dot{x}(t)^2 - V(x(t)) \right]. \quad (1.25)$$

On vérifie que parmi toutes les trajectoires partant de $x(t_1) = x_1$ et arrivant en $x(t_2) = x_2$, celles qui rendent stationnaire l'action sont les solutions de la relation fondamentale de la dynamique. La mécanique classique peut être construite de deux manières équivalentes : soit en postulant la proportionnalité de l'accélération et de la force (Newton), soit à partir du principe de moindre action (Maupertuis).

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

1.5. Premières conséquences importantes

Vérifions cette assertion : notons $x_c(t)$ la solution minimisant l'action et posons $\delta x(t) = x(t) - x_c(t)$. La variation de l'action $\delta S \stackrel{\text{def}}{=} S[x] - S[x_c]$ est calculée sans peine :

$$\delta S = [m\dot{x}_c(t)\delta x(t)]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} dt \delta x(t)[m\ddot{x}_c(t) + V'(x_c(t))] \quad (1.26)$$

Parmi toutes les solutions issues et arrivant en deux points donnés, i.e. $\forall \delta x(t)$ tels que $\delta x(t_1) = \delta x(t_2) = 0$, l'action est stationnaire pour x_c solution de $m\ddot{x}_c(t) = -V'(x_c(t))$. On a bien retrouvé la relation fondamentale de la dynamique pour un champ de force dérivant du potentiel $V(x)$.

• Lagrangien

On introduit le lagrangien $L(x, \dot{x})$, fonction locale des variables cinématiques (ici $L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x)$) permettant d'exprimer l'action comme $S = \int_{t_1}^{t_2} dt L(x(t), \dot{x}(t))$. Le principe de moindre action conduit donc à l'équation du mouvement (équation d'Euler-Lagrange) :

$$\frac{\delta S}{\delta x(t)} = \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = 0 \quad (1.27)$$

où $\frac{\delta S}{\delta x(t)}$ est la dérivée fonctionnelle, définie par $S[x + \delta x] = S[x] + \int dt \delta x(t) \frac{\delta S}{\delta x(t)} + O(\delta x^2)$.

• Énergie et impulsion

Nous considérons une transformation de la coordonnée temporelle $t \rightarrow t' = t + \delta t$ et de la trajectoire $x(t) \rightarrow x'(t') = x(t) + \delta x(t)$. Nous déduisons la variation x à temps coïncidents $x'(t) \simeq x(t) + \delta x(t) - \delta t \dot{x}(t)$. Nous pouvons calculer la variation de l'action correspondant à la transformation, $\delta S = \int_{t_1}^{t_2'} dt' L(x'(t'), \dot{x}'(t')) - \int_{t_1}^{t_2} dt L(x(t), \dot{x}(t))$:

$$\delta S = \delta t \left[L - \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right]_{t_1}^{t_2} + \left[\delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} dt \left[\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right] \delta x(t) \quad (1.28)$$

Le troisième terme s'annule si nous considérons la variation de l'action pour des trajectoires physiques solutions de l'équation d'Euler-Lagrange (1.27).

Si nous considérons une transformation $\delta t \neq 0$ et $\delta x(t) = 0$, la variation de l'action associée aux trajectoires physiques est donnée par $\delta S = \delta t [L - \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}]_{t_1}^{t_2}$. Nous obtenons l'expression de la quantité conservée lors d'une translation temporelle (l'énergie) :

$$H = \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - L. \quad (1.29)$$

Lorsque $L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x)$ on retrouve l'expression bien connue de l'énergie mécanique $H = \frac{m}{2}\dot{x}^2 + V(x)$.

Si nous considérons maintenant une transformation $\delta t = 0$ et $\delta x = \text{cste} \neq 0$, la variation d'action est $\delta S = [\delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}]_{t_1}^{t_2}$. Dans une situation respectant l'invariance par translation spatiale, l'action est conservée lors de la transformation. La constante du mouvement est le moment conjugué (l'impulsion) :

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}. \tag{1.30}$$

Nous venons ainsi de relier la conservation de l'énergie et l'impulsion à deux propriétés géométriques de l'espace temps : l'invariance par translation d'espace temps (théorème de Noether).

• *Équations de Hamilton*

On introduit la fonction de Hamilton (le hamiltonien) des variables conjuguées x et p : $H(x, p) \stackrel{\text{def}}{=} \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - L$. Les équations du mouvement prennent la forme

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \text{et} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x}. \tag{1.31}$$

• *Période du mouvement dans un potentiel unidimensionnel*

Une fois 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 $S_{\text{cl}}(x_2, t_2 | x_1, t_1) \stackrel{\text{def}}{=} S[x_{\text{cl}}]$. Nous exprimons maintenant l'action, non pas en fonction de la différence de temps $t_2 - t_1 = t$ mais en fonction de l'énergie E de la trajectoire. Nous introduisons :

$$\mathcal{S}(x_2 | x_1; E) = S_{\text{cl}}(x_2, t | x_1, 0) + E t. \tag{1.32}$$

En écrivant que $S_{\text{cl}} = \int_0^t dt' [\frac{m}{2} \dot{x}(t')^2 - V(x(t'))]$ et $E t = \int_0^t dt' [\frac{m}{2} \dot{x}(t')^2 + V(x(t'))]$ nous obtenons $\mathcal{S}(x_2 | x_1; E) = \int_0^t dt' m \dot{x}^2$ soit, en supposant que $x_2 > x_1$ et que la trajectoire ne possède pas de point de rebroussement,

$$\mathcal{S}(x_2 | x_1; E) = \int_{x_1}^{x_2} dx p(x) \quad \text{où} \quad p(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2m[E - V(x)]} \tag{1.33}$$

Exercice 1.3 (MF) On considère une particule d'énergie E piégée par potentiel confinant (par exemple sur la figure 1.8). On note a et $b > a$ les deux points tournants. Montrer que la période des oscillations est donnée par

$$T_{\text{cl}}(E) = 2 \int_a^b \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}[E - V(x)]}}. \tag{1.34}$$

Donner la relation entre cette période et l'action $\mathcal{S}(b|a; E)$. Appliquer le résultat (1.34) dans le cas d'un oscillateur harmonique.

1.5. Premières conséquences importantes

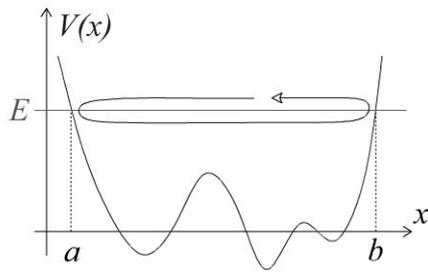


Figure 1.8 - Potentiel confinant.
 a et b sont les points tournants.

Pour en savoir plus

- On pourra trouver une présentation succincte et claire dans l'ouvrage [29].

ÉQUATION D'ONDE DE SCHRÖDINGER

2

2.1 ÉQUATION D'ONDE – PREMIÈRES APPLICATIONS

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

2.1.1 Construction de l'équation d'onde

En 1926, guidé par les idées de L. de Broglie, Schrödinger a proposé une équation d'onde afin de rendre compte des aspects ondulatoires de la matière. Comment construire une équation d'onde ? Celle-ci doit être linéaire pour permettre un **principe de superposition**. Nous devons donc chercher une relation linéaire entre les dérivées partielles de la fonction d'onde $\frac{\partial \psi}{\partial t}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}, \dots, \frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \dots$

- *Principe de correspondance*

Un fil conducteur est l'existence d'un « principe de correspondance » (Bohr) entre la théorie classique et la théorie quantique. En particulier celui-ci fait correspondre à la relation entre énergie et impulsion classique $E = \frac{p^2}{2m}$, une relation de dispersion quantique.

- *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

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

Chapitre 2 • Équation d'onde de Schrödinger

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

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

Cette construction ne donne toutefois aucune indication sur le sens que l'on doit attribuer à l'onde $\psi(x, t)$. Nous rappelons que la **fonction d'onde** s'interprète comme **l'amplitude de densité de probabilité pour trouver la particule 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'ondes 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 en général complexe.

• Équation de Schrödinger dépendant du temps

Généralisons cette construction en présence d'un potentiel. Partons de l'expression de l'énergie mécanique $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$ et procédons aux substitutions $E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ et $p \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$. Nous obtenons l'équation (1.13) :

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

qui décrit la dynamique quantique d'une particule non relativiste de masse m soumise à un potentiel $V(\vec{r}, t)$.

Remarque : L'équation de Schrödinger n'a pas été démontrée

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 (Bohr), 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 qui ne sera pas satisfait par ce raisonnement rappelons que cette démarche *ne constitue pas une démonstration* ; elle visait à formuler un *postulat* d'évolution, c'est-à-dire 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 qui seront étudiées dans la section 6.3.1 et le problème 6.1 page 118). 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 (cf. chapitre 6).

2.1.2 Densité et courant de probabilité

Nous avons vu que si la particule 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 naturel d'associer une *densité de courant de probabilité* \vec{J}_ψ afin de caractériser le flot de la probabilité. Les deux quantités doivent satisfaire une équation de conservation

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

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 :

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

Remarquons que la densité de courant fait apparaître l'opérateur de vitesse, $\frac{\vec{p}}{m} \rightarrow \frac{\hbar}{mi} \vec{\nabla}$, « sandwiché » entre la fonction d'onde et sa conjuguée.

- *Onde plane*

L'onde plane, décrivant une particule d'impulsion $\vec{p} = \hbar k$ et d'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$,

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = A \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\hbar k^2}{2m} t), \quad (2.6)$$

est associée à la densité de probabilité uniforme $\rho_\phi = |A|^2$ et à la densité de courant de probabilité $\vec{J}_\phi = \frac{\hbar \vec{k}}{m} |A|^2$. 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 $V(\vec{r}, t) \rightarrow V(\vec{r})$ – Équation de Schrödinger stationnaire

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

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. sous une forme *séparable* (espace/temps)

$$\psi_{\text{statio.}}(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}. \quad (2.7)$$

Chapitre 2 • Équation d'onde de Schrödinger

Un tel état est appelé « **état stationnaire** ». En effet, la densité de probabilité $|\psi_{\text{statio.}}(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2$ est alors indépendante du temps (d'où la dénomination d'état stationnaire).

- *Conservation de la probabilité pour un état stationnaire*

Puisque la densité $\rho_{\psi_{\text{statio.}}} = |\psi_{\text{statio.}}(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2$ est indépendante du temps, l'équation de conservation prend la forme

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{\psi_{\text{statio.}}} = 0. \quad (2.8)$$

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

- *Équation de Schrödinger stationnaire*

La partie spatiale de la fonction d'onde satisfait l'équation différentielle $E\varphi(\vec{r}) = (-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}))\varphi(\vec{r})$, que nous écrivons dans le cas unidimensionnel :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\varphi(x) = E \varphi(x) \quad (2.9)$$

Une fois connues l'ensemble des solutions stationnaires, i.e. l'ensemble des couples $\{E_n, \varphi_n(x)\}$ que nous supposons ici pouvoir être indicés par un entier n , nous pouvons écrire la solution générale de l'équation de Schrödinger temporelle comme une combinaison linéaire :

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.10)$$

où les coefficients c_n dépendent des conditions initiales. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au chapitre 5. Pour l'instant nous nous concentrons sur les solutions stationnaires.

Pour terminer, notons que la notion d'état stationnaire n'est pas nouvelle. Elle a dû être abordée dans les cours de physique ondulatoire, par exemple lorsqu'on étudie les modes propres de vibration d'une corde vibrante, ou les modes transverses d'un guide d'onde.

Exercice 2.1 (MF) Continuité de la solution de l'équation de Schrödinger

Soit $K(x)$ une fonction connue, **finie** sur un intervalle $[a, b]$ (mais pas nécessairement continue).

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

2.1. Équation d'onde – Premières applications

- b) Soit $\varphi(x)$ la solution de l'équation de Schrödinger stationnaire (2.9). Montrer que $\varphi(x)$ et $\varphi'(x)$ sont continues sur $[a, b]$.
- c) On note $C^n([a, b])$ l'ensemble des fonctions dérivables n fois sur l'intervalle $[a, b]$ (C^0 correspond aux fonctions continues mais non dérivables). Montrer que si $V(x) \in C^n([a, b])$ alors $\varphi(x) \in C^{n+2}([a, b])$.

2.1.4 Potentiels constants par morceaux ($d = 1$)

L'équation de Schrödinger stationnaire peut être résolue analytiquement pour certaines familles de potentiels (on dit alors que le problème est intégrable) : le potentiel harmonique $V(x) = \lambda x^2$ que nous étudierons au chapitre 7, le potentiel de Pöschl-Teller $V(x) = \frac{\lambda}{\cosh^2(\alpha x)}$, le potentiel de Morse $V(x) = \lambda(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})$ (ces deux derniers cas sont étudiés dans le § 23 de [30]), etc.

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. Ce cas constitue un système modèle qui nous permettra de dégager quelques idées générales sur la phénoménologie sous-jacente à l'équation de Schrödinger stationnaire. Au-delà du cas d'école, ils peuvent nous permettre d'approcher des potentiels continus réalistes. Plus intéressant, notons qu'il est aujourd'hui possible de fabriquer des structures semi-conductrices permettant de réaliser en pratique de tels potentiels pour les électrons.

Nous expliquons maintenant le principe de la résolution de l'équation de Schrödinger lorsque $V(x)$ est constant par morceaux, puis l'illustrons sur quelques cas simples. D'autres exemples sont proposés dans les exercices.

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 (2.9) admet une **solution de type onde plane** (propagative) :

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = -k^2\varphi(x) \quad \left(\text{avec } \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \stackrel{\text{def}}{=} E - V_0\right) \Rightarrow \varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (2.11)$$

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

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = +q^2\varphi(x) \quad \left(\text{avec } \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \stackrel{\text{def}}{=} V_0 - E\right) \Rightarrow \varphi(x) = \tilde{A} e^{qx} + \tilde{B} e^{-qx} \quad (2.12)$$

a) 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 $V(x) = \text{cste}$* . Les solutions sont de la forme (2.11) ou (2.12)
- Étape 2 : *Normalisabilité de la fonction d'onde*. On s'assure que tous les termes permettent la normalisation de la fonction d'onde.
- 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** $\varphi'(x)$ (cf. 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 algébriques. Même 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. exercice 5.2).

- Étape 4 : *Pour un problème d'états liés : équation de quantification*. Dans un problème d'état(s) lié(s), 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'équations algébriques : $\mathcal{M}(E)C = 0$ où C est un vecteur regroupant les coefficients (notés ci-dessus A, B, \tilde{A} , etc.) 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*.

- 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.

Nous mettons maintenant en pratique la méthode sur un problème d'états liés et un problème de diffusion.

b) Illustration n°1 : un problème d'états liés

Nous considérons le potentiel représenté sur la figure 2.1 : $V(x) = \infty$ pour $x < -a$ (ce qui définit une région interdite d'accès), $V(x) = -V_0$ pour $-a < x < 0$ et $V(x) = 0$ pour $x > a$.

2.1. Équation d'onde - Premières applications

Lorsque son énergie est inférieure à la hauteur de la barrière, $-V_0 < E < 0$, le potentiel confine la particule. Nous écrivons la fonction d'onde dans les différentes régions de l'espace (étape 1) :

$$\varphi(x) = 0 \quad \text{pour } x < -a \quad (2.13)$$

$$= A e^{+iKx} + B e^{-iKx} \quad \text{pour } -a < x < 0 \quad (2.14)$$

$$= C e^{-qx} + D e^{qx} \quad \text{pour } x > 0 \quad (2.15)$$

où nous avons posé $E = \frac{\hbar^2}{2m}(K^2 - k_0^2) = -\frac{\hbar^2 q^2}{2m}$ et $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$; insistons sur le fait que K et q ne sont pas des paramètres indépendants mais permettent de reparamétriser l'énergie E de façon commode. Nous avons éliminé le terme e^{qx} divergeant à l'infini (étape 2).

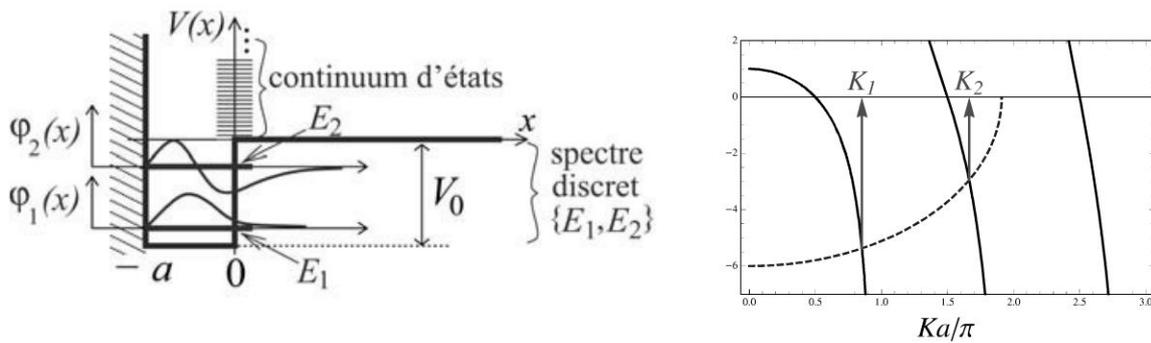


Figure 2.1 - Spectre discret et continuum.

Le potentiel confine la particule d'énergie $-V_0 < E < 0$; l'énergie est quantifiée (la résolution graphique de l'équation de quantification (2.20), sur la figure de droite, donne deux solutions) ; l'allure des deux fonctions d'onde est représentée. Pour $E > 0$, la particule est libre (sur \mathbb{R}^+) et l'énergie n'est pas quantifiée.

On raccorde les différentes solutions entre elles (étape 3). En $x = -a$ le potentiel devient infini. On impose seulement la *continuité*

$$A e^{-iKa} + B e^{iKa} = 0. \quad (2.16)$$

En $x = 0$ le potentiel présente une discontinuité mais reste cependant borné. On impose la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée :

$$A + B = C \quad (2.17)$$

$$iK(A - B) = -qC. \quad (2.18)$$

Les conditions de raccordement nous ont donc fourni 3 équations pour les 3 coefficients A , B et C , que nous écrivons sous la forme matricielle pour illustrer la méthode

générale décrite ci-dessus :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} e^{-iKa} & e^{iKa} & 0 \\ 1 & 1 & -1 \\ iK & -iK & q \end{pmatrix}}_{M(E)} \underbrace{\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}}_C = 0. \quad (2.19)$$

Le système n'admet de solution non triviale (i.e. différente de $A = B = C = 0$) que si le déterminant de la matrice est nul. Puisque la matrice est fonction de l'énergie E , à travers K et q , et des paramètres du problème, V_0 et a , la condition d'existence d'une solution normalisable se traduit donc par une équation sur l'énergie, i.e. par la **quantification** de celle-ci.

Maintenant que nous avons exposé l'idée générale, nous pouvons encore simplifier le calcul de la manière suivante. Reprenons : sur $[-a, 0]$ nous pouvons écrire $\varphi(x) = \tilde{A} \sin K(x + a)$ de manière à décrire l'annulation de la fonction d'onde en $x = -a$. Le raccordement avec $\varphi(x) = C e^{-qx}$ conduit en principe à deux équations. Toutefois l'équation de Schrödinger étant linéaire, elle ne nous donne aucune information sur la constante multiplicative globale, qui est obtenue *a posteriori* par normalisation (étape 5). Cette remarque nous permet d'éliminer une variable en imposant la continuité de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde : $\varphi'(x)$ et $\varphi(x)$ continues $\Rightarrow [\ln |\varphi|]'$ continue. Nous pouvons retenir **qu'il est toujours plus efficace d'imposer la continuité de $[\ln |\varphi(x)|]'$** .

Dans le cas présent les dérivées logarithmiques sont $[\ln |\varphi(x)|]' = K \cotg K(x + a)$ pour $-a < x < 0$ et $[\ln |\varphi(x)|]' = -q$ pour $x > 0$. Nous obtenons directement l'équation de quantification

$$K \cotg Ka = -q = -\sqrt{k_0^2 - K^2}. \quad (2.20)$$

On pourra vérifier, par un calcul plus fastidieux, que l'annulation du déterminant de la matrice (2.19) conduit bien à cette équation. Finalement nous pouvons résoudre en principe l'équation de quantification, au moins graphiquement (figure 2.1).

Nous pouvons facilement dénombrer les solutions de l'équation. Lorsque $k_0 a < \frac{\pi}{2}$ l'équation n'admet pas de solution, i.e. l'équation de Schrödinger ne possède pas d'état lié lorsque le puits est trop peu profond. Lorsque $\frac{\pi}{2}(2N - 1) < k_0 a < \frac{\pi}{2}(2N + 1)$, l'équation admet N solutions K_n avec $n \in \{1, \dots, N\}$ correspondant aux intersections des deux courbes. Le puits possède N états liés, d'énergies $E_n = \frac{\hbar^2(K_n^2 - k_0^2)}{2m} < 0$. La figure 2.1 illustre un cas où l'équation de quantification admet deux solutions. À gauche nous avons représenté l'allure des deux fonctions d'onde correspondantes. L'état fondamental ne s'annule qu'une fois sur le bord et décroît exponentiellement dans la barrière. L'état excité possède un nœud dans le puits et explore la région

2.1. Équation d'onde – Premières applications

classiquement interdite sur une plus grande distance que l'état fondamental puisque $q_2 < q_1$ où $q_n \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{k_0^2 - K_n^2}$.

Dans la limite $k_0 a \rightarrow \infty$ (puits très profond) les solutions correspondent aux positions des asymptotes de \cotg , i.e. nous retrouvons les solutions obtenues dans la section 1.5.3 pour le puits infini : $K_n \simeq \frac{n\pi}{a}$ avec $n = 1, 2, 3, \dots$.

c) Illustration n°2 : un problème d'états de diffusion

Nous étudions maintenant les états d'énergie $E > 0$ (toujours pour le potentiel de la figure 2.1). La solution sur l'intervalle $x \in [-a, 0]$ est toujours de la forme (2.14). Pour $x \in [0, \infty[$ la solution est maintenant de type propagative : (2.15) est remplacée par

$$\varphi(x) = C e^{+ikx} + D e^{-ikx} \quad \text{pour } x > 0 \quad (2.21)$$

où $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K^2 + k_0^2)$. La fonction d'onde dépend de quatre coefficients A, B, C et D , pour trois équations de raccordement : l'équation (2.16) et les deux équations suivantes

$$A + B = C + D \quad (2.22)$$

$$iK(A - B) = ik(C - D) \quad (2.23)$$

[ces deux dernières équations remplacent (2.17,2.18)]. Nous pouvons donc exprimer trois des coefficients en fonction du quatrième, pour toute énergie $E \in [0, \infty[$. L'équation de Schrödinger admet donc une solution $\forall E \in [0, \infty[$; l'énergie n'est pas quantifiée, on dit que « le spectre des énergies est **continu** », ou qu'il y a un **continuum** d'états.

Nous simplifions le calcul comme précédemment en écrivant $\varphi(x) = \tilde{A} \sin K(x+a)$. Le raccordement avec l'expression (2.21) est plus aisément réalisé en imposant la continuité de la dérivée logarithmique, $K \cotg Ka = ik \frac{C-D}{C+D}$, ce qui conduit à

$$r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C}{D} = -\frac{\cos Ka + i \frac{k}{K} \sin Ka}{\cos Ka - i \frac{k}{K} \sin Ka}. \quad (2.24)$$

Nous notons r le rapport des amplitudes. On vérifie que lorsque $V_0 = 0$, $r = -e^{2ika}$, comme il se doit. On obtient sans difficulté que le courant de probabilité pour $x > 0$ est donné par $J_\varphi = \frac{\hbar k}{m} (|C|^2 - |D|^2)$; les deux contributions s'interprètent comme un courant incident et un courant réfléchi. Le rapport des courants nous donne donc la probabilité de réflexion $R = \frac{|C|^2}{|D|^2} = |r|^2$. L'expression (2.24) montre que la probabilité de réflexion est $R = 1$ puisque l'onde est complètement réfléchi par le mur en $x = -a$. Nous verrons au chapitre 10 que l'étude de la phase de r révèle des informations intéressantes.

d) Barrière de potentiel rectangulaire dans le régime tunnel

Dans ce paragraphe nous considérons la situation d'une particule envoyée depuis l'infini sur une barrière de potentiel : $V(x) = V_0 > 0$ sur $[0, a]$ et $V(x) = 0$ partout ailleurs sur \mathbb{R} . Nous discutons la situation physique où la particule est incidente de la gauche avec une énergie inférieure à la barrière $E < V_0$. Classiquement la particule serait donc réfléchiée avec probabilité $R_{\text{class}} = 1$. Quantiquement, la solution de l'équation de Schrödinger décrit une solution qui traverse la barrière, on parle « d'effet tunnel » :

$$\varphi(x) = e^{ikx} + r e^{-ikx} \quad \text{si } x < 0 \quad (2.25)$$

$$= A e^{qx} + B e^{-qx} \quad \text{si } 0 < x < a \quad (2.26)$$

$$= t e^{ikx} \quad \text{si } a < x \quad (2.27)$$

où nous avons posé $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_0^2 - q^2)$ avec $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$. Une question intéressante est donc de déterminer *avec quelle probabilité la particule traverse la barrière*.

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 s'interprètent respectivement comme les amplitudes des ondes réfléchiée et transmise. Les quatre coefficients r, A, B et t peuvent être obtenus en appliquant les étapes de la méthode générale exposée ci-dessus (§ 2.1.4.a).

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

• *Probabilités de réflexion et de transmission*

Le calcul du courant de probabilité dans les différentes régions nous permet de définir des probabilités de réflexion et de transmission :

$$R \stackrel{\text{def}}{=} \left| \frac{J_{\text{refl}}}{J_{\text{inc}}} \right| \quad \text{et} \quad T \stackrel{\text{def}}{=} \left| \frac{J_{\text{trans}}}{J_{\text{inc}}} \right| \quad (2.28)$$

Justifions ces expressions : pendant un temps Δt , le nombre moyen de particules incidentes est $N_{\text{inc}} = |J_{\text{inc}}| \Delta t$ et le nombre moyen de particules réfléchies $N_{\text{refl}} = |J_{\text{refl}}| \Delta t$. La probabilité pour qu'une particule soit réfléchiée est donnée par la fraction des particules ayant été réfléchies $R = N_{\text{refl}}/N_{\text{inc}} = |J_{\text{refl}}/J_{\text{inc}}|$.

D'après le résultat de l'exercice précédent on voit donc que les probabilités sont reliées aux coefficients par $R = |r|^2$ et $T = |t|^2$.

2.1. Équation d'onde – Premières applications

Attention, en général c'est bien le rapport des courants de probabilité qui mesure la probabilité de réflexion/transmission, et pas nécessairement 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 2.16 sur le franchissement de la marche de potentiel).

Exercice 2.3 (MF) Effet tunnel. Écrire les équations de raccordement pour la fonction d'onde. En déduire les amplitudes r et t en fonction de k_0 et a . Donner l'expression de t dans la limite $qa \gg 1$. Vérifier que $R + T = 1$.

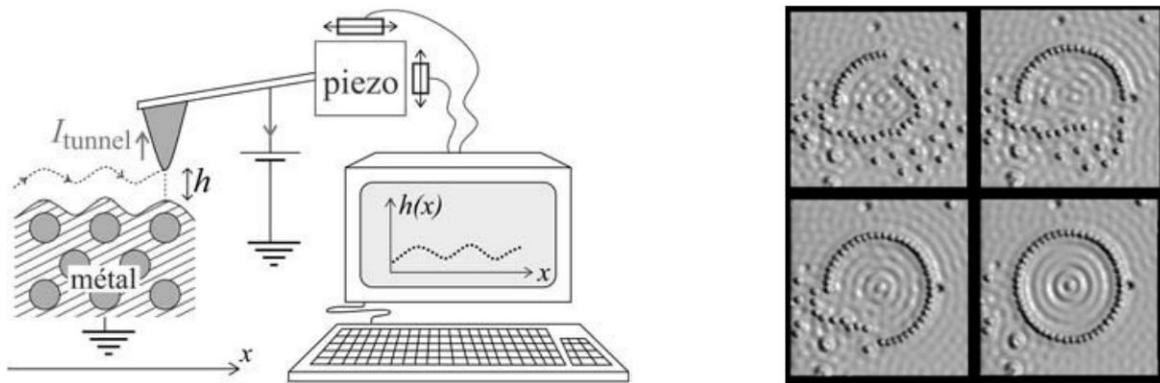


Figure 2.2 - Microscope à effet tunnel (STM).

À gauche : Principe du STM. À droite : Atomes de fer sur une surface de cuivre déplacés à l'aide de la pointe d'un STM (Image originally created by IBM Corporation ; M.F. Crommie, C.P. Lutz & D.M. Eigler, Science 262 (1993), p. 218). La « taille d'un atome » est de l'ordre d' $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, ce qui indique l'échelle de la figure.

Application : microscope à effet tunnel. Dans la limite où la barrière est épaisse ($k_0 a \gg 1$), la fonction d'onde décroît exponentiellement en pénétrant dans la barrière (cf. figure 2.4) et l'amplitude de transmission se comporte comme

$$t \sim e^{-qa} = \exp -\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \quad \text{pour } qa \gg 1. \quad (2.29)$$

L'effet tunnel a des conséquences très importantes du point de vue fondamental mais aussi technologique. Il est la base d'un type de microscopes permettant de sonder les échelles atomiques : le microscope à effet tunnel (STM pour « scanning tunneling microscope »), inventé et réalisé par Binnig et Rohrer dans les années 1980. C'est cette invention qui permet aujourd'hui de « voir » des atomes déposés sur des surfaces métalliques, mais aussi de les déplacer (cf. figure 2.2).

Nous en expliquons brièvement le principe (illustré sur la partie gauche de la figure 2.2) : une pointe métallique est placée à une distance h au-dessus de la surface métallique dont on souhaite étudier le relief. Lorsqu'elle est suffisamment proche, une différence de potentiel entre la pointe et la surface induit un faible courant tunnel $I_{\text{tunnel}} \propto |t|^2 \propto e^{-2qh}$ (le petit espace entre la surface et la pointe joue le rôle de la barrière tunnel pour les électrons du métal). Un cristal piezoélectrique permet de déplacer la pointe (en hauteur et latéralement) sur des

échelles atomiques. Lorsque la pointe s'éloigne de la surface le courant tunnel varie rapidement avec la distance $I_{\text{tunnel}} \propto e^{-2qh}$, ce qui permet de contrôler très précisément la distance pointe-surface et de la maintenir constante au cours du balayage de la surface. Le déplacement de la pointe est enregistré.

Exercice 2.4 (D) Comment interpréter les petites ondes à l'intérieur du cercle d'atomes sur la figure 2.2?

e) Barrière de potentiel rectangulaire dans le régime $E > V_0$

Exercice 2.5 (MF) Dédurre (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.

Les énergies pour lesquelles $|t| = 1$ et $r = 0$ sont appelées des **transparences** (on parle également de phénomène de résonance), cf. figure 2.4. Elles correspondent à $qa = n\pi$ qui exprime un accord de phase après un aller-retour dans la barrière. Nous traçons sur la figure 2.3 l'allure de l'état stationnaire pour $E > V_0$ hors condition de résonance (au centre) et lorsque $qa = n\pi$ (à droite). La probabilité de transmission en fonction de l'énergie est représentée sur la figure 2.4.

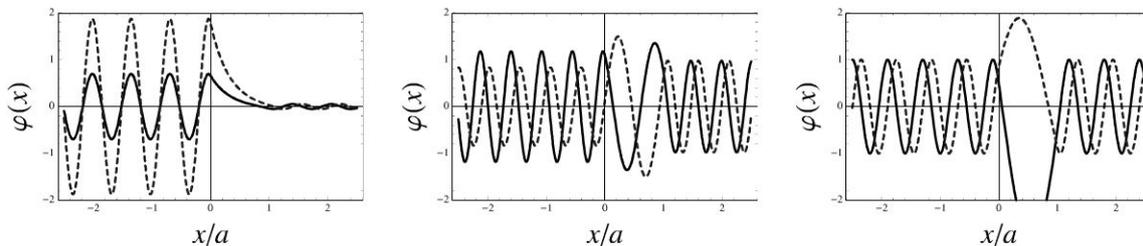


Figure 2.3 - État stationnaire décrivant une particule arrivant sur une barrière de potentiel rectangulaire.

Fonction d'onde à trois énergies (pour $k_0 a = 10$). Ligne continue noire : $\text{Re}[\varphi(x)]$; Ligne bleue en tirets : $\text{Im}[\varphi(x)]$. À gauche : $ka = 9.5$, régime de l'effet tunnel; la fonction d'onde s'amortit exponentiellement dans la barrière. Au milieu : $ka = 12$, l'onde est partiellement transmise. À droite : $ka = \sqrt{\pi^2 + (k_0 a)^2}$, l'onde est entièrement transmise pour la première transparence.

2.2 FONCTION D'ONDE DANS L'ESPACE DES IMPULSIONS

Il est conseillée de consulter l'annexe 2.A (page 53) où sont rappelées les principales propriétés de la transformation de Fourier.

2.2. Fonction d'onde dans l'espace des impulsions

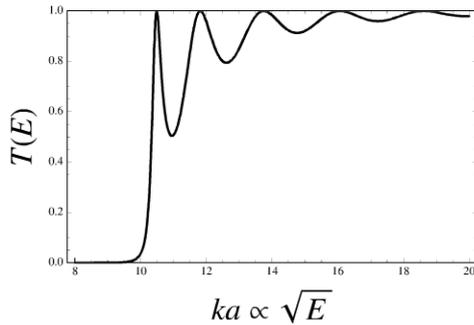


Figure 2.4 - Probabilité de transmission.

Probabilité de transmission à travers la barrière rectangulaire en fonction de ka pour $k_0 a = 10$. Le régime tunnel correspond à $k < k_0$. Les transparences correspondent à $T = 1$.

Dans cette brève section, nous introduisons une nouvelle représentation de la fonction d'onde, sa transformée de Fourier :

$$\tilde{\psi}(p) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi_p^*(x) \psi(x) \quad (2.30)$$

La fonction que multiplie $\psi(x)$ dans l'intégrale est le conjugué de l'onde plane $\phi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ipx/\hbar}$. La transformée de Fourier $\tilde{\psi}(p)$ s'interprète donc comme le produit scalaire, défini par l'éq. (1.9), entre l'état ψ et l'état ϕ_p :

$$\tilde{\psi}(p) = \langle \phi_p | \psi \rangle \quad (2.31)$$

Nous discuterons en détail la question de l'orthonormalisation des bases continues de fonctions, plus tard dans la section 3.2, et montrerons que le facteur $(2\pi\hbar)^{-1/2}$ est la constante de normalisation de l'onde plane.

Cette interprétation 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 la particule 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 superposition d'ondes planes :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tilde{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \phi_p(x) \tilde{\psi}(p) \quad (2.32)$$

ce qu'on interprète comme la décomposition du « vecteur » ψ sur les « vecteurs » de base ϕ_p .

Puisque la transformation de Fourier est inversible, les deux fonctions, $\psi(x)$ et $\tilde{\psi}(p)$, contiennent exactement la même information, présentée différemment. La section qui suit va illustrer l'intérêt qu'il y a à disposer de ces deux représentations.

2.3 INÉGALITÉS DE HEISENBERG

2.3.1 Moyennes des grandeurs physiques

Considérons une particule dans un état quantique $\psi(x)$. Une mesure de la position de la particule 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

$$\langle x \rangle_\psi = \int dx |\psi(x)|^2 x. \quad (2.33)$$

De même, la valeur moyenne quantique de toute fonction de x est donnée par

$$\langle f(x) \rangle_\psi = \int dx |\psi(x)|^2 f(x). \quad (2.34)$$

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

$$\Delta x_\psi^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle x^2 \rangle_\psi - \langle x \rangle_\psi^2 \quad (2.35)$$

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 :

$$\langle p \rangle_\psi = \int dp |\tilde{\psi}(p)|^2 p. \quad (2.36)$$

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 (2.48) et la propriété (2.47) :

$$\langle p \rangle_\psi = \frac{\hbar}{i} \int dx \psi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx}, \quad (2.37)$$

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 $\langle p^2 \rangle_\psi = \int dx \psi^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\right)^2 \psi(x) = \hbar^2 \int dx \left|\frac{d\psi(x)}{dx}\right|^2$.

2.3.2 Inégalité de Heisenberg

- *Théorème*

$$\Delta x_\psi \Delta p_\psi \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.38)$$

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. La constante de Planck fixe une limite inférieure sur le produit des fluctuations quantiques, i.e. des incertitudes de mesure des deux variables conjuguées (x et p). Dans la description ondulatoire de Schrödinger, c'est une simple *propriété liant une fonction et sa transformée de Fourier*, comme nous le constatons dans la démonstration donnée ci-dessous. On rencontre ce type d'inégalité dans la physique ondulatoire, quelle que soit la nature du phénomène (optique, acoustique, etc.) [38].

Démonstration de l'inégalité. Considérons une 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 choix est assuré en considérant une fonction d'onde réelle ; pour une justification physique, cf. note 4, page 75). De même que la largeur de la fonction est définie par $\Delta x_\psi^2 \stackrel{\text{def}}{=} \int dx x^2 |\psi(x)|^2$, nous introduisons la largeur de la transformée de Fourier $\Delta k_\psi^2 \stackrel{\text{def}}{=} \int dk k^2 |\tilde{\psi}(k)|^2 = \int dx \left[\frac{1}{i} \frac{d\psi(x)}{dx} \right]^* \left[\frac{1}{i} \frac{d\psi(x)}{dx} \right] = \int dx \left| \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2$ (nous avons utilisé l'égalité de Parseval-Plancherel).

Nous formons le polynôme $P(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \int dx \left| x\psi(x) + \lambda \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2$. Étant défini positif, le discriminant de ce polynôme du second degré en λ , $P(\lambda) = \Delta k_\psi^2 \lambda^2 + \lambda + \Delta x_\psi^2$, est négatif : Discriminant = $1 - 4\Delta x_\psi^2 \Delta k_\psi^2 \leq 0$. Nous déduisons $\Delta x_\psi \Delta k_\psi \geq \frac{1}{2}$, d'où (2.38) en utilisant $p = \hbar k$. Cette inégalité exprime que, si la fonction $\psi(x)$ est étroite, sa transformée de Fourier $\tilde{\psi}(k)$ est large, et vice-versa.

Interprétation énergétique. Revenons sur un point qui a été évoqué dans la section 1.5.3 : nous considérons une particule soumise à un potentiel $V(x)$ confinant, i.e. $E < V(x \rightarrow \pm\infty)$, avec un unique minimum (absolu et local), comme par exemple $V(x) \propto |x|^\beta$ avec $\beta > 0$. La minimisation de l'énergie potentielle favorise le confinement ($\Delta x \rightarrow 0$). L'énergie cinétique est abaissée pour $\Delta p \rightarrow 0$, ce qui se traduit par un déconfinement : $\Delta x \gtrsim \hbar/\Delta p \rightarrow \infty$, d'après l'inégalité de Heisenberg. La minimisation de l'énergie mécanique conduit donc à établir un compromis entre les deux effets. Nous verrons dans l'exercice 7.1 ou dans un exemple traité dans la section 13.2, que ce type d'argument permet d'obtenir une bonne estimation de l'énergie du fondamental.

À propos des malentendus sur les inégalités de Heisenberg. On parle parfois de « principe d'incertitude » pour désigner les inégalités de Heisenberg (en allemand : « unbestimmtheit », i.e. « indétermination »). Essayons de dissiper un certain nombre de confusions et malentendus véhiculés par cette dénomination populaire mais malencontreuse. Tout d'abord, il ne s'agit pas d'un « principe », puisque nous le démontrons ! Dans l'approche schrödingerienne, l'inégalité n'a rien de mystérieux et coïncide avec une propriété bien connue de la transformation de Fourier [cf. annexe 2.A, éq. (2.46)] : *elle découle donc directement du choix d'une description ondulatoire.*

L'inégalité de Heisenberg souligne que la nature des concepts quantiques (la fonction d'onde décrivant l'état de la particule) ne permet pas de définir simultanément

position et impulsion (les attributs d'une particule ponctuelle) avec une précision arbitrairement grande : la question de déterminer simultanément x et p n'a pas de sens dans ce cadre, ce qui est lié à la difficulté à associer une position et une impulsion à une onde. Autrement dit, on ne peut pas concevoir d'expérience qui mesurerait simultanément ces deux grandeurs physiques. Repensons à l'expérience d'Young (§ 1.5.2.a) soutenant l'idée de dualité onde-corpuscule. La nature corpusculaire est révélée par une tache sur un écran, mais dans ce cas l'information sur l'impulsion est perdue. 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 montre que les mesures des grandeurs x et p sont incompatibles. L'exercice 2.18, page 62, propose une expérience de pensée qui illustre cette difficulté. On touche ici aux conséquences de l'abandon du concept classique de trajectoire : l'inégalité de Heisenberg nous rappelle que l'image classique d'une particule ponctuelle doit être abandonnée.

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 spatiale, ce qui veut dire que l'on étudie l'amplitude de probabilité en un point en fonction du temps, la fonction d'onde a une dépendance temporelle qui peut être décomposée sur des ondes planes :

$$\psi(t) = \int dE \tilde{\psi}(E) e^{-iEt/\hbar}. \quad (2.39)$$

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 :

$$\boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (2.40)$$

On trouvera une illustration plus précise de la relation dans les exercices 5.3 et 5.6. Une conséquence très importante de l'inégalité sera discutée à la fin du livre (§ 15.2.3.d).

À retenir

- Résolution des problèmes où le potentiel est constant par morceaux.
- 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 une particule.
- Le sens physique de $\tilde{\psi}(p)$.

- Les inégalités de Heisenberg (2.38) et (2.40).

Pour en savoir plus

- Les idées présentées dans la section 2.1.4.a peuvent être généralisées pour des potentiels arbitraires : par exemple, cf. chapitre 16 de [17].
- L'ouvrage [35] offre une discussion physique intéressante des inégalités de Heisenberg.
- Sur les problèmes d'interprétation des inégalités de Heisenberg, on pourra se reporter au chapitre 5 de [41].

ANNEXE 2.A : TRANSFORMATION DE FOURIER

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 l'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).

2.A.1 Séries de Fourier (transformation de Fourier discrète)

Une fonction complexe $\psi(x)$ définie sur un intervalle $[-L/2, L/2]$ (ou une fonction périodique sur \mathbb{R} , de période L) peut être décomposée sous forme d'une série de Fourier :

$$\psi(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \tilde{\psi}_n e^{ik_n x} \quad \text{où } k_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi n}{L}. \quad (2.41)$$

Les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\psi}_n = \int_{-L/2}^{+L/2} \frac{dx}{L} \psi(x) e^{-ik_n x}. \quad (2.42)$$

Si nous augmentons L , le spectre des fréquences $k_n = 2\pi n/L$ devient alors de plus en plus dense. À la limite $L \rightarrow \infty$ les formules précédentes correspondent à la décomposition d'une fonction $\psi(x)$ définie sur \mathbb{R} . Discutons précisément cette limite : on remplace les composantes par une fonction $\tilde{\psi}(k_n) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{L}{\sqrt{2\pi}} \tilde{\psi}_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \psi(x) e^{-ik_n x}$. La somme sur les k_n est remplacée par une

intégrale $\sum_n \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk_n$; la décomposition de la fonction sur ses composantes de Fourier prend la forme $\psi(x) = \sum_n \tilde{\psi}_n e^{ik_n x} \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk_n \frac{\sqrt{2\pi}}{L} \tilde{\psi}(k_n) e^{ik_n x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_n \tilde{\psi}(k_n) e^{ik_n x}$.

Exercice 2.6 (F) Calculer les coefficients de Fourier de la fonction « dents de scie » $s(x) = x$ pour $x \in [-L/2, L/2]$.

2.A.2 Transformation de Fourier

a) Définition

Soit $\psi(x)$ une fonction sommable sur \mathbb{R}^1 , sa transformée de Fourier est définie comme :

$$\tilde{\psi}(k) = \mathcal{F}[\psi(x)] \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{-ikx}. \quad (2.43)$$

La transformée de Fourier inverse

$$\psi(x) = \mathcal{F}^\dagger[\tilde{\psi}(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \tilde{\psi}(k) e^{ikx} \quad (2.44)$$

exprime la décomposition de la fonction $\psi(x)$ sur une base d'ondes planes 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 [6, tome 2].

b) Quelques propriétés

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

$$\mathcal{F}[\alpha f(x) + \beta g(x)] = \alpha \tilde{f}(k) + \beta \tilde{g}(k). \quad (2.45)$$

- 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 $a \in \mathbb{R}^+$

$$\mathcal{F}[\psi(x/a)] = a \tilde{\psi}(ka). \quad (2.46)$$

Cette propriété joue un rôle particulièrement important en mécanique quantique (cf. § 2.3 sur les inégalités de Heisenberg).

1. Une 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 sur \mathbb{R} .

Exercice 2.7 (F) Calculer les transformées de Fourier de la fonction « porte » : $\pi_a(x) = \frac{1}{a}$ si $|x| < a/2$ et $\pi_a(x) = 0$ si $|x| > a/2$. Puis de la fonction « toile de tente » $t_a(x) = \frac{1}{2a}e^{-|x|/a}$

- La dérivation :

$$\mathcal{F} \left[\frac{d\psi(x)}{dx} \right] = ik \tilde{\psi}(k) \tag{2.47}$$

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. Par exemple, l'équation différentielle $\sum_{n=0}^N a_n \psi^{(n)}(x) = j(x)$ devient $[\sum_{n=0}^N a_n (ik)^n] \tilde{\psi}(k) = \tilde{j}(k)$.

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x)^* \chi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \tilde{\psi}(k)^* \tilde{\chi}(k) \tag{2.48}$$

Nous verrons au chapitre 3 que cette relation correspond à écrire le produit scalaire dans deux bases différentes.

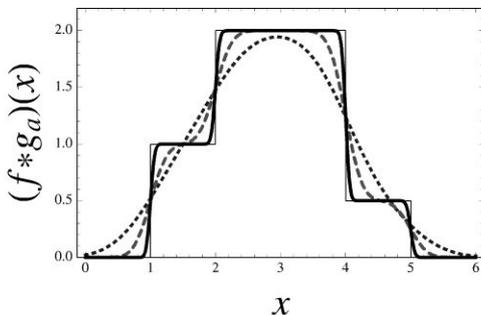


Figure 2.5 - Convolution.

Convolution de la fonction $f(x)$, représentée tracée en trait continu fin, par une gaussienne $g_a(x)$ de largeur a pour $a = 0.5$ (pointillés) 0.2 (tirets) et 0.05 (ligne continue).

c) Produit de convolution

$$(f * g)(x) = (g * f)(x) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dy f(x - y) g(y) \tag{2.49}$$

L'effet de la convolution est illustré sur la figure 2.5. Dans l'espace de Fourier, le produit de convolution est remplacé par un simple produit :

$$\mathcal{F}[(f * g)(x)] = \sqrt{2\pi} \tilde{f}(k) \tilde{g}(k). \tag{2.50}$$

On pourra facilement démontrer toutes ces propriétés à titre d'exercice.

- Transformée de Fourier d'une gaussienne : $g_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} \Rightarrow \tilde{g}_1(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-k^2/2} = g_1(k)$.

Exercice 2.8 (MF) Pour illustrer l'intérêt de l'équation (2.50), calculer la convolution de deux gaussiennes $g_a(x)$ et $g_b(x)$ où $g_a(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} e^{-x^2/(2a^2)}$.

ANNEXE 2.B : DISTRIBUTIONS

Nous introduisons 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 [45, 6] ou [27] pour une présentation plus rapide.

2.B.1 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

$$\int_{\mathbb{R}} dx \varphi(x) = 1. \quad (2.51)$$

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

$$\delta^\epsilon(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\epsilon} \varphi\left(\frac{x}{\epsilon}\right) \quad \text{donc} \quad \int_{\mathbb{R}} dx \delta^\epsilon(x) = 1. \quad (2.52)$$

On peut vérifier que plusieurs candidates possibles pour $\varphi(x)$ sont : *i*) la fonction porte $\pi_{1/2}(x) = \theta_H(1/2 - |x|)$; *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 $g_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$.

Exercice 2.9 (F) Dessiner l'allure de $\varphi(x)$ et $\delta^\epsilon(x)$ en supposant que $\varphi(x)$ est une fonction régulière ayant son maximum en $x = a$ et décroissant rapidement vers zéro : $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \varphi(x) = 0$. Quelle est la position du maximum de $\delta^\epsilon(x)$?

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

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int dx \delta^\epsilon(x) f(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int du \varphi(u) f(\epsilon u). \quad (2.53)$$

Si nous pouvons intervertir limite et intégrale² nous obtenons $f(0) \int du \varphi(u)$, i.e.

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int dx \delta^\epsilon(x) f(x) = f(0). \quad (2.54)$$

Nous allons encore plus loin et admettons 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 » ! Cette formulation provocatrice est toutefois imprécise : le point important est que, bien qu'elle soit nulle partout sauf à l'origine, le poids de la distribution y est concentré $\int dx \delta(x) = 1$. Cet objet n'est pas une fonction mais une « distribution », appelée la *distribution de Dirac* :

$$\delta(x) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta^\epsilon(x). \quad (2.55)$$

L'objet de la théorie des distributions [45] est de montrer qu'il est possible de donner un sens mathématique précis à cet objet. Pour ce qui nous intéresse il nous suffit de nous souvenir de la relation fondamentale, dont toutes les propriétés découlent,

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) f(x) = f(0)} \quad (2.56)$$

Puisque la distribution de Dirac est nulle partout sauf à l'origine, notons qu'on peut omettre l'intégrale et écrire

$$\delta(x) f(x) = \delta(x) f(0). \quad (2.57)$$

Une translation de l'argument de la distribution nous donne

$$\int dx \delta(x - a) f(x) = f(a). \quad (2.58)$$

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 $\mu(x) = m \delta(x - a)$; pour plusieurs masses m_i placées en a_i , la distribution de masse est $\mu(x) = \sum_i m_i \delta(x - a_i)$.

2. On 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 $\lim_{n \rightarrow \infty} \int dx f_n(x) = \int dx \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x)$.

• *Propriétés*

Nous discutons maintenant quelques propriétés que nous pouvons aisément prouver en utilisant (2.56). Nous vérifions que la distribution est paire

$$\delta(-x) = \delta(x). \tag{2.59}$$

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

$$\delta(\lambda x) = \frac{1}{|\lambda|} \delta(x). \tag{2.60}$$

Cette propriété nous montre que si nous attribuons une dimension à la variable x , alors la distribution a la dimension inverse

$$[\delta(x)] = [x]^{-1} \quad (\text{analyse dimensionnelle}). \tag{2.61}$$

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, $f(x_i) = 0$. En utilisant (2.60) au voisinage de chaque zéro de la fonction nous obtenons

$$\delta(f(x)) = \sum_{x_i \text{ t.q. } f(x_i)=0} \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|} = \frac{1}{|f'(x)|} \sum_{x_i \text{ t.q. } f(x_i)=0} \delta(x - x_i). \tag{2.62}$$

Exercice 2.10 (MF) Montrer que $\delta(x^2) = \frac{1}{|x|} \delta(x)$. Indication : Considérer $\delta(x^2 - x_0^2)$. Vérifier que le « peigne de Dirac » peut s'écrire : $\delta(\frac{\sin \pi x}{\pi}) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - n)$.

Un autre intérêt de la distribution de Dirac est de permettre de donner un sens à la dérivée d'une fonction discontinue. Considérons l'exemple de la fonction de Heaviside

$$\theta_H(x) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 1/2 & \text{si } x = 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases} \tag{2.63}$$

Au sens des fonctions, $\theta_H(x)$ 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 comprendre 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 et vérifier que $\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \theta^\epsilon(x) = \theta_H(x)$]. On peut facilement vérifier que sa dérivée, $\frac{d}{dx} \theta^\epsilon(x) = \delta^\epsilon(x)$, tend vers $\delta(x)$ à la limite $\epsilon \rightarrow 0$. La théorie des distributions permet de permuter limite et dérivation, si bien que

$$\boxed{\theta'_H(x) = \delta(x)} \tag{2.64}$$

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 que nous pouvions directement déduire de la définition de la transformation de Fourier et de (2.56). Ce résultat nous montre que la distribution de Dirac se décompose sur les ondes planes $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ comme

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \tag{2.65}$$

C'est une 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 2.11 (F) À l'aide de cette dernière relation, vérifier que (2.44) est bien la transformation inverse de (2.43), c'est-à-dire : $\mathcal{F}^\dagger[\mathcal{F}[\psi(x)]] = \psi(x)$.

Exercice 2.12 (MF) La distribution de Dirac dans l'espace tridimensionnel 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 $\Delta V(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(\vec{r})$. Déduire que

$$\Delta \frac{-1}{4\pi r} = \delta(\vec{r}). \tag{2.66}$$

2.B.2 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 donner un sens rigoureux à cette idée. 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

$$\int_{-A}^{+B} dx f(x) \mathcal{PP} \frac{1}{x} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_{-A}^{-\epsilon} + \int_{+\epsilon}^{+B} \right) dx f(x) \frac{1}{x}. \tag{2.67}$$

La motivation de cette définition est claire : nous retranchons la contribution de l'intervalle $[-\epsilon, +\epsilon]$ responsable de la divergence de l'intégrale. En coupant le voisinage

Chapitre 2 • Équation d'onde de Schrödinger

de l'origine de manière *symétrique*, nous donnons un sens à l'intégrale, comme nous l'illustrons maintenant lorsque $f(x) = 1$:

$$\int_{-A}^{+B} dx \mathcal{P}\mathcal{P} \frac{1}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_{-A}^{-\epsilon} + \int_{+\epsilon}^{+B} \right) dx \frac{1}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\ln(\epsilon/A) + \ln(B/\epsilon) \right] = \ln(B/A). \quad (2.68)$$

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

En écrivant la valeur principale comme « $\mathcal{P}\mathcal{P} \frac{1}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\theta_H(|x|-\epsilon)}{x}$ » 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

$$\int_{-A}^{+B} dx f(x) \mathcal{P}\mathcal{P} \frac{1}{x} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-A}^{+B} dx \frac{f(x) x}{x^2 + \epsilon^2} \quad (2.69)$$

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

Exercice 2.13 (F) Vérifier que le résultat de l'intégrale $\int_{-A}^{+B} dx \mathcal{P}\mathcal{P} \frac{1}{x}$ est le 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 $\epsilon \rightarrow 0^+$:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dk e^{ikx - \epsilon k} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\epsilon - ix} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{ix}{x^2 + \epsilon^2} + \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \right). \quad (2.70)$$

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

$$\boxed{\int_0^\infty dk e^{ikx} = i \mathcal{P}\mathcal{P} \frac{1}{x} + \pi \delta(x) = \frac{i}{x + i0^+}} \quad (2.71)$$

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

2.14 (F) Conditions aux limites généralisées

On considère l'équation de Schrödinger libre en une dimension, $E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x)$ pour $x \in \mathbb{R}^+$. On impose une condition limite généralisée à l'origine

$$\psi'(0) = \lambda \psi(0) \quad (2.72)$$

Calculer le courant de probabilité à l'origine ; déduire une condition sur le paramètre λ . Résoudre l'équation de Schrödinger et discuter les cas limites $\lambda = 0$ et $\lambda \rightarrow \pm\infty$.

2.15 (MF) 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 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = [-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} - i\frac{q}{\hbar}\vec{A})^2 + q\phi] \psi(\vec{r}, t)$. 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 ?

2.16 (MF) Marche de potentiel

Soit le potentiel $V(x) = V_0 \theta_H(x)$ décrivant une marche de potentiel.

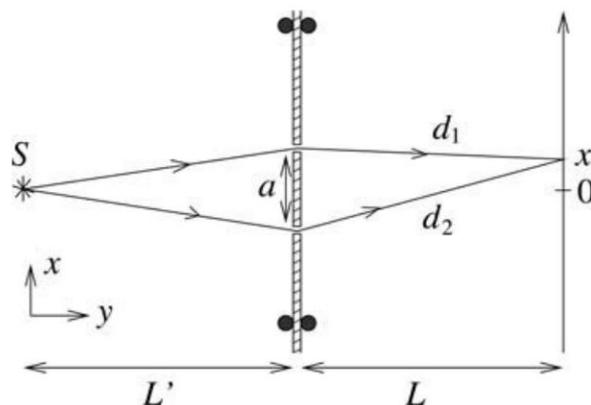
- Discuter la nature du spectre et les dégénérescences des états (pour $E < V_0$ et $E > V_0$).
- On s'intéresse aux états de diffusion d'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < V_0$. Montrer qu'ils sont de la forme $\psi(x) = e^{+ikx} + re^{-ikx}$ pour $x < 0$; et pour $x > 0$? Calculer r et vérifier en particulier que $|r| = 1$, ce qu'on interprètera. Justifier physiquement que l'état stationnaire peut être choisi réel. Tracer soigneusement l'allure de $\psi(x)$.
- On considère maintenant les états de diffusion d'énergie $E > V_0$, incidents de la gauche, i.e. tels que $\psi(x) = e^{+ikx} + re^{-ikx}$ pour $x < 0$ et $\psi(x) = Be^{+iKx}$ pour $x > 0$. Exprimer K en fonction de E . Calculer r et B (on pourra réutiliser les résultats de la question b). Déduire les probabilités de transmission T et de réflexion R . Discuter les limites $E/V_0 \rightarrow \infty$ et $E \rightarrow V_0^+$.

2.17 (MF) Inégalité de Heisenberg

- a) Soit une fonction d'onde gaussienne $\phi(x) = \frac{1}{(\pi a^2)^{1/4}} e^{-x^2/2a^2}$. Calculer Δx_ϕ , Δp_ϕ puis vérifier que le produit satisfait l'inégalité de Heisenberg.
- b) 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.

2.18 (MF) 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 . 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 :
 On suppose maintenant la plaque montée sur des roulements pour pouvoir se déplacer librement de haut en bas. 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 $x = 0$ et $L' \rightarrow \infty$, 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 $P_p = \pm \delta p_x$. Quelle est l'incertitude ΔX_p minimum sur la position de la plaque (en utilisant l'inégalité de Heisenberg $\Delta P_p \Delta X_p > \hbar$) ?
- 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 son impulsion) ?



FORMALISME DE DIRAC – POSTULATS (1)

3

« The main object of physical science is not the provision of pictures, but is the formulation of laws governing phenomena and the application of these laws to the discovery of new phenomena. »

The principles of quantum mechanics, Paul Dirac.

3.1 INTRODUCTION

Après avoir introduit l'équation d'onde de Schrödinger, nous donnons une autre présentation plus abstraite de la mécanique quantique. L'intérêt d'une telle reformulation peut se comprendre comme suit. 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 que la particule se trouve en x .
- Une représentation dans l'espace des impulsions : $\tilde{\psi}(p)$ représente l'amplitude de (densité de) probabilité pour que la particule 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 suppose un choix particulier de base, nous verrons que les fonctions d'onde $\psi(x)$ et $\tilde{\psi}(p)$ sont les « coordonnées » du vecteur d'état ψ dans des bases particulières.

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 le prochain chapitre, 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 complexes 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 nous raisonnons sur les fonctions d'onde en dimension $d = 1$ pour alléger les notations. La généralisation ne présente pas de difficulté.

3.2.1 Produit scalaire et orthonormalisation

- *Produit scalaire*

L'espace vectoriel \mathcal{F} est muni du produit hermitien

$$\langle \varphi | \psi \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int dx \varphi(x)^* \psi(x) \quad (3.1)$$

- *Orthonormalisation des bases discrètes*

Soit $\{u_n(x)\}$ une base discrète de fonctions d'onde orthonormées. Ses éléments satisfont la condition d'orthonormalisation

$$\int dx u_n^*(x) u_{n'}(x) = \delta_{n,n'}. \quad (3.2)$$

La relation de fermeture (ou de « complétude »), dont nous expliquerons le sens plus bas, joue un rôle dual

$$\sum_n u_n(x) u_n^*(x') = \delta(x - x'), \quad (3.3)$$

où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac (cf. annexe 2.B).

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 (F) 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 $\langle \psi | \chi \rangle = \sum_n \psi_n^* \chi_n$.

Exercice 3.2 (F) Les états stationnaires dans un puits infini sont $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ avec $n \in \mathbb{N}^*$. Vérifier que ces fonctions forment une base orthonormée pour les fonctions continues définies sur $[0, a]$. I.e. vérifier que $\int_0^a dx \varphi_n(x) \varphi_m(x) = \delta_{n,m}$.

- *Orthonormalisation des bases continues*

Nous aurons également à considérer des bases orthonormées, dont les vecteurs sont indexés par un paramètre variant continûment, que nous notons ici α . La normalisation s'écrit comme :

$$\int dx u_\alpha^*(x) u_{\alpha'}(x) = \delta(\alpha - \alpha'). \quad (3.4)$$

L'analogie de (3.3) est bien sûr

$$\int d\alpha u_\alpha(x) u_\alpha^*(x') = \delta(x - x'). \quad (3.5)$$

Exemple 1 de base continue : ondes planes. Un premier exemple de bases continues est celui des ondes planes $\phi_p(x)$, avec $p \in \mathbb{R}$, introduites dans le chapitre précédent

$$\boxed{\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}} \quad (3.6)$$

décrivant une particule d'impulsion p . On vérifie l'orthonormalisation dans l'exercice 3.3.

Exercice 3.3 (MF) En utilisant (2.65), vérifier que les ondes planes (3.6) satisfont la condition de normalisation $\int_{\mathbb{R}} dx \phi_p^*(x) \phi_{p'}(x) = \delta(p - p')$.

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

$$\xi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0). \quad (3.7)$$

En utilisant (2.56) on vérifie que $\int dx \xi_{x_0}^*(x) \xi_{x'_0}(x) = \delta(x_0 - x'_0)$.

Exercice 3.4 (F) 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 ?

• *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 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1$. La probabilité de trouver la particule dans l'intervalle $[x, x + dx[$ est $|\psi(x)|^2 dx$; la fonction d'onde a donc la dimension $[\psi] = [\text{longueur}]^{-1/2}$ (ou $[\psi] = [\text{longueur}]^{-d/2}$ en dimension d).

Base continue.— Lorsqu'on considère une base continue de fonctions d'onde $\{\psi_\alpha(x)\}$, indiquée par un paramètre continu α , $|\psi_\alpha(x)|^2 dx d\alpha$ est la probabilité de trouver la particule 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 $[\psi_\alpha] = [\text{longueur}]^{-1/2} [\alpha]^{-1/2}$, ce qu'on vérifie aisément à l'aide de (3.4).

3.2.2 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 $(\hat{x}\xi_{x_0})(x) = x_0 \delta(x - x_0) = x \delta(x - x_0) = x \xi_{x_0}(x)$. Puisque les $\xi_{x_0}(x)$ forment une base, cette dernière égalité nous montre que l'action de l'opérateur position sur une fonction d'onde quelconque correspond à la multiplication par x :

$$\boxed{(\hat{x}\psi)(x) = x\psi(x)} \quad (3.8)$$

- *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 en général

$$\boxed{(\hat{p}\psi)(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x)} \quad (3.9)$$

- *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 l'énergie contient un terme du type xp qui donnerait un terme non hermitien, on symétrisera le résultat, i.e. $xp \rightarrow \frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x})$.

Exercice 3.5 (F) 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 3.6 (F) 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*

Nous allons dorénavant 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 de la composante du vecteur).

- *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

$$\langle \psi | \chi \rangle = \langle \chi | \psi \rangle^* \quad (3.10)$$

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

$$\langle \psi | \alpha\chi_1 + \beta\chi_2 \rangle = \alpha\langle \psi | \chi_1 \rangle + \beta\langle \psi | \chi_2 \rangle \quad (3.11)$$

et *antilinéaire* par rapport au premier

$$\langle \alpha\chi_1 + \beta\chi_2 | \psi \rangle = \alpha^*\langle \chi_1 | \psi \rangle + \beta^*\langle \chi_2 | \psi \rangle. \quad (3.12)$$

Remarquons que ces propriétés découlent de la définition (3.1). Comme tout bon produit scalaire, il permet de définir une norme (positive) $\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle$ et d'autre part $\langle \psi | \psi \rangle = 0$ si et seulement si 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 (*le dual*) et le vecteur colonne, les notations de Dirac reposent sur l'idée de noter 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 :

$$\underbrace{\langle \phi | \varphi \rangle}_{\text{Bracket}} \equiv \underbrace{\langle \phi |}_{\text{Bra}} \underbrace{|\varphi \rangle}_{\text{Ket}} \tag{3.13}$$

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 $\{|u_n\rangle\}_{n=1,\dots,N}$, alors les opérateurs peuvent être représentés par des matrices $N \times N$ à coefficients complexes dans cette base.

3.3.2 Opérateurs linéaires et observables

• *Opérateurs linéaires*

Un opérateur linéaire A (qui serait représenté par une matrice dans \mathbb{C}^N) fait correspondre un vecteur à un autre vecteur : $|\psi'\rangle = |A\psi\rangle \equiv A|\psi\rangle$. Il doit satisfaire :

$$A(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle) = \alpha A|\psi_1\rangle + \beta A|\psi_2\rangle. \tag{3.14}$$

Éléments de matrice. Les éléments de matrice de l'opérateur A sont obtenus en le « sandwichant » entre un bra et un ket : $\langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle$. Autrement dit, dans une base

1. Les termes « bra » et « ket » viennent de la section du mot anglais « bracket » (crochet) désignant le produit scalaire. Le lecteur troublé 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. Le symbole \dagger désigne la conjugaison hermitique introduite plus bas.

d'états $\{|\psi_i\rangle\}$ l'opérateur A est représenté par la matrice :

$$\begin{matrix} \vdots \\ \langle \psi_i | \left(\begin{matrix} \vdots \\ \cdots A_{ij} \cdots \\ \vdots \end{matrix} \right) \\ \vdots \end{matrix} \quad \text{où } A_{ij} = \langle \psi_i | A | \psi_j \rangle. \quad (3.15)$$

$$\cdots | \psi_j \rangle \cdots$$

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

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 :

$$(|\psi\rangle\langle\chi|)|\varphi\rangle = |\psi\rangle \underbrace{\langle\chi|\varphi\rangle}_{\in\mathbb{C}} \equiv \langle\chi|\varphi\rangle|\psi\rangle \quad (3.16)$$

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

• *Projecteur*

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

$$\Pi_\psi \stackrel{\text{def}}{=} |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.17)$$

est le projecteur sur le vecteur $|\psi\rangle$ (on peut s'en convaincre très facilement si on repense à l'analogie avec \mathbb{C}^N). Son action sur un vecteur $|\chi\rangle$ s'écrit :

$$\Pi_\psi|\chi\rangle = \langle\psi|\chi\rangle|\psi\rangle = (\text{composante de } |\chi\rangle \text{ sur } |\psi\rangle) \times \text{vecteur } |\psi\rangle.$$

On vérifie facilement 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 être représentée comme une somme de projecteurs sur les vecteurs de base :

$$\boxed{\sum_n |u_n\rangle\langle u_n| = 1} \quad (3.18)$$

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

$$\int d\alpha |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha| = 1. \quad (3.19)$$

Ces relations, qui sont équivalentes à (3.3, 3.5), se révéleront très utiles.

Exercice 3.7 (F) Considérons un espace de Hilbert de dimension 3 dont une base orthonormée est $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$.

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

• *Commutateur*

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

$$[A, B] \stackrel{\text{def}}{=} AB - BA. \quad (3.20)$$

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

Exercice 3.8 (F) Démontrer la relation (très utile) : $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$. Dédurre 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 :

$$\langle\psi|A\varphi\rangle = \langle A^\dagger\psi|\varphi\rangle. \quad (3.21)$$

Autrement dit :

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle^* = \langle\varphi|A^\dagger|\psi\rangle \quad (3.22)$$

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

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

$$\alpha \leftrightarrow \alpha^* \quad (3.23)$$

$$|\psi\rangle \leftrightarrow \langle\psi| \quad (3.24)$$

$$A \leftrightarrow A^\dagger \quad (3.25)$$

$$|\psi\rangle\langle\chi| \leftrightarrow |\chi\rangle\langle\psi| \quad (3.26)$$

$$ABC \leftrightarrow C^\dagger B^\dagger A^\dagger \quad (3.27)$$

Exercice 3.9 (F) Conjuguer $\alpha \langle \phi | A | \psi \rangle \langle \chi | B C$.

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 agissant dans l'espace de Hilbert (pour une justification physique, cf. note de bas de page numéro 6 page 14 et le chapitre 4).

- *Spectre d'un opérateur*

Soit A un opérateur. $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ est un vecteur propre associé à la valeur propre $\lambda \in \mathbb{C}$ s'il satisfait l'équation $A|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle$.

Si A est hermitique, ses valeurs propres sont réelles et il est possible de choisir les vecteurs propres afin qu'ils forment une base orthonormée. L'ensemble des couples de valeurs propres et vecteurs propres $\{a_n, |\varphi_n\rangle\}$, avec $A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$, est appelé le *spectre* de l'opérateur A (parfois on appelle « spectre » l'ensemble des valeurs propres seulement).

Nous faisons quelques rappels d'algèbre linéaire dans l'annexe 3.A. En particulier comment trouver le spectre.

- *Représentation spectrale d'un opérateur hermitique*

Lorsque l'opérateur est hermitique, ses vecteurs propres forment une base orthonormée et nous pouvons écrire une relation de fermeture $\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$. En faisant agir A sur les deux membres nous obtenons une représentation de l'opérateur en terme de ses valeurs propres et vecteurs propres² :

$$A = \sum_n a_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|. \quad (3.28)$$

Exercice 3.10 (MF) Soit $f(x)$ une fonction. Utiliser la représentation spectrale pour montrer que l'opérateur $f(A)$ admet les mêmes vecteurs propres que A . Quelles sont les valeurs propres de $f(A)$?

2. Si l'opérateur n'est pas hermitique (ou une fonction d'un opérateur hermitique comme un opérateur unitaire) mais tout de même diagonalisable, la décomposition est plus compliquée puisqu'à chaque valeur propre est associé un couple de vecteurs propres droit et gauche : $A|D_n\rangle = a_n|D_n\rangle$ et $\langle G_n|A = a_n\langle G_n|$ qu'on peut choisir tels que $\langle G_n|D_m\rangle = \delta_{nm}$ (ces deux vecteurs ne sont en général pas reliés par une simple conjugaison hermitique). Dans ce cas $A = \sum_n a_n |D_n\rangle\langle G_n|$.

• *Retour sur les représentations en espace et en impulsion*

Nous allégeons les notations introduites ci-dessus : nous notons le vecteur décrivant la particule localisée 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 $\phi_p(x)$).

La 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).

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 $|\psi\rangle$, la particule soit observée dans l'état $|x\rangle$, i.e. en x . » C'est bien la fonction d'onde :

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \tag{3.29}$$

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 la fonction d'onde dans l'espace des impulsions :

$$\tilde{\psi}(p) = \langle p|\psi\rangle \tag{3.30}$$

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 $\int dx |x\rangle\langle x| = 1$:

$$|\psi\rangle = \underbrace{1}_{\int dx |x\rangle\langle x|} |\psi\rangle = \int dx |x\rangle \underbrace{\langle x|\psi\rangle}_{\psi(x)}. \tag{3.31}$$

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

$$\langle p|\psi\rangle = \int dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \tilde{\psi}(p) = \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \psi(x) \tag{3.32}$$

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 $\{|p\rangle\}$.

• *Vecteurs propres des opérateurs \hat{x} et \hat{p}*

L'équation (3.8), $(\hat{x}\psi)(x) = \langle x|\hat{x}|\psi\rangle = x\langle x|\psi\rangle$, étant vraie quel que soit le vecteur, nous pouvons simplifier par le ket $|x\rangle$: le vecteur $|x\rangle$ est donc le vecteur propre de

l'opérateur \hat{x} (évidemment). En procédant de la même manière à partir de $(\hat{p}\tilde{\psi})(p) = \langle p|\hat{p}|\psi\rangle = p\langle p|\psi\rangle$ nous obtenons

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad (3.33)$$

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle. \quad (3.34)$$

• *Représentation d'un opérateur et éléments de matrice*

Un opérateur A agit sur les vecteurs $|\psi\rangle$ 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 impulsions $\tilde{\psi}(p) \in \tilde{\mathcal{F}}$. Par exemple, l'opérateur impulsion $A \rightarrow \hat{p}$ est représenté dans \mathcal{F} par la dérivation, $A_x \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx}$, et dans $\tilde{\mathcal{F}}$ par la multiplication par p , $\tilde{A}_p \rightarrow p$.

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 fait intervenir A_x ou \tilde{A}_p :

$$\langle \chi|A|\psi\rangle = \int dx \chi^*(x) A_x \psi(x) = \int dp \tilde{\chi}^*(p) \tilde{A}_p \tilde{\psi}(p) \quad (3.35)$$

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.

Exemple 1 : position.

$$\langle \chi|\hat{x}|\psi\rangle = \int dx \chi^*(x) x \psi(x) = i\hbar \int dp \tilde{\chi}^*(p) \frac{d\tilde{\psi}(p)}{dp} \quad (3.36)$$

Exemple 2 : énergie cinétique, $\hat{H}_{\text{cin}} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$.

$$\langle \chi|\frac{\hat{p}^2}{2m}|\psi\rangle = \int dx \chi^*(x) \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \int dp \tilde{\chi}^*(p) \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p) \quad (3.37)$$

Exemple 3 : position et impulsion dans la base $\{|x\rangle\}$. L'opérateur position est diagonal dans la base des états localisés spatialement, ce qui prend la forme $\langle x'|\hat{x}|x\rangle = x\delta(x-x')$. Les éléments de matrice de l'opérateur impulsion s'expriment comme $\langle x'|\hat{p}|x\rangle = \frac{\hbar}{i}\delta(x-x')\frac{d}{dx}$, où la présence de la dérivée nous rappelle que l'opérateur \hat{p} n'est pas diagonal dans la base $\{|x\rangle\}$.

Exercice 3.11 (F) 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*

Les opérateurs \hat{x} et \hat{p} satisfont :

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar} \quad (3.38)$$

Tout couple d'opérateurs « canoniquement conjugués »³ vérifie une relation analogue. Remarquons que cette équation est incompatible avec un espace de Hilbert des états orbitaux de dimension finie. En raisonnant par l'absurde : supposons $\dim \mathcal{H} = N < \infty$ alors la trace de l'équation $\text{Tr} \{[x, p]\} = i\hbar \text{Tr} \{1\}$ conduit au résultat absurde $0 = i\hbar N$. Pour une dimension $N = \infty$, le résultat $0 = i\hbar \infty$ nous rappelle seulement que l'opération de trace est ici mal définie.

Démonstration de (3.38) : 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 :

$$\langle x | [\hat{x}, \hat{p}] | \psi \rangle = \langle x | [\hat{x}, \hat{p}] \psi \rangle \equiv ([\hat{x}, \hat{p}] \psi)(x) = -x i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x) + i\hbar \frac{d}{dx} (x\psi(x)) \quad (3.39)$$

$$= -i\hbar x \frac{d\psi(x)}{dx} + i\hbar \psi(x) + i\hbar x \frac{d\psi(x)}{dx} = i\hbar \psi(x). \quad (3.40)$$

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

Un bon exercice, laissé aux soins du lecteur, sera de démontrer la relation de commutation canonique (3.38) en utilisant les représentations des opérateurs dans l'espace des fonctions d'onde en impulsion $\tilde{\psi}(p)$ (représentations obtenues dans l'exercice 3.6).

• *Limite classique $\hbar \rightarrow 0$*

En mécanique quantique, les quantités physiques « position » et « impulsion » sont représentées par des objets *non* commutant, éq. (3.38). Toutefois lorsque nous faisons $\hbar \rightarrow 0$ nous retrouvons des objets commutants, comme en physique classique (parler 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).

Par exemple, si nous considérons l'exemple du puits infini de largeur a (§ 1.5.3), nous avons vu que l'impulsion est quantifiée $p_n = n\hbar\pi/a$ ainsi que l'énergie $E_n = \frac{p_n^2}{2m}$,

3. 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 (voir annexe A.1), 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.

$n \in \mathbb{N}^*$. 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 ; le spectre de valeurs de l'impulsion $\{p_n\}$ devient de plus en plus dense, autrement dit nous perdons trace de la quantification. C'est l'essence du *principe de correspondance* proposé par Bohr en 1920 : dans la limite des grands nombres quantiques, la physique quantique coïncide avec la physique classique.

La question du passage du quantique (\hbar fini) au classique ($\hbar = 0$) est nettement plus subtile que ce petit paragraphe ne le laisse penser. La difficulté principale est de comprendre comment « raccorder » des concepts aussi différents que ceux des mécaniques quantique et classique.

Exercice 3.12 (F) Inégalité de Heisenberg (2.38)

Soit $|\psi\rangle$ un état quantique quelconque. Pour simplifier, on suppose que⁴ $\langle \hat{x} \rangle_\psi = 0$ et $\langle \hat{p} \rangle_\psi = 0$. On définit le polynôme $P(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \|(\hat{x} + i\frac{\lambda}{\hbar} \hat{p})|\psi\rangle\|^2$. Exprimer $P(\lambda)$ en fonction de $\langle \hat{x}^2 \rangle_\psi$ et $\langle \hat{p}^2 \rangle_\psi$. En déduire (2.38).

• Inégalité de Heisenberg temporelle

La description ondulatoire présentée dans le chapitre précédent nous a permis d'obtenir, à partir d'une propriété de la transformation de Fourier, aussi bien l'inégalité de Heisenberg spatiale $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ que l'inégalité temporelle $\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$. Cette symétrie espace/impulsion \leftrightarrow temps/énergie est toutefois brisée dans le formalisme de Dirac pour la raison que, bien qu'il existe un opérateur « énergie », il n'existe pas « d'opérateur temps ». Ce dernier apparaît comme un paramètre. Cette remarque est à l'origine des difficultés que l'on rencontre parfois à interpréter l'inégalité de Heisenberg temporelle (cf. exercice 5.7).

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. Le \otimes nous permet donc de « grouper » deux vecteurs éléments de deux espaces distincts. L'espace des vecteurs spécifiant l'état des deux systèmes est l'*espace produit tensoriel*, que nous notons $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

4. $\forall |\psi\rangle$, on peut toujours choisir l'origine des coordonnées de telle sorte que $\langle \hat{x} \rangle_\psi = 0$ (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 $\langle \hat{p} \rangle_\psi = 0$.

• *Intrication*

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, le principe de superposition nous autorise à considérer des combinaisons linéaires de tels vecteurs, appelées états « **intriqués** » :

$$|\Psi\rangle = \alpha|\phi\rangle_1 \otimes |\chi\rangle_2 + \beta|\phi'\rangle_1 \otimes |\chi'\rangle_2. \tag{3.41}$$

En général ce type d'états ne pourra pas être factorisé (cela n'est en effet pas possible si $\langle\phi|\phi'\rangle = 0$ et $\langle\chi|\chi'\rangle = 0$). Pour comprendre plus clairement ce point nous supposons que les deux espaces de Hilbert possèdent respectivement deux bases orthonormées $\{|u_n\rangle_1\}$ et $\{|v_n\rangle_2\}$. Un état quelconque de \mathcal{H} sera de la forme

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,m} \Psi_{n,m} |u_n\rangle_1 \otimes |v_m\rangle_2. \tag{3.42}$$

L'état ne peut être écrit sous une forme factorisée que dans le cas très particulier où les composantes ont une forme factorisée $\Psi_{n,m} = \psi_n \chi_m$; on a alors $|\Psi\rangle = (\sum_n \psi_n |u_n\rangle_1) \otimes (\sum_m \chi_m |v_m\rangle_2)$. Autrement dit, la condition de factorisation suppose que la « matrice » des coordonnées $\Psi_{n,m}$ puisse être écrite comme le produit d'un vecteur colonne (les ψ_n) par un vecteur ligne (les χ_n).

• *Produit scalaire*

Soit $|\Psi\rangle = |\phi\rangle_1 \otimes |\chi\rangle_2$ et $|\Psi'\rangle = |\phi'\rangle_1 \otimes |\chi'\rangle_2$, alors

$$\langle\Psi|\Psi'\rangle = (\langle\phi| \otimes \langle\chi|)(|\phi'\rangle_1 \otimes |\chi'\rangle_2) = \langle\phi|\phi'\rangle \langle\chi|\chi'\rangle. \tag{3.43}$$

• *Opérateurs*

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

$$A_1 \otimes \mathbf{1}_2 \quad , \quad \mathbf{1}_1 \otimes A_2 \tag{3.44}$$

$$A = A_1 \otimes \mathbf{1}_2 + \mathbf{1}_1 \otimes A_2 \quad \text{ou} \quad B = A_1 \otimes A_2 \quad \text{etc.} \tag{3.45}$$

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 un espace bidimensionnel.
 $\mathcal{H}_{\vec{r}} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y$. Par exemple, l'état décrivant la particule en \vec{r} est $|\vec{r}\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle$

(cf. section 3.3.4). L'opérateur position \hat{r} regroupe deux opérateurs agissant dans chacun des espaces : $\hat{r} = \vec{u}_x \hat{x} \otimes \mathbf{1}_y + \vec{u}_y \mathbf{1}_x \otimes \hat{y}$. Par la suite on omettra les opérateurs identités et on écrira plus simplement $\hat{r} = \vec{u}_x \hat{x} + \vec{u}_y \hat{y}$.

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.

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 | ψ ⟩ de $\mathcal{H}_{\vec{r}}$ et l'état dans l'espace interne par un autre vecteur | χ ⟩ de $\mathcal{H}_{\text{spin}}$. L'espace des états est $\mathcal{H}_{\vec{r}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$.

3.3.4 Problèmes séparables

Considérons un problème dont l'espace de Hilbert a la structure $\mathcal{H} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y$, comme par exemple l'espace de Hilbert d'une particule se mouvant dans un espace bidimensionnel. Deux opérateurs H_x et H_y agissent respectivement dans les espaces \mathcal{H}_x et \mathcal{H}_y .

Si l'hamiltonien possède la structure :

$$H = H_x \otimes \mathbf{1}_y + \mathbf{1}_x \otimes H_y \tag{3.46}$$

le problème est dit « séparable ». Connaissant les spectres de valeurs propres et de vecteurs propres des hamiltoniens H_x et H_y , il est possible de construire une base d'états propres de H (notons que la base d'états propres de H ainsi construite 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 avec la valeur propre $E_x + E_y$:

$$H|\Psi\rangle = (H_x \otimes \mathbf{1}_y + \mathbf{1}_x \otimes H_y)|\varphi\rangle_x \otimes |\chi\rangle_y \tag{3.47}$$

$$= (H_x|\varphi\rangle_x) \otimes (\mathbf{1}_y|\chi\rangle_y) + (\mathbf{1}_x|\varphi\rangle_x) \otimes (H_y|\chi\rangle_y) = (E_x + E_y)|\Psi\rangle. \tag{3.48}$$

Pour des hamiltoniens possédant la structure (3.46), où les variables x et y ne sont pas couplées, nous avons donc un moyen simple de fabriquer une base d'états propres factorisés (non intriqués). Du point de vue de la fonction d'onde, cela signifie qu'elle se factorise comme :

$$\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle = (\langle x | \otimes \langle y |)(|\varphi\rangle_x \otimes |\chi\rangle_y) = \langle x | \varphi \rangle_x \langle y | \chi \rangle_y = \varphi(x)\chi(y). \tag{3.49}$$

Nous verrons de nombreuses applications de cette idée par la suite.

À retenir

- Savoir manipuler les notations de Dirac.
- 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.
- Produit tensoriel. La notion de problème séparable.
- Dégénérescences résultant d'une symétrie vs. dégénérescences accidentelles (exercice 3.13).

Pour en savoir plus

- Sur l'introduction des notations de Dirac et l'interprétation probabiliste, recommandons la lecture de l'ouvrage [35]. On pourra également consulter [14].

ANNEXE 3.A : QUELQUES RAPPELS D'ALGÈBRE LINÉAIRE

Lorsque l'espace de Hilbert \mathcal{H} d'un système physique est de dimension N finie, \mathcal{H} est isomorphe à \mathbb{C}^N . Les kets sont représentés par des vecteurs colonnes, $|\psi\rangle \in \mathcal{H} \leftrightarrow \psi \in \mathbb{C}^N$, les bras par des vecteurs lignes (conjugués des précédents), $\langle \psi| \leftrightarrow \psi^\dagger$, et les opérateurs par des matrices, par exemple $|\psi\rangle\langle\chi| \leftrightarrow \psi\chi^\dagger$. Le produit scalaire prend la forme $\langle \psi|\chi\rangle \leftrightarrow \psi^\dagger\chi$. Nous rappelons quelques résultats d'algèbre linéaire pour la diagonalisation de matrices.

Spectre d'une matrice

Considérons une matrice A à coefficients complexes de dimension N . Le spectre de la matrice est donné en résolvant l'équation $(A - \lambda\mathbf{1}_N)\psi = 0$ où $\psi \in \mathbb{C}^N$ ($\mathbf{1}_N$ est la matrice identité de dimension N). Les valeurs propres sont donc les racines du polynôme caractéristique $P(\lambda) = \det(A - \lambda\mathbf{1}_N)$.

- *Matrice hermitique*

Puisque les observables physiques sont représentées par des opérateurs hermitiques, $A = A^\dagger$, ce cas joue un rôle particulièrement important.

- *Les valeurs propres sont réelles.* Démonstration : (nous admettons que la matrice est diagonalisable, i.e. qu'elle possède N vecteurs propres) soit λ_n une valeur propre et $\psi^{(n)}$ son vecteur propre, i.e. $A\psi^{(n)} = \lambda_n\psi^{(n)}$ (notons que nous repérons le vecteur avec un exposant pour éviter la confusion avec les indices repérant les composantes). En conjuguant cette dernière équation nous obtenons $\psi^{(n)\dagger}A = \lambda_n^*\psi^{(n)\dagger}$ (où nous avons utilisé $A = A^\dagger$). Nous pouvons multiplier la première équation par le vecteur ligne, par la gauche et la seconde par le vecteur colonne par la droite : $\psi^{(n)\dagger}A\psi^{(n)} = \lambda_n\|\psi^{(n)}\|^2 = \lambda_n^*\|\psi^{(n)}\|^2$ (la norme dans \mathbb{C}^N est $\|\psi^{(n)}\|^2 = \psi^{(n)\dagger}\psi^{(n)}$). D'où $\lambda_n = \lambda_n^*$. QED.
- *Il existe une base orthonormée de vecteurs propres.* Démonstration : Soit λ_n et λ_m deux valeurs propres distinctes et $\psi^{(n)}$ et $\psi^{(m)}$ deux vecteurs propres leur étant associés : $A\psi^{(n)} = \lambda_n\psi^{(n)}$ et $\psi^{(m)\dagger}A = \lambda_m\psi^{(m)\dagger}$. 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. Lorsqu'une valeur propre dégénérée, il est toujours possible de choisir les vecteurs propres associés orthogonaux. QED.
- *Une matrice hermitique est diagonalisée à l'aide d'une matrice unitaire.* Démonstration : l'orthonormalisation des vecteurs propres s'écrit $\psi^{(m)\dagger}\psi^{(n)} = \delta_{nm}$. La matrice regroupant tous ces vecteurs colonnes $\mathcal{U} = (\psi^{(1)}, \dots, \psi^{(N)})$ est bien unitaire : $(\mathcal{U}^\dagger\mathcal{U})_{ij} = \psi^{(i)\dagger}\psi^{(j)} = \delta_{ij}$. Elle réalise le changement de base diagonalisant la matrice A :

$$A = \mathcal{U}D\mathcal{U}^\dagger \tag{3.50}$$

où D est la matrice diagonale $D = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$.

Des propriétés similaires sont discutées en exercice pour les deux cas intéressants des matrices réelles symétriques (cas particulier de matrice hermitique) et des matrices unitaires.

• *Exemple*

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

$$\sigma_x\psi = \lambda\psi. \tag{3.51}$$

Le polynôme caractéristique est $P(\lambda) = \det(\sigma_x - \lambda\mathbf{1}_2) = \lambda^2 - 1$. Il possède deux racines $\lambda_\pm = \pm 1$.

1. Cherchons le vecteur propre ψ_+ associé à $\lambda = \lambda_+$. Écrivons $\psi^T = (x, y)$, le système (3.51) donne deux équations identiques (évidemment puisque $\det(\sigma_x - \lambda_+\mathbf{1}_2) = 0$) : $y = x$. Le vecteur propre est donc $\psi_+^T \propto (1, 1)$.
2. De même, pour $\lambda = \lambda_-$, on trouve $\psi_-^T \propto (1, -1)$. Les deux vecteurs sont orthogonaux, $\psi_-^T\psi_+ = 0$, car la matrice σ_x est hermitique.

Finalement, on normalise les vecteurs :

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.52)$$

Puisque σ_x est réelle symétrique, la matrice $\mathcal{U} = (\psi_+, \psi_-)$ est orthogonale :

$$\sigma_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.53)$$

La matrice 2×2 la plus générale sera diagonalisée au paragraphe 5.1.4.

Exercices

3.13 (MF) 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 3.12, démontrer la relation de Heisenberg généralisée

$$\Delta A_\psi \Delta B_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle_\psi|. \quad (3.54)$$

3.14 (MF) Diagonalisation de matrices

Matrices réelles symétriques. 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 O (i.e. telle que $O^{-1} = O^T$) : $S = ODO^T$ où $D = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ est la matrice diagonale regroupant les valeurs propres réelles.

Matrices unitaires. 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. Montrer qu'il existe une matrice hermitique Θ telle que $\mathcal{U} = e^{i\Theta}$.

3.15 (MF) Boîte quantique bidimensionnelle

Nous considérons l'équation de Schrödinger bidimensionnelle $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \psi(x, y) + V(x, y)\psi(x, y) = E\psi(x, y)$. Le potentiel est nul dans un rectangle, pour $0 \leq x \leq a$ et $0 \leq y \leq b$, et infini hors du rectangle. Donner le spectre des énergies et les vecteurs propres associés. Analyser les dégénérescences : en particulier on discutera (i) le cas $a = 2b$ et (ii) le cas $a = b$.

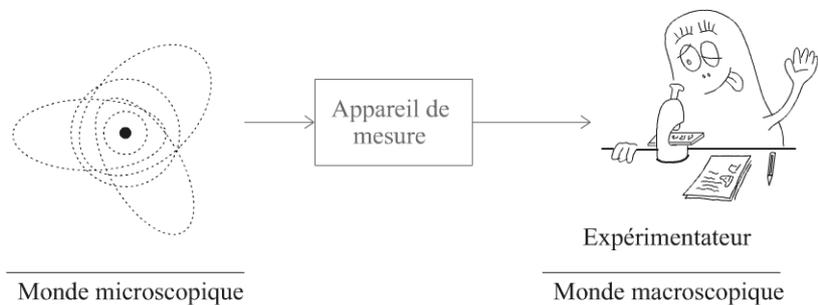
LA MESURE – POSTULATS (2)

4

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 le monde macroscopique (l'expérimentateur). 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 en général 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 bien souvent pas une petite perturbation.

Avant d'énoncer et discuter les postulats de mesure évoqués brièvement dans le chapitre 1, revenons sur l'analyse de l'expérience des franges d'Young et tâchons de dégager quelques idées.

Figure 4.1- Mesure :
passage du quantique au classique.



4.1 MOTIVATIONS

Le dispositif de l'expérience d'Young représenté sur la figure 1.4 permet d'étudier les *attributs de l'état quantique* dans lequel se trouvent les particules (photons, électrons, neutrons, atomes, molécules, etc.) à la sortie de l'interféromètre. Il est important de bien insister sur ce point : bien qu'on envoie un grand nombre de particules sur l'interféromètre, chaque détection correspond à une mesure dans une *même situation reproductible*, puisque toutes les particules arrivent sur l'interféromètre avec une impulsion bien déterminée, i.e. *dans le même état quantique*, du type onde plane $|\psi_{\text{in}}\rangle = |\vec{k}\rangle = |\text{particule d'impulsion } \vec{p} = \hbar\vec{k}\rangle$. Nous notons $|\psi_{\text{out}}\rangle$ l'état quantique à la sortie du dispositif (juste avant la détection).

Le détecteur permet de compter le nombre de particules arrivées en un point. Il réalise donc une mesure de la position de la particule. Si *une* particule est détectée, nous pouvons dire qu'après la mesure la particule se trouve localisée spatialement au niveau du détecteur en \vec{r} , dans un état de type $|\vec{r}\rangle$ et si aucune particule n'est détectée nous savons seulement que son état quantique est orthogonal à $|\vec{r}\rangle$. Si nous attendons un temps suffisamment long, nous détectons des particules en différentes positions, alors que chaque particule est initialement dans le même état, répétons-le. L'expérience montre qu'à un même état quantique $|\psi_{\text{out}}\rangle$, peuvent correspondre différents résultats de mesure : $|\vec{r}_1\rangle$ (première particule détectée), $|\vec{r}_2\rangle$ (deuxième particule détectée), etc. L'observation de la position d'une particule se traduit par une *projection* d'un état $|\psi_{\text{out}}\rangle$, délocalisé puisqu'il est associé à plusieurs positions possibles, sur un état localisé de type $|\vec{r}\rangle$. On parle de *projection* (ou réduction) *du paquet d'ondes*. Une observation importante : la nature de l'état après la mesure (un état localisé spatialement) dépend de la procédure expérimentale. Le détecteur mesurant la position projette l'état quantique dans un état propre $|\vec{r}\rangle$ de l'opérateur position.

Nous considérons toujours le même dispositif expérimental mais dans un régime où le flux de particules est important. L'observation montre que les particules arrivent plus souvent dans certaines régions de l'espace : les impacts des particules se distribuent en faisant apparaître une figure d'interférences (figure 1.6). Cette mesure, toujours réalisée à partir du même état $|\psi_{\text{out}}\rangle$, nous fournit une nouvelle information sur l'état : l'interfrange nous renseigne sur l'impulsion des particules, via la relation de de Broglie $p = h/\lambda$. Dans ce régime, l'interféromètre fonctionne comme un appareil de mesure de l'impulsion. Il ne nous donne alors plus aucune information sur une localisation de l'état après la mesure. Les deux mesures (position ou impulsion) sont donc incompatibles.

4.2 LES POSTULATS DE MESURE

- *Observable A*

Rappelons le troisième postulat : l'observable A (une quantité physique) est représentée par un opérateur **hermitique** agissant dans l'espace de Hilbert. Un tel opérateur A est caractérisé par son spectre : l'ensemble de ses *valeurs propres* $\{a_n\}$ et de ses *vecteurs propres* $\{|\varphi_n\rangle\}$; ces derniers forment 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'ondes*

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'ondes » puisque le processus de mesure « ampute » la fonction d'onde d'une partie de ses composantes

$$|\psi\rangle = \dots + \psi_n |\varphi_n\rangle + \dots \longrightarrow \text{mesure de } A \text{ donne } a_n \longrightarrow |\psi_{\text{final}}\rangle = |\varphi_n\rangle. \quad (4.4)$$

a) 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 $j \in \{1, \dots, d_n\}$, les vecteurs propres formant une base orthonormée 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 $\mathcal{E}(a_n)$:

$$|\psi_{\text{final}}\rangle = \mathcal{N} \left(\sum_{j=1}^{d_n} |\varphi_{n,j}\rangle \langle \varphi_{n,j} | \right) |\psi\rangle \quad (4.5)$$

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

$$P_n \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^{d_n} |\varphi_{n,j}\rangle \langle \varphi_{n,j} | \quad (4.6)$$

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

$$\boxed{\text{Proba}[A \rightsquigarrow a_n] = \langle \psi | P_n | \psi \rangle} \quad \text{et} \quad \boxed{|\psi_{\text{final}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | P_n | \psi \rangle}} P_n |\psi\rangle} \quad (4.7)$$

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 leurs spectres 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 qu'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 deuxième situation concrète où le processus de mesure est réalisé (expérience de Stern et Gerlach, section 8.2.3).

b) Développements plus récents sur la mesure

Au-delà des quelques justifications physiques que nous avons avancées, et malgré leur efficacité dans la pratique, les postulats de mesure, dans leur interprétation dite « *de Copenhague* », restent un ensemble de règles de prime abord *ad hoc* qui n'ont pas manqué de soulever de nombreuses questions d'ordre quasiment métaphysique. Par exemple, si le schéma de la figure 4.1 suggère une frontière entre le monde quantique et le monde classique, les postulats ne nous donnent aucune information sur « l'endroit » (l'échelle ? l'instant ?) où placer cette frontière. En principe l'appareil de mesure est lui-même constitué d'atomes régis par les lois de la mécanique quantique. Le point sous-jacent est la question du principe de superposition : si un système quantique peut se trouver dans une superposition quantique de deux états, comme $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$, l'appareil mesurant l'observable dont $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont états propres, donne l'un *ou* l'autre des deux résultats. Comment comprendre que le principe de superposition, validé au niveau microscopique (figure 1.6), cesse d'être opérant pour l'appareil de mesure ?

Dans la première moitié du XX^e, même s'il était difficile de placer la frontière, la séparation entre le monde atomique (ou subatomique), régi par les lois quantiques, et le monde macroscopique de l'appareil de mesure était claire. Mais d'une part la découverte de phénomènes quantiques macroscopiques et d'autre part les progrès remarquables dans les techniques expérimentales, ont mis fin à cette séparation nette. Dans les années 1980, des protocoles de mesures quantiques non destructives ont émergé, suggérant comment sonder l'intrication entre le système et un appareil de mesure devant être également décrit par les lois quantiques. Le principe de ces premières mesures, réalisées en optique quantique et physique atomique à la fin des années 1980 et dans les années 1990 (cf. [20] pour une revue), a même pu être implémenté dans des expériences de matière condensée dans les années 2000 (boîtes à paires de Cooper, etc.)¹. Du côté théorique, si les premières tentatives de description quantique de l'appareil de mesure et de son intrication au système remontent

1. Sur ce dernier point on pourra par exemple consulter les articles récents D. Vion *et al.*, « Manipulating the quantum state of an electrical circuit », *Science* 296, 886 (2002) ; A. Blais *et al.*, « Cavity quantum

aux années 1930 (von Neumann), des avancées notables ont été réalisées dans les années 1980 (Zurek) avec la proposition d'un scénario à trois intervenants : le système quantique, l'appareil de mesure corrélé au système, et enfin « l'environnement » qui est responsable de la décohérence rapide à l'échelle macroscopique (le passage d'une superposition quantique d'états à un état classique, ou plus correctement pour les initiés, un « mélange statistique »). Le processus de décohérence a pu être analysé dynamiquement dans une expérience de physique atomique en 1996 (cf. annexe 1.A). Bien qu'ils aient permis de déplacer la frontière classique/quantique, ces progrès remarquables laissent toutefois entier le mystère sur l'ultime étape de la réduction du paquet d'ondes (l'amputation d'une partie des composantes du vecteur d'état). Comment est-elle réalisée au cours de la mesure ? Puisqu'elle est causée par l'observation, quel est le degré de conscience de l'observateur nécessaire ? Etc.

Une autre difficulté, et non des moindres, est la question de la **non localité** et de l'intrication. Afin de cerner le problème, considérons un cas concret : deux photons (le choix n'est pas anodin) sont émis depuis une source sous la forme d'un état de polarisation **intriqué** $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle)$ (nous n'écrivons pas la partie spatiale de l'état). La mesure de l'état de polarisation du photon 1 donne $|\uparrow\rangle$ (ou $|\downarrow\rangle$) avec probabilité 1/2. À l'instant où l'état du photon 1 est mesuré, la projection du paquet d'ondes fixe non seulement l'état de polarisation du photon 1 après mesure mais aussi celui du photon 2. Or *les deux photons peuvent être très éloignés* : la projection est un processus **non local** qui affecte les polarisations des deux photons *au même instant*, quelles que soient leurs positions. Dans un célèbre article de 1935, Einstein, Podolsky et Rosen avaient souligné la nature particulière des corrélations quantiques, formulant ce que l'histoire a retenu comme « le paradoxe EPR ». Leur critique visait à appuyer l'idée que la mécanique quantique serait incomplète (à cause de son interprétation probabiliste). Dans les années 1980, l'expérience a tranché en faveur de la mécanique quantique avec la vérification, à l'institut d'optique d'Orsay, de la nature particulière des corrélations imposée par la mécanique quantique².

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**

electrodynamics for superconducting electrical circuits : an architecture for quantum computation », Phys. Rev. A 69, 062320 (2004).

2. A. Aspect, P. Grangier & G. Roger, « Experimental realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment : a new violation of Bell's inequalities », Phys. Rev. Lett. 49, 91 (1982).

état $|\psi\rangle$:

$$\langle A \rangle_{|\psi\rangle} = \sum_n \text{Proba}[\text{mesure de } A \rightsquigarrow a_n] a_n = \sum_n |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2 a_n = \sum_n \langle \psi | \varphi_n \rangle a_n \langle \varphi_n | \psi \rangle. \quad (4.8)$$

En utilisant une relation de fermeture, *i.e* la représentation spectrale de A donnée par l'équation (3.28), nous constatons que cette somme s'identifie à :

$$\boxed{\langle A \rangle_{|\psi\rangle} = \langle \psi | A | \psi \rangle} \quad (4.9)$$

Le calcul de la valeur moyenne quantique ne nécessite pas la connaissance des valeurs propres et vecteurs propres, comme le laisse penser l'équation (4.8), 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 (F) Démontrer cette dernière proposition.

- *ECOC*

Une manière de déterminer l'état du système consiste 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 autre observable B , commutant avec A , et dont les valeurs propres ne sont pas dégénérées dans $\mathcal{E}(a_n)$ qu'on peut espérer 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 orthonormée est $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$. Considérons l'exemple simple des deux opérateurs A et B représentés par les matrices :

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & & \\ & a_2 & \\ & & a_2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad B = \begin{pmatrix} b_1 & & \\ & b_1 & \\ & & b_3 \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Si on mesure seulement A : un résultat a_1 obtenu avec probabilité 1 nous indique que le système était dans l'état $|u_1\rangle$. Cependant un résultat a_2 obtenu 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 ECOOC à lui tout seul. En revanche le couple $\{A, B\}$ est un ECOOC : à chaque couple de résultats de mesures de A et B est associé un unique vecteur :

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	$\rightarrow u_3\rangle$

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

À retenir

- Les postulats de mesure ; la notion d'ECOOC.

Pour en savoir plus

- D'excellentes discussions de la question de l'intrication et de la mesure (non séparabilité et paradoxe EPR) : chapitre 6 de [33] ou chapitre 14 de [5]. D'autres références : [28, 34, 39].
- Sur la mesure : W. H. Zurek, *Decoherence and the transmission from quantum to classical*, Physics Today, p. 36 (octobre 1991). C. Cohen-Tannoudji, cours du collège de France de 1988-89 et 1989-90, www.phys.ens.fr/cours/college-de-france/.
- Une excellente présentation des problèmes d'interprétation est [41].
- Un ouvrage récent et plus avancé abordant ces questions est [20].

4.2 (F) Mesures

On considère une base orthonormée $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$ de l'espace de Hilbert et une observable représentée par l'opérateur $A = a|u_1\rangle\langle u_1| + b(|u_2\rangle\langle u_3| + |u_3\rangle\langle u_2|)$.

- a) Quels sont les résultats de mesure de A si le système est dans l'état $|\psi_{\text{ini}}\rangle = C[|u_1\rangle + 2i|u_2\rangle]$ (préciser la constante de normalisation). Dans chaque cas préciser l'état $|\psi_{\text{fin}}\rangle$ après la mesure. Calculer $\langle A \rangle_{\psi_{\text{ini}}}$ et $\Delta A_{\psi_{\text{ini}}}$.
- b) Reprendre ces questions lorsque $b = a$.

4.3 (F) Polarisation de la lumière

Une onde plane lumineuse de vecteur d'onde \vec{k} possède un degré de liberté associé à sa polarisation $\vec{\epsilon}$ (le champ électromagnétique est vectoriel). 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 $|\theta\rangle = \cos\theta|x\rangle + \sin\theta|y\rangle$.

- a) 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 ?
- b) Le photon dans l'état $|G\rangle$ est envoyé sur le dispositif de la figure 4.2 (un polariseur $|x\rangle$, puis un polariseur $|y\rangle$). Donner l'amplitude de probabilité pour que le photon soit détecté après les deux filtres.

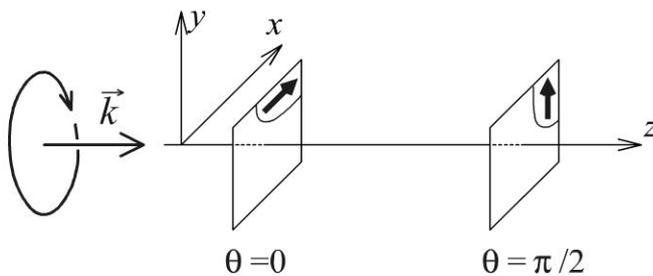


Figure 4.2 – Deux filtres polariseurs.
Un photon polarisé circulairement est envoyé sur deux filtres polariseurs (les directions des flèches indiquent les états de polarisation que laissent passer chacun des filtres).

- c) On introduit un troisième polariseur $|\theta\rangle$ entre les deux polariseurs de la question précédente (figure 4.3). Donner l'amplitude de probabilité et la probabilité pour que le photon soit détecté après les trois filtres.

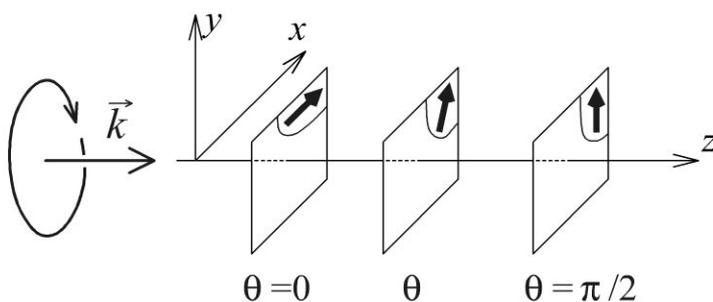


Figure 4.3 – Trois filtres polariseurs.

ÉVOLUTION TEMPORELLE – POSTULATS (3)

5

Nous venons de voir que le processus de mesure affecte l'état du système de façon stochastique et irréversible : c'est la réduction du paquet d'ondes. 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 (1.13). Dans le membre de droite de cette dernière, nous reconnaissons l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie, $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$ (cf. exercice 3.5). Nous pouvons donc écrire l'équation de Schrödinger à l'aide du formalisme de Dirac présenté au chapitre précédent :

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

L'intérêt de cette écriture et de ne plus rien spécifier ni sur la nature de la particule (sa masse, sa charge, si la particule est relativiste ou non) ni même si le système est constitué d'une ou plusieurs particules. Le rôle central joué par l'hamiltonien (l'énergie) dans l'évolution temporelle doit être mis en relation avec le fait qu'il s'agit de la quantité conservée lorsqu'un système est isolé (théorème de Noether, annexe 1.B et chapitre 6).

5.1 RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

5.1.1 Méthode générale

Nous rappelons la stratégie, rapidement décrite au chapitre 2, permettant de résoudre l'équation (5.1) pour un potentiel indépendant du temps (le traitement des problèmes dépendant du temps sera abordé au chapitre 15). La résolution de ce type d'équations a été discutée dans un cours d'algèbre linéaire ; il s'agit en effet de résoudre une équation ayant la structure : $\frac{d}{dt} \text{vecteur}(t) = \text{matrice} \times \text{vecteur}(t)$. Projetée dans une base quelconque, l'équation (5.1) prend la forme d'un ensemble d'équations différentielles

linéaires du premier ordre couplées (éventuellement en nombre infini). Afin de découpler ces équations on diagonalise la matrice. 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 :

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

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

5.1.2 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 résolution de l'équation (5.1) montre que $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$. Nous pouvons faire le lien avec (5.2) en utilisant la représentation spectrale de l'opérateur d'évolution (en utilisant le résultat de l'exercice 3.10)

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|, \quad (5.4)$$

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)

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) \quad \text{pour } U(t_0, t_0) = 1. \quad (5.5)$$

Dans ce cas $U(t, t_0)$ ne prend pas une forme simple comme (5.4).

• *Unitarité et conservation de la probabilité*

Un point très important rendu plus explicite par cette présentation en terme d'opérateur d'évolution est lié à l'unitarité de celui-ci. L'hermiticité de l'hamiltonien implique, d'après (5.5), l'unitarité de l'opérateur d'évolution $\frac{d}{dt}[U(t, t_0)^\dagger U(t, t_0)] = 0$ i.e. $U(t, t_0)^\dagger U(t, t_0) = 1$. La condition d'unitarité peut être directement reliée à la conservation de la probabilité $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle$ (ce qu'on peut aussi prouver directement à partir de l'équation de Schrödinger, bien sûr).

Nous illustrons maintenant la mise en œuvre de la méthode de résolution de l'équation de Schrödinger sur deux exemples ; d'autres exemples seront rencontrés par la suite.

5.1.3 Application 1 : Évolution 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 étape : trouver le spectre de l'Hamiltonien. Les états stationnaires sont ici 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 à ne pas confondre l'opérateur \hat{p} et la valeur propre p).

Dans un second temps nous 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 :

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

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 $E_p = \frac{p^2}{2m}$ (cf. exercice 3.6). Le problème sera approfondi dans l'exercice 5.3.

5.1.4 Application 2 : Système à deux niveaux

Considérons un système physique dont l'espace de Hilbert est de dimension 2. Une base orthonormée 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) : $\dim \mathcal{H}_{\text{spin } 1/2} = 2$. Un autre exemple est discuté dans l'exercice 6.2 décrivant la molécule NH_3 . L'espace

de Hilbert de la molécule est de dimension infinie, cependant, si l'on ne s'intéresse qu'à la physique de basse énergie, nous verrons qu'il est possible de considérer que l'état quantique de la molécule évolue dans un sous espace de dimension 2 de l'espace des états. Un dernier exemple sera discuté dans l'exercice 5.9 pour l'étude de la jonction Josephson.

a) 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 commode pour le diagonaliser.

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

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

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

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

avec $\theta \in [0, \pi]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$. L'hamiltonien prend alors la forme :

$$H = E_0 \mathbf{1}_2 + \Delta \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} = E_0 \mathbf{1}_2 + \Delta \cdot M \quad (5.13)$$

où $\mathbf{1}_2$ est la matrice identité 2×2 . 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 $H_{11} - H_{22} = 0$).

5.1. Résolution de l'équation de Schrödinger

- 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 .

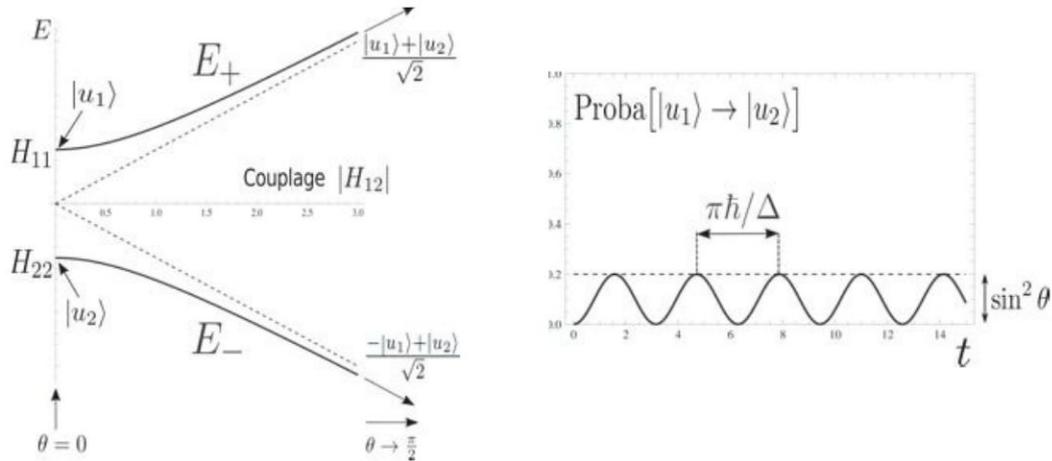


Figure 5.1 - Système à deux états.

À gauche : Valeurs propres de l'énergie en fonction du couplage (pour la valeur de la phase $\varphi = 0$). À droite : Probabilité de transition de l'état $|u_1\rangle$ vers l'état $|u_2\rangle$ en fonction du temps.

Grâce à notre paramétrisation astucieuse on obtient facilement les vecteurs propres correspondants aux valeurs propres E_+ et E_- :

$$|v_+\rangle = \cos(\theta/2) |u_1\rangle + e^{i\varphi} \sin(\theta/2) |u_2\rangle \quad (5.15)$$

$$|v_-\rangle = -\sin(\theta/2) |u_1\rangle + e^{i\varphi} \cos(\theta/2) |u_2\rangle. \quad (5.16)$$

On vérifie qu'ils sont bien orthogonaux et normés.

On trace les énergies E_{\pm} en fonction du couplage sur la figure 5.1, sur laquelle sont précisées les formes prises par les vecteurs propres dans les cas limites de faible couplage ($\theta \simeq 0$) et fort couplage ($\theta \simeq \pi/2$).

b) 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 $c_n(0)$ de l'équation (5.2)] :

$$|\psi(0)\rangle = |u_1\rangle = \cos(\theta/2) |v_+\rangle - \sin(\theta/2) |v_-\rangle. \quad (5.17)$$

En utilisant (5.2), nous déduisons immédiatement :

$$|\psi(t)\rangle = \cos(\theta/2) e^{-\frac{i}{\hbar}E_+t} |v_+\rangle - \sin(\theta/2) e^{-\frac{i}{\hbar}E_-t} |v_-\rangle. \quad (5.18)$$

Nous pouvons également exprimer le vecteur dans la base initiale :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t} \left\{ [\cos(t\Delta/\hbar) - i \cos\theta \sin(t\Delta/\hbar)] |u_1\rangle - i e^{i\varphi} \sin(\theta) \sin(t\Delta/\hbar) |u_2\rangle \right\}. \quad (5.19)$$

La probabilité de transition de l'état $|u_1\rangle$ vers l'état $|u_2\rangle$ après un temps t est donc

$$\text{Proba}[|u_1\rangle \rightarrow |u_2\rangle] = |\langle u_2 | \psi(t) \rangle|^2 = \sin^2\theta \sin^2(t\Delta/\hbar). \quad (5.20)$$

La probabilité de transition oscille au cours du temps avec une période $\pi\hbar/\Delta = h/|E_+ - E_-|$. Sa valeur maximale, $\sin^2\theta$, est d'autant plus importante que le couplage est fort (figure 5.1).

c) Limite de couplage fort

Lorsque $H_{11} = H_{22}$ (et donc $\Delta = |H_{12}|$ et $\theta = \pi/2$) l'état quantique oscille périodiquement entre l'état $|u_1\rangle$ et l'état $|u_2\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t} \left[\cos(t\Delta/\hbar) |u_1\rangle - i e^{i\varphi} \sin(t\Delta/\hbar) |u_2\rangle \right]. \quad (5.21)$$

La probabilité de transition d'un état vers l'autre est maximale, $|\langle u_2 | \psi(t) \rangle|^2 = \sin^2(t\Delta/\hbar)$. Elle oscille avec une pulsation proportionnelle à la force du couplage $2\Delta/\hbar = 2|H_{12}|/\hbar$.

5.2 THÉORÈME D'EHRENFEST

Les observables physiques (position, impulsion, énergie, etc.) sont représentées par des opérateurs linéaires agissant dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} . La dualité onde-corpuscule dans le cadre schrödingerien nous a permis de construire les opérateurs de position et d'impulsion. Concernant des quantités physiques plus complexes, comme l'énergie, nous avons invoqué le *principe de correspondance*.

Une autre approche pour définir certains opérateurs peut être de répondre à la question de savoir comment construire l'opérateur « dérivée par rapport au temps » d'un autre opérateur. Par exemple, ayant défini l'opérateur position \vec{r} (par son action sur les fonctions d'onde) dans l'espace de Hilbert, quel est l'opérateur représentant la vitesse ?

À cette fin commençons par nous intéresser à l'évolution temporelle de la moyenne d'une observable B . Le système est dans un état $|\psi(t)\rangle$ solution de (5.1). Calculons la dérivée de $\langle B \rangle_{\psi(t)}$:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | B | \psi(t) \rangle = \frac{d\langle \psi(t) |}{dt} B | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | B \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [H, B] | \psi(t) \rangle. \quad (5.22)$$

Nous aboutissons donc à la relation $\frac{d}{dt} \langle B \rangle_{\psi(t)} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, B] \rangle_{\psi(t)}$. Remarquons qu'on obtient une relation analogue pour les éléments de matrice non diagonaux, i.e. B entre deux états solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | B | \chi(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [H, B] | \chi(t) \rangle. \quad (5.23)$$

Cette relation nous permet de répondre à la question posée ci-dessus en définissant l'opérateur « dérivée de B par rapport au temps », que nous notons \dot{B} (cette notation est introduite par analogie avec la notation \dot{B} qui dénote conventionnellement $\frac{d}{dt} B$; on évite \dot{B} afin de ne pas confondre la notation et l'opération). Puisque nous devons identifier $\frac{d}{dt} \langle B \rangle_{\psi(t)} \equiv \langle \dot{B} \rangle_{\psi(t)}$, nous écrivons :

$$\dot{B} = \frac{i}{\hbar} [H, B]. \quad (5.24)$$

Dans l'exercice 5.4 on considère le cas où $B \rightarrow \vec{r}$ pour lequel $\dot{B} \rightarrow \dot{\vec{r}} = \vec{v}$.

Dans le cas général où l'opérateur possède une dépendance temporelle explicite $B \rightarrow B(t)$ (cf. problème 6.1 pour un exemple), la dérivation de la moyenne fait également apparaître un troisième terme obtenu par dérivation de l'opérateur, ce qui conduirait à la définition $\dot{B}(t) = \frac{i}{\hbar} [H, B(t)] + \frac{\partial B(t)}{\partial t}$. La dérivée de la moyenne de l'opérateur est donnée par (théorème d'Ehrenfest) :

$$\langle \dot{B}(t) \rangle_{\psi(t)} = \frac{d}{dt} \langle B(t) \rangle_{\psi(t)} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, B(t)] \rangle_{\psi(t)} + \left\langle \frac{\partial B(t)}{\partial t} \right\rangle_{\psi(t)} \quad (5.25)$$

5.3 POINT DE VUE 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, etc) 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 temporelle et avons noté le vecteur à l'instant $t = 0$: $|\psi(t = 0)\rangle \equiv |\Phi\rangle$.

• *Point de vue de Heisenberg*

En développant la « mécanique des matrices », Heisenberg fait jouer un rôle central aux opérateurs et reporte plus naturellement l'évolution temporelle sur ceux-ci, 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 :

$$\langle A \rangle_{\psi(t)} = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \Phi | A_H(t) | \Phi \rangle. \quad (5.28)$$

• *Équation du mouvement de Heisenberg*

L'avantage du point de vue de Heisenberg est de rendre la définition d'un opérateur « dérivée par rapport au temps » plus naturelle, sans passer par l'examen des éléments de matrice, puisque les vecteurs ne portent plus de dépendance temporelle. À partir de la définition (5.27) nous obtenons $\frac{d}{dt} A_H(t) = [\frac{d}{dt} U^\dagger(t)] A U(t) + U^\dagger(t) A [\frac{d}{dt} U(t)]$ (pour alléger la notation nous avons fait $U(t, t_0) \rightarrow U(t)$, ce qui suppose que $|\Phi\rangle$ est l'état à l'instant t_0). L'opérateur d'évolution obéit à l'équation $\frac{d}{dt} U(t) = \frac{i}{\hbar} H(t) U(t)$, d'où

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H_H(t), A_H(t)] \quad (5.29)$$

où $H_H(t) \stackrel{\text{def}}{=} U^\dagger(t) H(t) U(t)$. Si H ne dépend pas du temps $H_H(t) = H$ et l'équation prend la forme $\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H, A_H(t)]$, écriture plus naturelle que (5.24).

À retenir

- Résoudre l'équation de Schrödinger (5.1).
- L'analyse du système à deux niveaux.
- Le théorème d'Ehrenfest (5.25).

ANNEXE 5.A : MATRICE DE DIFFUSION (MATRICE S) D'UNE LAME SÉPARATRICE

Dans certaines situations il peut être commode d'encoder l'effet de l'évolution temporelle dans une matrice, appelée la matrice de diffusion¹ (appelée « scattering matrix » en anglais); nous établirons un lien plus précis entre matrice S et opérateur d'évolution au chapitre 10. Nous illustrons ici ce concept, que nous rencontrerons à plusieurs reprises, dans une situation concrète extrêmement simple. Une discussion plus approfondie de la théorie de la diffusion sera proposée au chapitre 10.

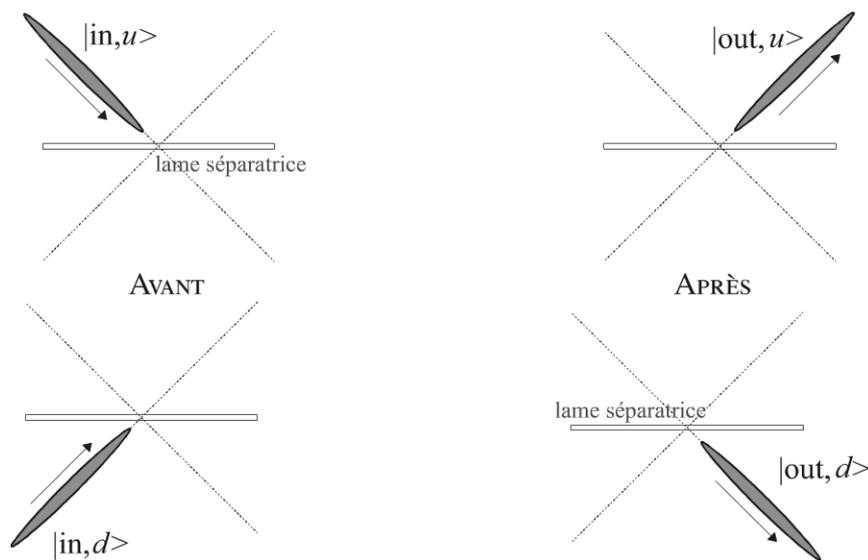


Figure 5.2 - Diffusion à travers une lame partiellement réfléchissante.

Les états $|in, u\rangle$ et $|in, d\rangle$ représentent des paquets d'ondes avant diffusion par la lame. Les états $|out, u\rangle$ et $|out, d\rangle$ forment une base d'états localisés après diffusion par la lame.

Exercice 5.1 (MF) Diffusion par une lame séparatrice - Matrice S

Pour introduire la notion de matrice de diffusion nous discutons la diffusion d'une particule par une lame séparatrice (un neutron, comme dans l'annexe 8.A, des photons comme dans le problème 11.1, etc.). 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'ondes 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 5.2. 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

1. Remarquons 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). La « diffusion » nécessite des « collisions » multiples.

à travers la lame) relie le sous-espace de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_{\text{in}} = \{| \text{in}, u \rangle, | \text{in}, d \rangle\}$ au sous-espace $\mathcal{E}_{\text{out}} = \{| \text{out}, u \rangle, | \text{out}, d \rangle\}$. La relation entre l'état $|\psi_{\text{in}}\rangle$ et l'état $|\psi_{\text{out}}\rangle$ 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 :

$$\Psi^{\text{out}} = S \Psi^{\text{in}} \quad \text{où} \quad \Psi^{\text{in/out}} = \begin{pmatrix} \psi_u^{\text{in/out}} \\ \psi_d^{\text{in/out}} \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

est le vecteur de \mathbb{C}^2 regroupant les deux composantes de $|\psi_{\text{in/out}}\rangle \in \mathcal{E}_{\text{in/out}}$.

- Montrer que la conservation de la probabilité implique l'unitarité de la matrice de diffusion $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$.
- Combien de contraintes l'unitarité de S induit-elle sur les quatre coefficients de la matrice ? Combien de paramètres réels sont-ils nécessaires pour paramétrer les matrices du groupe $U(2)$ (les matrices 2×2 unitaires) ?
- Vérifier que la paramétrisation suivante (appelée « représentation polaire ») est satisfaisante

$$S = e^{i\theta} \begin{pmatrix} e^{i\varphi} \sqrt{1-\tau} & ie^{-i\chi} \sqrt{\tau} \\ ie^{i\chi} \sqrt{\tau} & e^{-i\varphi} \sqrt{1-\tau} \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

où $\tau \in [0, 1]$, θ , φ et χ sont quatre paramètres réels. Calculer le déterminant : $\det S$. Quel est le sens physique des différents paramètres ?

Remarque : Matrice S ou opérateur d'évolution ?

Pour simplifier l'introduction de la notion de matrice S , celle-ci a été (incorrectement) confondue avec l'opérateur d'évolution : dans l'exercice précédent les états avant diffusion par la lame sont reliés aux états à la sortie de la lame par l'opérateur d'évolution « S » = $U(\delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H\delta t}$ où δt est le temps nécessaire pour la transmission/réflexion de la particule. Plus rigoureusement nous verrons que la matrice S relie plutôt des états stationnaires (chapitre 10 ou exercice ci-dessous).

Exercice 5.2 (D) Matrice S et matrice de transfert

On considère un potentiel $V(x)$ non nul seulement sur l'intervalle $[x_1, x_2]$. Nous pouvons écrire la fonction d'onde comme

$$\psi_E(x) = A e^{ik(x-x_1)} + B e^{-ik(x-x_1)} \quad \text{pour } x < x_1 \quad (5.32)$$

$$= C e^{ik(x-x_2)} + D e^{-ik(x-x_2)} \quad \text{pour } x > x_2 \quad (5.33)$$

où $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

- Matrice S . On introduit un couple d'amplitudes de réflexion/transmission r et t caractérisant la diffusion par le potentiel d'une onde incidente de la gauche, i.e. $(B, C) = (r, t)$ pour $A = 1$ et $D = 0$. De même on introduit un couple (r', t') pour

caractériser la diffusion d'une onde incidente de la droite. Exprimer la matrice S en terme de ces coefficients [d'après l'exercice 5.1 la matrice S relie les amplitudes sortantes (B, C) aux amplitudes entrantes (A, D)]. Écrire explicitement les contraintes sur les quatre coefficients traduisant l'unitarité $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$.

- b) *Matrice de transfert.* Nous introduisons la matrice de transfert M reliant les amplitudes de part et d'autre de la barrière

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \quad (5.34)$$

Cette matrice fournit une autre manière d'encoder les propriétés du potentiel $V(x)$. Quel est l'intérêt de la notion de matrice de transfert ? Quelle propriété de M exprime la conservation du courant de probabilité ?

- c) Montrer que la matrice de transfert s'exprime comme

$$M = \begin{pmatrix} 1/t^* & -r^*/t^* \\ -r/t' & 1/t' \end{pmatrix}. \quad (5.35)$$

Calculer $\det M$ et $M^\dagger M$.

Exercices

5.3 (MF) Paquet d'ondes 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 $\tilde{\psi}(p, t)$ et $\psi(x, t)$. Tracer l'allure de $|\psi(x, t)|^2$ à $t = 0$ et $t > 0$. Discuter les inégalités de Heisenberg (2.38) et (2.40) (on se placera dans la limite $p_0 \gg \hbar/a$ pour discuter l'inégalité de Heisenberg temporelle).

5.4 (F) Considérons un hamiltonien $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$. Vérifier que l'opérateur $\vec{r}^\circ = \vec{v}$ est bien $\frac{\vec{p}}{m}$. Calculer \vec{p}° .

5.5 (F) Nous nous intéressons à l'oscillateur harmonique unidimensionnel $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Calculer les opérateurs \hat{x} et \hat{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.

5.6 (MF) 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.

- Soit $f(p)$ une fonction de l'impulsion. Justifier que $\langle f(p) \rangle_{\psi(t)} = \langle f(p) \rangle_{\psi(0)}$.
- Calculer $[H, x]$ et déduire $\frac{d}{dt} \langle x \rangle_{\psi(t)}$. Montrer que $\langle x \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{m} \langle p \rangle_{\psi(0)} t + \langle x \rangle_{\psi(0)}$.
- Montrer que $[H, x^2] = -\frac{i\hbar}{m}(xp + px)$ et donner $\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle_{\psi(t)}$.
- Vérifier que $\frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle_{\psi(t)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [H, [H, x^2]] \rangle_{\psi(t)}$. 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.
- On introduit $\Delta x_{\psi(t)}^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle x^2 \rangle_{\psi(t)} - \langle x \rangle_{\psi(t)}^2$. Montrer que :

$$\Delta x_{\psi(t)}^2 = \frac{1}{m^2} \Delta p_{\psi(0)}^2 t^2 + \frac{1}{m} \left(\langle xp + px \rangle_{\psi(0)} - 2 \langle p \rangle_{\psi(0)} \langle x \rangle_{\psi(0)} \right) t + \Delta x_{\psi(0)}^2. \quad (5.36)$$

Tracer $\Delta x_{\psi(t)}$ en fonction de t .

5.7 (D) Inégalité de Heisenberg temporelle

Utiliser le résultat de l'exercice 3.13 pour l'équation définissant l'opérateur « dérivée temporelle de B » : $\dot{B} = \frac{i}{\hbar} [H, B]$. Montrer qu'on peut interpréter cette inégalité comme une équation de Heisenberg temporelle.

5.8 (F) Théorème de Feynman-Hellmann

Soit $\hat{H}(f)$ un hamiltonien dépendant d'un paramètre f et \hat{X} l'observable *conjugée* à ce paramètre, i.e. $\hat{X} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial \hat{H}(f)}{\partial f}$. On note $\{E_n(f), |\phi_n(f)\rangle\}$ le spectre, supposé discret, de l'hamiltonien. Montrer que

$$\langle \phi_n(f) | \hat{X} | \phi_n(f) \rangle = -\frac{\partial E_n(f)}{\partial f}. \quad (5.37)$$

5.9 (F) Jonction Josephson

La plupart des métaux deviennent supraconducteurs à très basse température (par exemple pour l'aluminium, lorsque $T \leq 1.175$ K) : la résistance électrique s'annule exactement. Ce phénomène s'explique par la formation d'un condensat de paires de Cooper (des paires d'électrons) de charges $q_* = 2q_e$, qui se meuvent sans dissipation. Ces paires d'électrons, des bosons (cf. chapitre 11), se « condensent » dans le même état quantique, i.e. le supraconducteur peut être décrit à l'échelle macroscopique par une fonction d'onde.

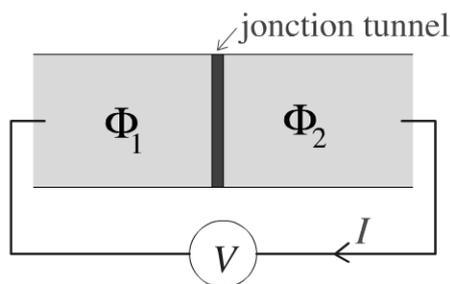


Figure 5.3 - Jonction Josephson. Deux régions supraconductrices séparées par une barrière de potentiel dans le régime tunnel.

Nous étudions une « jonction Josephson » : deux régions supraconductrices séparées par une barrière tunnel laissant passer les paires de Cooper avec une faible probabilité (figure 5.3). Chaque région supraconductrice est supposée homogène et peut être décrite par une fonction d'onde uniforme : l'état de la jonction est donc décrit par deux nombres complexes Φ_1 et Φ_2 (la fonction d'onde de part et d'autre de la jonction). En toute généralité l'évolution de la jonction est décrite par l'équation de Schrödinger d'un système à deux niveaux :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \Phi_1(t) \\ \Phi_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_1 & K \\ K & U_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1(t) \\ \Phi_2(t) \end{pmatrix}, \quad (5.38)$$

où K est le couplage entre les deux régions supraconductrices.

Si la jonction est polarisée à l'aide d'un générateur continu comme sur la figure 5.3, les paires de Cooper acquièrent une énergie électrostatique $U_1 = q_* V/2$ et $U_2 = -q_* V/2$ de part et d'autre de la barrière tunnel.

- On écrit la fonction d'onde comme $\Phi_{1,2} = \sqrt{\rho_{1,2}} e^{i\varphi_{1,2}}$. Donner les équations d'évolutions pour les deux amplitudes et les deux phases.
- On introduit la différence de phase $\varphi \stackrel{\text{def}}{=} \varphi_2 - \varphi_1$. Donner l'expression du courant électrique $I = q_* \dot{\rho}_1 = -q_* \dot{\rho}_2$ en fonction de φ . À cause de la barrière tunnel, le courant est faible et induit de très faibles variations relatives de la densité : $\rho_1/\rho_2 \simeq 1$. Déduire $\varphi(t)$.
- Discuter comment varie le courant lorsque $V = 0$ et $V \neq 0$.

SYMÉTRIES ET LOIS DE CONSERVATION

6

D'un point de vue très pratique, l'étude des symétries d'un problème physique permet d'en faciliter la résolution (en introduisant les « bonnes » variables), ce qui repose, plus profondément, sur l'identification de constantes du mouvement, i.e. de *lois de conservation*. Par exemple, si nous pensons au problème de champ de force centrale en mécanique newtonienne, le point de départ est un système de trois équations différentielles non linéaires du second ordre couplées. L'existence de constantes du mouvement (l'énergie et le moment cinétique) permet de se ramener à une unique équation différentielle du second ordre, parfois soluble. Bien que la question des lois de conservation et des constantes du mouvement est celle qui va principalement nous intéresser, mentionnons également le rôle constructif des symétries : celles-ci imposent des contraintes assez strictes qui sont exploitées pour la construction des théories. Nous en donnerons une illustration extrêmement simple dans l'exercice 6.2.

6.1 SYMÉTRIES

- *Symétries du système*

Une transformation de symétrie est une transformation laissant un système invariant. Considérons l'exemple très simple d'un carré dont nous étudions les symétries. Huit opérations géométriques le laissent invariant : l'identité I , les trois rotations $R_1 \equiv \mathcal{R}(-\pi/4)$, $R_2 \equiv \mathcal{R}(\pi/2)$ et $R_3 \equiv \mathcal{R}(+\pi/4)$, et les quatre réflexions S_1 , S_2 , Π_1 et Π_2 par rapport aux axes représentés sur la figure 6.1. Le système est invariant sous l'action de chacune de ces transformations, ou d'un produit de ces transformations. Autrement dit, l'ensemble des transformations de symétrie forme un groupe, appelé le *groupe de symétrie* du système. Pour illustrer ce point, nous donnons dans le tableau 6.1 la table de multiplication du groupe de symétrie du carré, appelé le groupe C_{4v} .

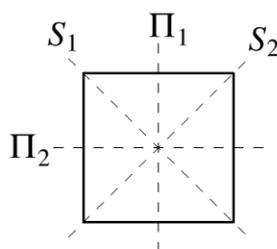


Figure 6.1 - Symétries par réflexion d'un carré.

Tableau 6.1 - Table de multiplication du groupe C_{4v} .

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.

$g_1 \backslash g_2$	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

Un **groupe** $G = \{g\}$ est un ensemble muni d'une loi de composition interne, i.e. $\forall g_1$ 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 ($\forall g \in G, \exists g^{-1}$ tel que $gg^{-1} = g^{-1}g = e$).

Exercice 6.1 (F) Établir la liste des sous-groupes de C_{4v} .

• *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. Pour comprendre cette distinction, intéressons-nous à la molécule de benzène (C_6H_6) dont les 6 atomes de carbone sont répartis suivant un hexagone. Nous considérons deux configurations de la molécule, distinctes par la position des doubles liaisons C-C (cf. figure 6.2). 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 tirets, 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 les mêmes dans les deux configurations :

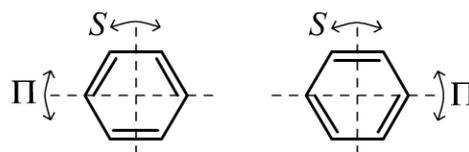
- réflexion S : symétrie des deux états quantiques de la molécule (et de l'hamiltonien)
- réflexion Π : symétrie des propriétés physiques de la molécule (i.e. de l'hamiltonien).

• *Symétries discrètes*

Si le nombre d'éléments du groupe de symétrie est fini (comme dans le cas du carré) ou un infini dénombrable (comme dans le cas d'un cristal), on parle de symétries discrètes.

Figure 6.2 - Symétries dans une molécule de benzène C_6H_6 .

Le carbone forme 4 liaisons covalentes avec les atomes voisins (C ou H). Les doubles barres indiquent les doubles liaisons entre atomes de carbone (les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas représentées).



- *Symétries continues*

Dans certains cas, les éléments d'un groupe sont indexés par un (des) paramètre(s) réel(s) variant continûment dans un certain intervalle (domaine) de \mathbb{R} (de \mathbb{R}^n). On parle alors de symétrie continue. Un exemple est celui du groupe des rotations dans le plan, repérées par un angle $\theta \in [0, 2\pi]$. Le domaine auquel appartient le paramètre θ a la topologie non triviale d'un anneau, puisque les rotations d'angles θ et $\theta + 2\pi$ s'identifient.

6.2 TRANSFORMATIONS EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

Pour éviter les confusions entre opérateurs et paramètres des transformations, les opérateurs portent un chapeau dans ce chapitre.

6.2.1 Considérations générales

- *Opérateurs représentant les transformations*

Une transformation correspond à un changement de point de vue (un changement de base) : par exemple une translation ou une rotation (dans le raisonnement, la transformation ne correspond pas nécessairement à une symétrie du problème). La transformation associe donc à chaque état quantique $|\psi\rangle$ un nouveau vecteur d'état $|\psi'\rangle$, ce qui est réalisé à l'aide d'un opérateur \hat{U} :

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle. \quad (6.1)$$

Tous les vecteurs d'états (et tous les opérateurs) sont en général transformés, cependant le changement de base ne change pas les probabilités de transition entre états $|\langle\varphi'|\psi'\rangle|^2 = |\langle\varphi|\psi\rangle|^2$. 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** (ou anti-unitaire) agissant dans l'espace de Hilbert (théorème de Wigner).

Un **opérateur unitaire** \hat{U} est défini par $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1$. Ses valeurs propres sont de la forme $e^{i\theta_n}$ avec $\theta_n \in \mathbb{R}$; la matrice le représentant est diagonalisable à l'aide d'une autre matrice unitaire. Autrement dit, \exists un opérateur $\hat{\theta}$ hermitique tel que $\hat{U} = e^{i\hat{\theta}}$ (exercice 3.14).

- *État ayant des propriétés de symétrie*

Si le système se trouve dans un état $|\psi\rangle$ tel que toute grandeur physique calculée pour cet état est inchangée lorsque l'on effectue la transformation \hat{U} , alors $\hat{U}|\psi\rangle \propto |\psi\rangle$. Nous appellerons les états propres de l'opérateur de transformation des « **états symétriques** »

$$\boxed{\text{état } |\psi\rangle \text{ symétrique} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{U}|\psi\rangle = e^{i\theta_\psi}|\psi\rangle} \quad (6.2)$$

Lorsque la phase est nulle, $\theta_\psi = 0$, l'état est **invariant** sous la transformation : $\hat{U}|\psi\rangle = |\psi\rangle$.

- *Transformation des opérateurs (observables)*

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 : $\langle \psi | \hat{A} | \chi \rangle = \langle \psi' | \hat{A}' | \chi' \rangle$.

« Se vogliamo che tutto rimanga come è, bisogna che tutto cambi. »

Il gattopardo, G. Tomasi di Lampedusa.

- *Grandeur physique invariante*

Si une quantité physique est invariante sous une transformation, $A' = A$, l'opérateur la représentant commute avec l'opérateur de transformation

$$\boxed{A \text{ invariant} \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{A}, \hat{U}] = 0} \quad (6.4)$$

- *Symétrie et loi de conservation*

Une transformation de symétrie d'un problème est une transformation qui commute avec le hamiltonien (qui laisse invariant le système), ce qui implique, d'après le théorème d'Ehrenfest (§ 5.2), l'existence d'une *loi de conservation* :

$$\boxed{[\hat{U}, \hat{H}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{U} | \psi(t) \rangle = 0} \quad (6.5)$$

• *Symétries et dégénérescences*

Soit \hat{U} une symétrie de \hat{H} . Si $|\psi\rangle$ est un état propre de l'hamiltonien, $\hat{H}|\psi\rangle = E_\psi|\psi\rangle$, alors $\hat{U}|\psi\rangle$ est également état stationnaire pour la même énergie E_ψ . En effet : $\hat{H}\hat{U}|\psi\rangle = \hat{U}\hat{H}|\psi\rangle = E_\psi\hat{U}|\psi\rangle$. Si l'état $|\psi\rangle$ est un état symétrique, cette observation ne nous apprend rien puisque $\hat{U}|\psi\rangle \propto |\psi\rangle$. Dans le cas contraire ($|\psi\rangle$ non symétrique), nous déduisons que deux états de même énergie sont reliés par une transformation de symétrie. Autrement dit, nous identifions l'origine physique d'une dégénérescence dans une symétrie du problème.

Une conséquence intéressante de cette remarque est la possibilité de **classer les états propres selon leurs propriétés de symétries**. $[\hat{H}, \hat{U}] = 0$ implique l'existence d'une base d'états propres communs aux deux opérateurs, i.e. d'états repérés par des nombres quantiques associés à \hat{U} et l'énergie. Une application de cette idée est donnée ci-dessous ou dans l'exercice 6.9, ou encore pour l'étude des potentiels centro-symétriques, aux chapitres 10 et 12.

6.2.2 Parité et autres symétries discrètes

• *Parité*

Notons $\hat{\mathcal{P}}$ l'opérateur de parité, défini par son action dans l'espace de Hilbert :

$$\hat{\mathcal{P}}|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle \tag{6.6}$$

$\hat{\mathcal{P}}$ s'interprète géométriquement comme l'inversion $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Il est clair que $\hat{\mathcal{P}}^2 = 1$, d'où nous déduisons que l'opérateur possède les valeurs propres ± 1 . De plus $\hat{\mathcal{P}}^\dagger = \hat{\mathcal{P}}$.

• *Opérateurs pairs/impairs*

Certains opérateurs possèdent des propriétés particulières sous la parité, commutant ou anticommétant avec $\hat{\mathcal{P}}$

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{A}\hat{\mathcal{P}} = \pm\hat{A} \quad \begin{cases} + & \text{opérateur } \hat{A} \text{ pair} \\ - & \text{opérateur } \hat{A} \text{ impair.} \end{cases} \tag{6.7}$$

Nous montrons dans l'exercice 6.7 que les opérateurs position \hat{x} et impulsion \hat{p} sont *impairs*.

• *Application : le puits de potentiel symétrique*

Considérons le cas du puits de potentiel symétrique : $V(x) = 0$ pour $|x| > a/2$ et $V(x) = -V_0 < 0$ pour $|x| < a/2$. La parité (dans le cas unidimensionnel, la réflexion $x \rightarrow -x$) est une symétrie du problème : $[\hat{H}, \hat{\mathcal{P}}] = 0$.

Copyright © 2015 Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Le rôle de la conservation de la parité se comprend aisément en considérant le cas d'un état quantique ayant initialement une parité bien définie $\hat{\mathcal{P}}|\psi(0)\rangle = \pm|\psi(0)\rangle$, i.e. sa fonction d'onde est paire ou impaire $\psi(-x, 0) = \pm\psi(x, 0)$. La commutation de l'opérateur parité avec l'hamiltonien implique la commutation de la parité avec l'opérateur d'évolution temporelle (5.4) : la propriété de symétrie de la fonction d'onde est donc conservée au cours du temps : $\hat{\mathcal{P}}|\psi(t)\rangle = \pm|\psi(t)\rangle$, i.e. $\psi(-x, t) = \pm\psi(x, t) \forall t$.

Examinons maintenant l'implication de la présence de la symétrie sous la réflexion sur le spectre des états stationnaires.

- *États liés* $E < 0$. Le spectre est quantifié : il existe un nombre $N \geq 1$ de solutions $\varphi_1(x), \dots, \varphi_N(x)$ d'énergies E_1, \dots, E_N . Les niveaux sont *non dégénérés* (propriété générale d'un potentiel confinant défini sur \mathbb{R}). Les états stationnaires sont donc nécessairement des états propres de la parité $\hat{\mathcal{P}}$. Les fonctions d'onde sont soit paires soit impaires, ce que nous exploiterons dans l'exercice 6.9 pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger.

- *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 droite¹ : $\varphi_d(x) = t e^{-ikx}$ pour $x < -a/2$ et $\varphi_d(x) = e^{-ikx} + r e^{+ikx}$ pour $x > a/2$. Aucun de ces deux états n'est invariant sous la réflexion : $\hat{\mathcal{P}}|\varphi_g\rangle = |\varphi_d\rangle$. La commutation de H avec $\hat{\mathcal{P}}$ 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 \hat{H} et $\hat{\mathcal{P}}$, notés $|\Psi_{\pm}\rangle$, avec $\hat{\mathcal{P}}|\Psi_{\pm}\rangle = \pm|\Psi_{\pm}\rangle$. Bien sûr : $|\Psi_{\pm}\rangle \propto |\varphi_g\rangle \pm |\varphi_d\rangle$ (cf. § 10.2.2).

Exercice 6.2 (F) Hamiltonien de basse énergie pour la molécule NH_3

Les quatre atomes de la molécule d'ammoniac (NH_3) forment un trièdre. Si l'on s'intéresse à la physique de basse énergie, on peut considérer que seuls deux états quantiques sont accessibles : les deux configurations symétriques par rapport au plan des atomes H, notées $|\psi_G\rangle$ et $|\psi_D\rangle$, décrivant la situation où l'atome N est à gauche ou à droite du plan des atomes H. Du point de vue de l'atome N, les deux états correspondent à deux minima de l'énergie symétriques par réflexion (cf. figure 1.7). Nous

1. *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 $\hat{\mathcal{P}}V(\hat{x})\hat{\mathcal{P}} = V(-\hat{x}) = V(\hat{x})$. Cette deuxième propriété pourra être démontrée en exercice.

cherchons à construire l'hamiltonien \mathcal{H} du système dans la base supposée orthonormée $\{|\psi_G\rangle, |\psi_D\rangle\}$, en utilisant les symétries du problème.

- a) La forme la plus générale pour \mathcal{H} est une matrice hermitique 2×2 . Combien de paramètres réels indépendants permettent de paramétrer la matrice hermitique 2×2 la plus générale ?
- b) Donner la matrice 2×2 , notée \mathcal{R} , représentant l'opération de réflexion par rapport au plan des atomes H (si l'origine du repère est placée au centre des atomes H, l'action de la réflexion \mathcal{R} coïncide avec celle de l'inversion \mathcal{P}).
- c) Que vaut $[\mathcal{R}, \mathcal{H}]$? Quelles contraintes pouvez-vous déduire sur la matrice \mathcal{H} ?
- d) Peut-on prédire le signe de l'élément de matrice non diagonal \mathcal{H}_{12} ?

- *Renversement du sens du temps*

En mécanique classique, 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 selon $\vec{p}(t) \rightarrow -\vec{p}(-t)$.

En mécanique quantique, le renversement du temps est représenté par un opérateur $\hat{\mathcal{T}}$ antiunitaire² agissant dans l'espace de Hilbert, ce qui est à l'origine de certaines complications dans lesquelles nous ne souhaitons pas entrer ici (cf. chapitre XV de l'ouvrage de Messiah [37]). L'action du renversement du temps sur la fonction d'onde peut être facilement obtenue en remarquant que si $\psi(\vec{r}, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger (1.13), il en est de même pour :

$$\psi_{\text{renv}}(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, -t). \quad (6.8)$$

Exercice 6.3 (MF) Montrer que $\tilde{\psi}_{\text{renv}}(\vec{p}, t) = \tilde{\psi}^*(-\vec{p}, -t)$.

La violation de la parité. Jusqu'aux années 1950, on admettait l'invariance des lois de la physique sous la parité (i.e. la commutation de « l'hamiltonien » décrivant les interactions fondamentales, électromagnétique, faible et forte, avec l'opérateur de parité), jusqu'à ce que l'analyse de la désintégration de certains mésons suggère la non conservation de la parité au cours des processus mettant en jeu l'interaction faible. La violation de la parité par l'interaction faible fut suggérée par Lee et Yang en 1956, puis démontrée expérimentalement en 1957 dans une expérience de désintégration d'un noyau de cobalt polarisé. Il est remarquable de souligner qu'à l'échelle la plus élémentaire, **la nature brise la symétrie droite/gauche.**

2. Un opérateur antilinéaire satisfait $\hat{K}(\alpha|\psi\rangle + \beta|\chi\rangle) = \alpha^*\hat{K}|\psi\rangle + \beta^*\hat{K}|\chi\rangle$, où $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$. Il conjugue un nombre complexe lors de la commutation $\hat{K}\alpha = \alpha^*\hat{K}$. L'opérateur $\hat{\mathcal{T}}$ est antilinéaire unitaire, i.e. « antiunitaire ».

Conjugaison de charge. Introduisons la dernière des trois symétries discrètes fondamentales : l'opération de conjugaison de charge, notée \mathcal{C} , transformant une particule en son antiparticule : $\mathcal{C}|particule\rangle \propto |antiparticule\rangle$.

Théorème \mathcal{CPT} . Contrairement aux symétries \mathcal{P} , \mathcal{C} et \mathcal{T} , qui sont des symétries de certaines des interactions, la symétrie \mathcal{CPT} combinant les trois symétries discrètes a une origine beaucoup plus profonde, dans la théorie quantique (des champs) elle-même. Dans le langage de l'introduction : les symétries \mathcal{P} et \mathcal{CP} sont des symétries des modèles d'interaction (\mathcal{P} pour l'électromagnétique par exemple) alors que \mathcal{CPT} est une symétrie de la superthéorie. 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'en affiner le modèle, en revanche une violation de la symétrie \mathcal{CPT} remettrait tout le cadre en cause.

La violation du renversement du temps. Sous-jacente à la violation de la parité par l'interaction faible est l'existence d'un seul état d'hélicité du neutrino, un lepton émis dans les désintégrations par interaction faible : le neutrino n'existe que dans l'état d'hélicité gauche $h_\nu = -1$ (la projection du spin sur l'impulsion). Si le neutrino droit n'existe pas, l'anti-neutrino droit existe, $h_{\bar{\nu}} = +1$, ce qui pourrait laisser supposer que la symétrie \mathcal{CP} est respectée par l'interaction faible, ou d'après le théorème \mathcal{CPT} , la symétrie de renversement du temps \mathcal{T} . Toutefois, en 1964, une étude très fine de la désintégration de mésons K neutres par Fitch et Cronin a démontré la violation de la symétrie \mathcal{T} par l'interaction faible.

6.3 GROUPES CONTINUS – GÉNÉRATEUR INFINITÉSIMAL

Nous discutons quelques groupes continus importants. 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 : $\hat{U}(0) = 1$. Il est toujours possible d'écrire (cf. exercice 3.14) :

$$\hat{U}(\lambda) = e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda\hat{G}}, \quad (6.9)$$

ce qui définit l'opérateur \hat{G} . Cet opérateur hermitique, $\hat{G} = \hat{G}^\dagger$, est appelé le *générateur infinitésimal* du groupe de transformations.

Remarque

En général, il y a autant de générateurs que le groupe possède de paramètres réels indépendants indexant les éléments du groupe.

6.3.1 Quelques groupes continus

a) 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' (point de vue « actif ») :

$$x' = x + a. \quad (6.10)$$

6.3. Groupes continus – Générateur infinitésimal

Son action sur les vecteurs de l'espace de Hilbert est donc définie par

$$\hat{T}(a)|x\rangle = |x+a\rangle. \quad (6.11)$$

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 $\psi'(x) = \psi(x-a)$.

Nous cherchons la loi de transformation de l'opérateur position : $\hat{x}' \stackrel{\text{def}}{=} \hat{T}(a)\hat{x}\hat{T}(a)^\dagger$. Pour déterminer cet opérateur, nous étudions son action sur un vecteur localisé spatialement : $\hat{x}'|x\rangle = \hat{T}(a)\hat{x}|x-a\rangle = (x-a)\hat{T}(a)|x-a\rangle = (x-a)|x\rangle = (\hat{x}-a)|x\rangle$. Ceci est vrai $\forall |x\rangle$, d'où

$$\hat{x}' = \hat{x} - a. \quad (6.12)$$

Attention 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, afin de satisfaire $\langle x_1|\hat{x}|x_2\rangle = \langle x'_1|\hat{x}'|x'_2\rangle$. Nous pouvons maintenant identifier le générateur infinitésimal des translations. Écrivons $\hat{T}(a) = e^{-\frac{i}{\hbar}a\hat{G}}$. Dans la limite $a \rightarrow 0$, la transformation prend la forme $\hat{x}' = \hat{x} - \frac{i}{\hbar}a[\hat{G}, \hat{x}] + \frac{1}{2!}\left(-\frac{i}{\hbar}a\right)^2[\hat{G}, [\hat{G}, \hat{x}]] + O(a^3)$. Nous comparons ce développement à (6.12) : l'absence de terme $O(a^2)$ dans cette dernière équation montre que $[\hat{G}, \hat{x}]$ est proportionnel à l'identité. On obtient finalement que $\hat{G} = \hat{p}$. Le *générateur infinitésimal des translations spatiales est l'opérateur d'impulsion* :

$$\hat{T}(a) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}a} \quad (6.13)$$

Exercice 6.4 (F) En remarquant que le développement de Taylor peut s'écrire sous la forme compacte :

$$f(x+a) = e^{a\frac{d}{dx}} f(x) \quad (6.14)$$

retrouver l'expression (6.13) 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 :

$$\hat{T}(\vec{a})\hat{T}(\vec{a}') = \hat{T}(\vec{a}')\hat{T}(\vec{a}) = \hat{T}(\vec{a} + \vec{a}'). \quad (6.15)$$

b) Translations temporelles

Pour un hamiltonien indépendant du temps, nous avons vu (§ 5.1.2) que l'opérateur d'évolution, défini par $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle$, est donné par

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (6.16)$$

L'opérateur hamiltonien (l'opérateur qui représente l'énergie) est donc le générateur infinitésimal des translations temporelles.

c) 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 à la nature non abélienne du groupe des rotations.

d) Transformations spéciales de Galilée

Les transformations spéciales de Galilée (que nous appellerons plus simplement 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 :

$$t' = t \tag{6.17}$$

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v}t. \tag{6.18}$$

Nous montrerons dans le problème 6.1 page 118 que les transformations de Galilée sont représentées dans l'espace de Hilbert par les opérateurs

$$\hat{U}_G(\vec{v}) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{v}\cdot(m\hat{r}-\hat{p}t)} = e^{\frac{i}{\hbar}m\vec{v}\cdot\hat{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{v}\cdot\hat{p}t} e^{-\frac{i}{2\hbar}m\vec{v}^2t} \tag{6.19}$$

où la seconde expression est obtenue en utilisant la formule de Baker-Campbell-Hausdorff rappelée ci-dessous.

Formule de Baker-Campbell-Hausdorff. Soient deux opérateurs A et B tels que $[A, [A, B]] = [B, [A, B]] = 0$, alors $e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}$.
 Lemme : si $[A, B] = \lambda \mathbf{1}$ où $\lambda \in \mathbb{C}$ on a $[f(A), B] = [A, B]f'(A)$.
 Démonstration de la formule : on introduit $G(t) \stackrel{\text{def}}{=} e^{tA} e^{tB}$ où t est un paramètre réel. $\frac{d}{dt}G(t) = AG(t) + G(t)B = (A + B + t[A, B])G(t)$ où l'on a utilisé le lemme. On déduit finalement que $G(t) = e^{t(A+B) + \frac{1}{2}t^2[A, B]}$. On fait $t = 1$. QED.

6.3.2 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 :

$$\text{invariance sous le groupe } \{\hat{U}(\lambda)\} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{G} | \psi(t) \rangle = 0. \tag{6.20}$$

Le théorème de Noether, qui associe à toute propriété d'invariance sous un groupe continu une charge conservée, établit un lien très profond entre symétrie et loi de conservation.

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 temporelles (lorsque le potentiel est indépendant du temps), etc.

Notons que nous n'avons fait qu'appliquer des concepts de portée très générale dans le cadre quantique : ni la notion de groupe de transformations, ou celle de générateur ou encore le théorème de Nœther ne sont propres à la mécanique quantique ; ces idées peuvent également être introduites en mécanique classique (on pourra en voir une illustration dans l'annexe du chapitre 1 ou [29]).

Remarque : Dédire l'équation de Schrödinger d'un principe plus fondamental

Lorsque l'hamiltonien est indépendant du temps, le théorème de Nœther nous offre un moyen de déduire l'équation d'évolution d'un principe plus fondamental. Étant la quantité conservée au cours du temps, l'énergie (l'hamiltonien) est le générateur infinitésimal des translations temporelles, i.e. l'opérateur d'évolution temporelle s'exprime comme (6.16). Nous obtenons alors que le vecteur $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$ obéit à l'équation de Schrödinger (5.1).

6.4 POTENTIEL PÉRIODIQUE ET THÉORÈME DE BLOCH

Nous donnons une autre illustration de l'idée que les états stationnaires peuvent être classés à l'aide de leurs symétries. Étudions l'équation de Schrödinger stationnaire unidimensionnelle pour un potentiel périodique $V(x) = V(x + a)$, i.e. nous décrivons la dynamique d'un **électron** dans un **crystal unidimensionnel**.

Exercice 6.5 (F) Vérifier que $[\hat{T}(na), \hat{H}] = 0$ pour $n \in \mathbb{Z}$.

6.4.1 Théorème de Bloch

Il est donc possible de trouver une base d'états stationnaires $|\psi_K\rangle$ symétriques sous les translations d'un multiple entier de a :

$$\hat{H}|\psi_K\rangle = E(K)|\psi_K\rangle \tag{6.21}$$

$$\hat{T}(a)|\psi_K\rangle = e^{-iK}|\psi_K\rangle. \tag{6.22}$$

Nous avons indexé 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* (attention, il n'est pas relié au vecteur d'onde défini comme $k = p/\hbar$; les états propres $|\psi_K\rangle$ ne sont pas états

propres de l'impulsion). Le paramètre de Bloch appartient à l'intervalle $K \in]-\pi, +\pi]$ puisque d'après l'éq. (6.22) $|\psi_K\rangle$ et $|\psi_{K+2n\pi}\rangle$ décrivent le même état physique. L'intervalle $K \in]-\pi, +\pi]$ porte le nom de *1ère zone de Brillouin*.

Les conséquences physiques du théorème de Bloch sont importantes :

- Si nous écrivons la relation (6.22) en représentation d'espace, nous obtenons $\langle x|\hat{T}(a)|\psi_K\rangle = \psi_K(x-a) = e^{-iK}\psi_K(x)$, ou encore

$$\psi_K(x+na) = e^{inK}\psi_K(x). \quad (6.23)$$

La translation par un multiple du pas du réseau n'affecte la fonction d'onde que par un changement de sa phase. Les **états stationnaires sont des états délocalisés dans tout le cristal**.

- 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 le paragraphe qui suit (pour une bande), l'autre dans l'exercice 6.10 (une infinité de bandes).

6.4.2 Illustration : un cristal unidimensionnel

Nous discutons l'application la plus simple du théorème de Bloch : une chaîne d'atomes régulièrement répartis aux positions $x = na$ avec $n \in \mathbb{Z}$. À l'atome numéro n est associé un état $|a_n\rangle$ localisé, i.e. une fonction d'onde $\langle x|a_n\rangle$ localisée autour de l'atome en $x = na$, d'énergie $\langle a_n|H|a_n\rangle = E_0$. Un électron sur cet atome peut toutefois sauter sur un des atomes voisins à cause d'un *couplage* tunnel (nous négligeons le couplage entre atomes plus éloignés) : $\langle a_n|H|a_{n+1}\rangle = -A$. De plus nous supposons que $A \in \mathbb{R}$.

Nous cherchons les états stationnaires du problème. Si nous projetons l'équation de Schrödinger $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ dans la base des états localisés (i.e. nous la multiplions par le bra $\langle a_n|$), nous constatons que les composantes $\langle a_n|\psi\rangle \equiv \psi(n)$ obéissent à l'équation

$$-A\psi(n+1) + E_0\psi(n) - A\psi(n-1) = E\psi(n). \quad (6.24)$$

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 $K \in]-\pi, +\pi]$. Nous avons vu plus haut en multipliant cette équation par $\langle a_n|$ que $\psi_K(n+1) = e^{iK}\psi_K(n)$. Dans cette situation simplifiée à un état par site, nous obtenons donc immédiatement la fonction d'onde³ $\psi_K(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inK}$. En injectant cette expression dans (6.24) nous

3. Puisque les états sont paramétrés par un paramètre continu, le facteur de normalisation est trouvé en écrivant que $\langle \psi_K|\psi_{K'}\rangle = \delta(K-K')$. Puis on utilise la formule de Poisson $\frac{1}{2\pi} \sum_n e^{ink} = \sum_n \delta(k+2n\pi)$.

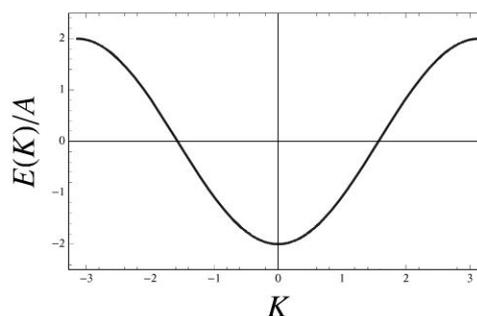
déduisons le spectre des valeurs propres de l'énergie

$$E(K) = E_0 - 2A \cos(K) \quad \text{avec } K \in]-\pi, +\pi] \quad (6.25)$$

Nous avons montré que le spectre des énergies de l'hamiltonien du cristal unidimensionnel est constitué d'une bande : $\text{Spectre}(H) = [E_0 - 2A, E_0 + 2A]$ (figure 6.3).

Figure 6.3 – Spectre d'un cristal 1D.

Relation de dispersion (6.25) : les valeurs propres de l'énergie sont indicées par le paramètre de Bloch $K \in [-\pi, +\pi]$. Le spectre est donc continu : $\text{Spectre}(H) = [-2A, +2A]$.



Exercice 6.6 (F) 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 : $E(K = ka \rightarrow 0) \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \text{cste}$. 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.

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).

Que devient ce type de développement au voisinage de l'énergie maximale $E_0 + 2A$?

À retenir

- 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 $[A, \mathcal{U}] = 0$.
- Une symétrie du problème est une transformation telle que $[H, \mathcal{U}] = 0$, ce qui implique l'existence d'une loi de conservation $\langle \psi(t) | \mathcal{U} | \psi(t) \rangle = \text{cste}$.

Pour en savoir plus

- Un ouvrage de vulgarisation sur les symétries : petite promenade allant de la physique classique à la physique des particules, en passant par le monde vivant [19].
- Une réflexion sur le rôle des symétries et la pratique de la science [40].
- Sur les symétries \mathcal{C} , \mathcal{P} et \mathcal{T} discutées dans le contexte de la physique des particules : [48].
- Un texte introductif très pédagogique sur les groupes de Lie et leurs représentations (groupe de rotation et groupe de Lorentz) est [13].
- Sur les groupes discrets et leurs représentations, on pourra consulter le chapitre XII de [30].
- Une présentation plus mathématique de la théorie des groupes est [46].
- 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 physique du solide [49, 2] (ou au cours plus introductif [26]).

Exercices

6.7 (F) Montrer que les opérateurs position \hat{r} et impulsion \hat{p} sont impairs. En déduire la parité du moment cinétique orbital $\hat{\ell} = \hat{r} \times \hat{p}$.

6.8 (F) On considère l'équation de Schrödinger unidimensionnelle pour un potentiel symétrique : $V(x) = V(-x)$. Montrer qu'il est possible de construire une base d'états stationnaires qui sont aussi états propres de $\hat{\mathcal{P}}$.

6.9 (MF) États liés d'un puits de potentiel symétrique

On considère un puits de potentiel : $V(x) = -V_0$ pour $|x| \leq a/2$ et $V(x) = 0$ pour $|x| \geq a/2$. Dans l'exercice précédent nous avons montré qu'il est possible de trouver une base d'états stationnaires états propres de la parité. Nous utilisons cette observation pour simplifier la construction des états liés ($E < 0$) du problème. On introduit la notation $\frac{2mE}{\hbar^2} = -q^2 = -k_0^2 + k^2$ où $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$.

a) 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

$$\frac{d}{dx} \ln \psi(x) \Big|_{a/2^-} = \frac{d}{dx} \ln \psi(x) \Big|_{a/2^+}. \tag{6.26}$$

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

- Solutions impaires. Mêmes questions.
- Que deviennent les solutions des deux équations de quantification dans la limite du puits profond $k_0 a \rightarrow \infty$?
- Discuter l'existence des solutions paires et impaires dans la limite du puits peu profond $k_0 a \rightarrow 0$.

6.10 (D) Potentiel en peigne de Dirac – Bandes d'énergie

Nous étudions le spectre de l'hamiltonien

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \lambda \sum_n \delta(x - na) \right) \quad (6.27)$$

décrivant la dynamique d'un électron soumis à un potentiel périodique en peigne de Dirac.

- 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 ?
- Trouver la condition de raccordement pour $\psi(x)$ de part et d'autre part du δ . Déduire une équation de récurrence entre les couples de coefficients (A_n, B_n) et (A_{n+1}, B_{n+1}) .
- Nous utilisons le théorème de Bloch, i.e. nous cherchons des états stationnaires également états propres de l'opérateur de translation $\hat{T}(a) : \psi_K(x+a) = \psi_K(x)e^{iK}$ où le paramètre de Bloch appartient à la première zone de Brillouin (ZdB) $K \in [-\pi, +\pi]$ (ne pas confondre k qui paramétrise l'énergie et K qui est la phase de la valeur propre de l'opérateur de translation $T(a)|\psi_K\rangle = e^{-iK}|\psi_K\rangle$). Déduire une autre équation entre (A_n, B_n) et (A_{n+1}, B_{n+1}) .
- Donner l'équation de quantification qu'on résoudra graphiquement. Montrer que le spectre des énergies est composé de bandes.
- Densité d'états (plus difficile). Si le cristal a une taille finie $L = Ma$, où $M \in \mathbb{N}$, des conditions aux limites périodiques conduisent à la quantification du paramètre de Bloch $K_m = \frac{2\pi}{M}m$ avec $m \in \{1, \dots, M\}$. Déduire l'expression de la densité d'états (considérer la limite $L \rightarrow \infty$). Tracer la densité d'états intégrée.

Problème

6.1 Groupe de Galilée

On considère une particule **libre** de masse m dans une situation unidimensionnelle. On note $|\phi_p\rangle$ l'état propre de l'opérateur impulsion \hat{p} associé à la valeur propre p (i.e. l'onde plane).

Transformations spéciales de Galilée

Les transformations (spéciales) 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 :

$$t' = t \quad \text{et} \quad x' = x + vt \tag{6.28}$$

- a) Comment est transformée l'impulsion $p \rightarrow p'$?
- b) On note $\hat{U}(v)$ l'opérateur unitaire représentant la transformation dans l'espace de Hilbert. 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 $\hat{p} \rightarrow \hat{p}'$?

Générateur du groupe de Galilée

Le générateur \hat{G} du groupe de Galilée est défini en écrivant les transformations sous la forme :

$$\hat{U}(v) = e^{-\frac{iv}{\hbar}\hat{G}} = 1 - \frac{iv}{\hbar}\hat{G} - \frac{v^2}{2\hbar^2}\hat{G}^2 + O(v^3) \tag{6.29}$$

- a) Justifier que \hat{G} est hermitique. Vérifier que dans la limite $v \rightarrow 0$ la transformation d'un opérateur \hat{A} prend la forme

$$\hat{A}' = \hat{A} - \frac{iv}{\hbar} [\hat{G}, \hat{A}] - \frac{v^2}{2\hbar^2} [\hat{G}, [\hat{G}, \hat{A}]] + O(v^3) \tag{6.30}$$

- b) Justifier que \hat{G} est une combinaison linéaire des opérateurs de position et d'impulsion : $\hat{G} = -\alpha\hat{x} + \beta\hat{p}$. Déduire α et β en comparant avec les résultats de la première partie du problème.
- c) Soit $|\psi(t)\rangle$ solution de l'équation de Schrödinger. Calculer la dérivée $\frac{d}{dt}\langle\hat{G}\rangle_{\psi(t)}$ 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.

Transformation d'une onde plane

Dans cette dernière partie 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 Baker-Campbell-Hausdorff (page 112) 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) Dédurre l'action de la transformation de Galilée sur l'onde plane : $(U(v)\Psi_p)(x, t)$. Commenter le résultat.

OSCILLATEUR HARMONIQUE

7

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

$$E_{\text{potent.}} \propto +(\text{écart à l'équilibre})^2 \quad (7.1)$$

i.e. conduit à l'étude d'un oscillateur, ou d'un ensemble d'oscillateurs couplés. En mécanique quantique, les résultats que nous obtiendrons 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 [15]). Plus généralement, ils trouveront un intérêt pour chaque situation décrite par un hamiltonien s'exprimant comme la somme des carrés de deux variables canoniquement conjuguées (cf. la note de bas de page 3 de la page 74) : $H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2)$ lorsque le commutateur $[q, p] = i\text{Cste}$ est proportionnel à l'opérateur identité. C'est par exemple le cas pour l'hamiltonien du rayonnement électromagnétique $H_{\text{em}} = \int d\vec{r} (\frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}^2)$. La quantification du champ électromagnétique conduit en effet à considérer un ensemble d'oscillateurs harmoniques découplés associés aux différents modes du champ (cf. § 15.2.3).

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 sont :

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \quad (7.3)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x. \quad (7.4)$$

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

$$\dot{A}(t) = -i\omega A(t) \quad \Rightarrow \quad A(t) = A(0) e^{-i\omega t}. \quad (7.6)$$

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 implique 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 (2.9) [30], ce que nous discuterons brièvement dans un second temps. Nous lui préférons ici une approche algébrique présentée dans l'ouvrage [8] qui utilise la symétrie de l'hamiltonien (il s'agit de la symétrie entre x et p , qui jouent des rôles similaires dans l'hamiltonien $H = \frac{1}{2}(p^2 + x^2)$, où nous omettons les facteurs dimensionnés). Il n'y a cependant 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 associée à l'équation de Schrödinger.

- *Analyse dimensionnelle*

Une première question naturelle est : quelles sont les échelles du problème ? L'hamiltonien fait apparaître deux paramètres : la masse m et la pulsation ω . Puisque nous

7.2. Le spectre de l'oscillateur harmonique

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 (MF) 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 (F) 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).

• Opérateurs d'annihilation et de création

L'analyse de la dynamique classique montre 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 . Cela suggère 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 (F) Vérifier que \hat{a} est sans dimension.

Passer du couple (x, p) au couple (a, a^\dagger) conduit naturellement à la question : par quoi est remplacée la relation de commutation canonique $[x, p] = i\hbar$?

Le commutateur se calcule sans problème : $[a, a^\dagger] = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \frac{1}{i\sqrt{2m\hbar\omega}} ([x, p] - [p, x])$ d'où

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1} \quad (7.11)$$

Chapitre 7 • Oscillateur harmonique

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 nous donne immédiatement celui de \hat{H} d'après l'équation (7.12). Suivons la logique suivante : commençons par supposer que nous connaissons un état propre de \hat{N} , noté $|\varphi_n\rangle$ pour une valeur propre n (le choix de la notation vient d'une anticipation sur le résultat : ces valeurs propres sont dans \mathbb{N}) :

$$\hat{N}|\varphi_n\rangle = n|\varphi_n\rangle \quad (7.14)$$

puis montrons, 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 $|\varphi_n\rangle$

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, $C = \sqrt{n}$:

$$\boxed{\hat{a}|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle} \quad (7.17)$$

Cette équation définit la phase relative des deux vecteurs. Par un raisonnement analogue :

$$\boxed{\hat{a}^\dagger|\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\varphi_{n+1}\rangle} \quad (7.18)$$

- *Quantification*

Montrons que n est nécessairement entier. Pour cela 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) 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 vecteur associé à la plus petite valeur propre de \hat{N} , donc également de l'énergie. $|\varphi_0\rangle$ est **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 propres de \hat{N} puisque $n \in \mathbb{N}$ est que les opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger permettent de sauter de n à $n \pm 1$ (il n'est pas inutile de rappeler une propriété générale : pour un potentiel confinant unidimensionnel, les énergies ne sont pas dégénérées).

Remarque

Attention à ne pas confondre les deux notations : $|\varphi_0\rangle$ est le vecteur propre de H décrivant une particule 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 particule.

- *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 (7.20, 7.18). L'oscillateur harmonique unidimensionnel a donc un spectre très particulier de **niveaux d'énergie équidistants** (séparés de $\hbar\omega$). Dans une expérience de spectroscopie, une telle structure régulière sera donc caractéristique de degrés de liberté de vibration.

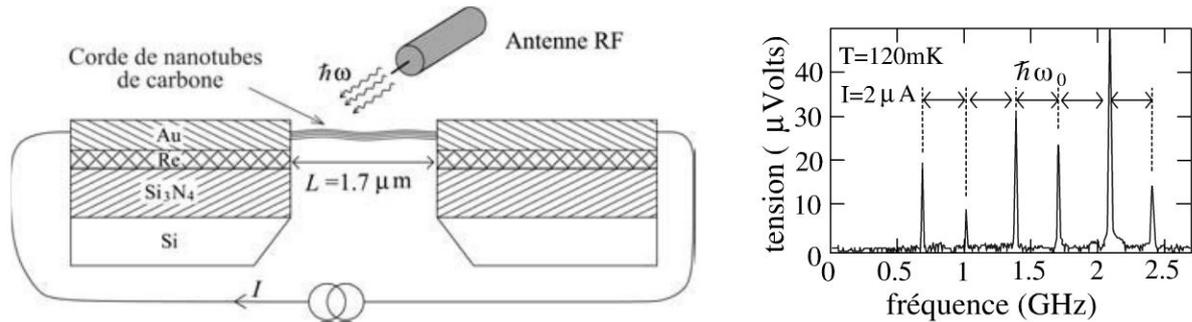


Figure 7.1 - Spectre de vibration d'une corde de nanotubes de carbone.

À gauche : Schéma de l'expérience : une corde suspendue de (≈ 200) nanotubes de carbone, dans un état supraconducteur (à $T = 120$ mK), est traversée par un courant $I = 2 \mu\text{A}$. Les modes de vibration de la corde sont excités par un champ électromagnétique radio-fréquence. À droite : La tension aux bornes de la corde est mesurée en fonction de la fréquence d'irradiation $f = \omega/(2\pi)$. Les pics de tension séparés de $\omega_0/(2\pi) \approx 330$ MHz (i.e. $\hbar\omega_0 \approx 1.3 \mu\text{eV}$), correspondent aux modes propres de vibration (chaque pic est associé à un oscillateur). Données tirées de : B. Reulet, A. Yu. Kasumov, M. Kociak, R. Deblock, I. I. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet & H. Bouchiat, Phys. Rev. Lett. **85**, 2829 (2000).

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 (figure 7.2). 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 7.4 (F) Démontrer ce résultat.

• 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) :

$$\langle x | \hat{a} | \varphi_0 \rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) = 0. \quad (7.23)$$

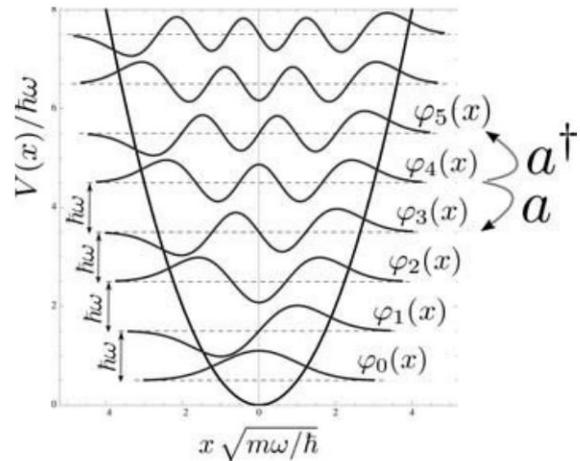
Nous trouvons immédiatement que la fonction d'onde est une gaussienne :

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2. \quad (7.24)$$

7.2. Le spectre de l'oscillateur harmonique

Figure 7.2 - Spectre de l'oscillateur harmonique.

Niveaux d'énergie et fonctions d'onde des huit premiers états (la fonction $\varphi_n(x)$ est décalée vers le haut de $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$). On vérifie que le nombre de nœuds coïncide avec le degré d'excitation (théorème de Sturm-Liouville). Les opérateurs a et a^\dagger permettent de descendre et monter dans le spectre.



L'application de l'opérateur de création, $\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n \varphi_0(x) \propto \left(\frac{m\omega}{\hbar} - \frac{d}{dx}\right)^n \varphi_0(x)$, fait apparaître les polynômes d'Hermite¹ $H_n(\xi)$. 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 7.5 (F) Calculer les valeurs moyennes de x , p , x^2 et p^2 dans un état propre $|\varphi_n\rangle$. Déduire les fluctuations Δx_{φ_n} et Δp_{φ_n} puis le produit $\Delta x_{\varphi_n} \Delta p_{\varphi_n}$.

• Résolution de l'équation de Schrödinger

Il est instructif de retrouver le spectre (7.21) 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 $\tilde{E} = E/\hbar\omega$:

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right)\tilde{\varphi}(\xi) = 2\tilde{E} \tilde{\varphi}(\xi). \quad (7.27)$$

1. La 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 rappelée dans l'annexe A. QED.

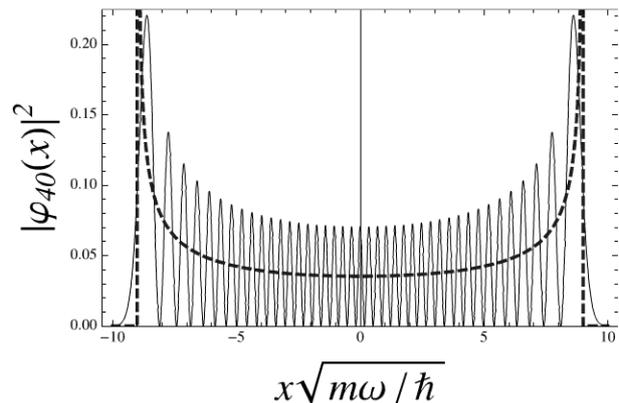
- Étape 2 : On analyse les comportements asymptotiques de la solution. Pour $|\xi| \rightarrow \infty$, on peut négliger le membre de droite dans (7.27). On a alors : $\frac{d^2}{d\xi^2} \tilde{\varphi}(\xi) \simeq \xi^2 \tilde{\varphi}(\xi)$. En remarquant que $\frac{d^2}{d\xi^2} e^{-\xi^2/2} = (\xi^2 - 1)e^{-\xi^2/2}$, 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 305). 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 $H_n(\xi)$.

Figure 7.3 - Densités de probabilité quantique et classique.

Densité de probabilité $|\varphi_n(x)|^2$ pour $n = 40$. La courbe rouge en tirets indique le résultat classique $\rho_{cl}(x)$ avec $E = \frac{1}{2} m\omega^2 x_E^2$, pour $E = E_{40}$.



• *Relation avec la densité de probabilité classique*

Certaines propriétés obtenues dans le cadre de la mécanique classique peuvent être retrouvées dans les fonctions d'onde. Pour cela nous introduisons une « densité de probabilité classique », notée $\rho_{class}(x; E)$, que nous comparons à la densité de probabilité quantique, $\rho_{quant}(x; E_n) = |\varphi_n(x)|^2$. Considérons le problème du point de vue classique : partant de $E = \frac{1}{2} m(\frac{dx}{dt})^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ nous déduisons le temps passé dans l'intervalle $dt = \pm \frac{dx}{\omega \sqrt{x_E^2 - x^2}}$ (les deux signes correspondent à l'aller et au retour) où x_E est l'amplitude des oscillations, donnée par $E = \frac{1}{2} m\omega^2 x_E^2$. En notant $T = 2\pi/\omega$ la période, nous obtenons finalement $\rho_{class}(x; E)dx = \frac{2}{T} dt$, i.e.

$$\rho_{class}(x; E) = \frac{1}{\pi \sqrt{x_E^2 - x^2}}. \quad (7.29)$$

Sur la figure nous comparons $\rho_{\text{class}}(x; E_{40})$ et $\rho_{\text{quant}}(x; E_{40})$. Nous voyons qu'à condition de moyenner les oscillations rapides de la distribution quantique, les deux distributions coïncident globalement (d'autant mieux que E_n augmente). Les oscillations, qui signalent un phénomène d'interférence, sont plus serrées vers l'origine où la particule est plus rapide, comparativement au voisinage des points de rebroussement où la particule ralentit et donc la probabilité de présence est plus élevée (ce que nous comprenons à partir de $p = h/\lambda$). Sans surprise, nous constatons que la densité quantique pénètre dans la région interdite classiquement (effet tunnel). Nous avons retrouvé une nouvelle fois l'idée que la limite des grands nombres quantiques coïncide avec les résultats classiques (principe de correspondance).

À retenir

- Connaître le spectre d'énergie (7.21).
- Savoir utiliser les relations (7.11, 7.17, 7.18).
- Dégénérescences résultant d'une symétrie ou dégénérescences accidentelles (exercice 7.6).

Pour en savoir plus

La question de la quantification du champ électromagnétique sera évoquée au chapitre 15. Des références sur la question sont les ouvrages [37, 43, 9].

Exercices

7.6 (MF) Oscillateur harmonique 2D

Étudions un oscillateur harmonique bidimensionnel :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2.$$

- a) Donner le spectre des états propres et les valeurs propres de l'énergie.
- b) Discuter en détail les dégénérescences (en particulier on considèrera le cas isotrope $\omega_x = \omega_y$).

7.7 (MF) On considère l'équation de Schrödinger dans l'espace tridimensionnel. Donner le spectre des énergies et les dégénérescences des niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique isotrope.

7.8 (D) Énergie de vibration d'une chaîne d'oscillateurs couplés

Étudions un problème d'oscillateurs couplés : une chaîne d'atomes ayant pour positions $\{x_n\}$ avec $n \in \{1, \dots, N\}$, dont la dynamique est décrite par le lagrangien

$$L = \frac{m}{2} \sum_n [\dot{x}_n^2 - \omega_0^2(x_n - x_{n-1} - a)^2], \tag{7.30}$$

(pour simplifier on fera une hypothèse de conditions aux limites périodiques $x_N \equiv x_0$). Le second terme de L décrit les énergies de liaison entre atomes voisins. C'est donc un modèle de « cristal unidimensionnel »². On introduira les variables $\xi_n \stackrel{\text{def}}{=} x_n - na$.

a) *Variables normales et modes propres de vibration.* Nous mettons le lagrangien sous une forme plus appropriée en passant des variables $\{\xi_n\}$ aux variables $\{\chi_Q\}$ reliées par une transformation de Fourier (discrète) : $\chi_Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \xi_n e^{-iQn}$, où N est la longueur de la chaîne (les vecteurs Q sont quantifiés si la chaîne est finie : $Q = 2\pi m/N$ avec $m \in \{1, \dots, N\}$). Montrer que le lagrangien se met sous la forme

$$L = \frac{m}{2} \sum_Q [|\dot{\chi}_Q|^2 - \omega_Q^2 |\chi_Q|^2]. \tag{7.31}$$

Quelle est la variable canoniquement conjuguée π_Q de χ_Q ? Déduire l'Hamiltonien de la chaîne.

b) *Quantification.* La quantification du problème est réalisée en imposant des relations de commutation $[q, p] = i\hbar$ entre variables canoniquement conjuguées. Déduire le spectre des états propres et des valeurs propres de la chaîne.

c) *Fluctuations.* (plus difficile) Que vaut $\langle \chi_Q \chi_{Q'} \rangle$, où la moyenne est prise sur un état stationnaire quelconque ? Écrire les fluctuations de positions $\langle (\xi_n - \xi_m)^2 \rangle_\Omega$ dans l'état fondamental $|\Omega\rangle$ sous la forme d'une intégrale (considérer $N \rightarrow \infty$). Estimer cette intégrale. La chaîne peut-elle former un cristal stable ?

Problème

7.1 États cohérents

Nous avons obtenu les états stationnaires (états propres de H) pour un oscillateur harmonique. Nous étudions maintenant d'autres états intéressants, les états propres de l'opérateur d'annihilation, appelés *états cohérents* ou *états quasiclassiques*.

2. Attention : dans la section 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 cet exercice nous discutons les *vibrations des atomes* formant le cristal.

Afin de simplifier les calculs nous fixons $m = \omega = \hbar = 1$ (l'analyse de l'exercice 7.3 nous permettra de rétablir les paramètres dimensionnés).

1) États cohérents : définition et propriétés. Les états cohérents sont les états propres de l'opérateur d'annihilation :

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (7.32)$$

L'état est reperé par la valeur propre $\alpha \in \mathbb{C}$ (la valeur propre est complexe puisque \hat{a} n'est pas hermitique). Nous cherchons maintenant à caractériser l'état cohérent. Pour cela nous calculons les valeurs moyennes des différents opérateurs.

- a) Calculer $\langle \hat{N} \rangle_\alpha$ et les fluctuations ΔN_α (où $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$). En déduire la valeur moyenne de l'énergie et ses fluctuations.
- b) Calculer les valeurs moyennes $\langle \hat{x} \rangle_\alpha$ et $\langle \hat{p} \rangle_\alpha$. Quel sens physique donner au plan complexe du paramètre α ? Calculer le produit $\Delta x_\alpha \Delta p_\alpha$. Commenter.

2) Décomposition sur les états stationnaires. Donner la décomposition de $|\alpha\rangle$ dans la base des états stationnaires (i.e. les écrire comme $|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^\infty c_n |\varphi_n\rangle$). Montrer que l'état cohérent peut être obtenu par application d'un opérateur sur l'état fondamental (le vide d'excitation) :

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha \hat{a}^\dagger} |\varphi_0\rangle. \quad (7.33)$$

Si on mesure \hat{N} (i.e. l'énergie), quels sont les résultats de mesure possibles et avec quelles probabilités sont-ils obtenus ?

3) Base surcomplète.

- a) Calculer le produit scalaire de deux états cohérents $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$.
- b) Montrer que la relation de fermeture prend la forme

$$\int \frac{d \operatorname{Re} \alpha d \operatorname{Im} \alpha}{\pi} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1 \quad (7.34)$$

4) Évolution temporelle

- a) À l'instant $t = 0$, le système se trouve dans l'état $|\psi_\alpha(0)\rangle = |\alpha\rangle$. Déduire $|\psi_\alpha(t)\rangle$.
- b) Rappeler le sens physique des parties réelle et imaginaire de α ? Reprendre la question 1.b pour $t \neq 0$. Montrer que l'évolution peut être illustrée dans le plan complexe de la variable α . Comparer avec les états propres $|\varphi_n\rangle$. Justifier la dénomination d'états « quasi-classiques ».

5) Fonction d'onde. L'action de l'opérateur d'annihilation sur les fonctions d'onde est $\hat{a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\frac{d}{dx} + x)$.

- a) Montrer que la fonction d'onde $\psi_\alpha(x, t) = \langle x | \psi_\alpha(t) \rangle$ est une gaussienne.
- b) Même question pour $\tilde{\psi}_\alpha(p, t)$.

MOMENT CINÉTIQUE – SPIN

8

Le rôle du moment cinétique comme générateur infinitésimal des rotations a déjà été mentionné au chapitre 6 (nous le démontrerons). Dans tout problème invariant par rotation le moment cinétique est donc conservé, ce qui sert de guide pour construire des bases d'états propres de l'hamiltonien. Ce point est particulièrement important pour la physique atomique (chapitre 12) où les états stationnaires des atomes sont 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.

8.1 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, défini comme le produit vectoriel (noté « \times » dans le livre) de la position \vec{r} et de l'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 vectoriel (ou pseudo-vectoriel, cf. exercice 6.7), cependant, à la différence de \vec{r} et \vec{p} , les trois composantes de $\vec{\ell}$ ne commutent pas entre elles comme nous le vérifions. En utilisant $[AB, CD] = [A, C]DB + A[B, C]D + C[A, D]B + AC[B, D]$ (exercice 3.8), nous obtenons :

$$\begin{aligned} [\ell_x, \ell_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = [yp_z, zp_x] + [zp_y, xp_z] \\ &= y[p_z, z]p_x + x[z, p_z]p_y = i\hbar\ell_z. \end{aligned} \quad (8.2)$$

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 autres relations de commutation sont obtenues par permutations circulaires des indices.

Tenseur antisymétrique de Levi-Civita. Toute l'information peut être encodée de manière plus compacte en introduisant le tenseur antisymétrique ϵ_{ijk} . Celui-ci est défini par les deux propriétés suivantes : (i) ϵ_{ijk} est antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire d'indices, par exemple $\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{jik}$. (ii) $\epsilon_{123} = +1$.

En adoptant la convention d'Einstein de **sommation implicite sur les indices répétés**, nous pouvons écrire le produit vectoriel entre deux vecteurs de façon sympathique $(\vec{A} \times \vec{B})_i = \epsilon_{ijk} A_j B_k$. La sommation sur les indices répétés prend par exemple la forme $(\vec{A} \times \vec{B})_1 = \epsilon_{1jk} A_j B_k = \epsilon_{123} A_2 B_3 + \epsilon_{132} A_3 B_2 = A_y B_z - A_z B_y$.

Propriétés : $\epsilon_{ijk}\epsilon_{mnk} = \delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}$, $\epsilon_{ijk}\epsilon_{mjk} = 2\delta_{im}$ et $\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijk} = 6$.

À l'aide de ce tenseur les 9 relations de commutation peuvent être regroupées dans une unique équation

$$[\ell_i, \ell_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \ell_k \quad \left(\Leftrightarrow [\ell_i, \ell_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} \ell_k \right) \quad (8.6)$$

avec sommation implicite sur l'indice répété¹. Les relations (8.3, 8.4, 8.5), ou (8.6), peuvent encore être écrites sous la forme suggestive :

$$\vec{\ell} \times \vec{\ell} = i\hbar \vec{\ell}. \quad (8.7)$$

À la limite classique, $\hbar \rightarrow 0$, on retrouve la propriété attendue pour un vecteur $\vec{\ell} \times \vec{\ell} = 0$.

Exercice 8.1 (F) Considérons un atome à Z électrons. On note $\vec{\ell}^{(i)}$ le moment orbital de l'électron numéro i , 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 également aux relations de commutation (8.6).

• *Générateur des rotations*

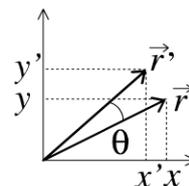
Montrons que l'opérateur $\vec{\ell}$ d'une particule est le générateur des rotations dans l'espace de Hilbert. Considérons une rotation d'angle θ autour de l'axe Oz . Nous la faisons agir sur le vecteur \vec{r} . Celui-ci est transformé en un vecteur \vec{r}' (figure 8.1) :

$$x' = \cos(\theta) x - \sin(\theta) y \simeq x - \theta y \quad (8.8)$$

$$y' = \sin(\theta) x + \cos(\theta) y \simeq y + \theta x \quad (8.9)$$

où nous avons développé l'expression au premier ordre en θ .

1. Par 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 : $[\ell_1, \ell_2] = i\hbar \ell_3$.

Figure 8.1 - Rotation du vecteur \vec{r} autour de l'axe Oz d'un angle θ .

Nous regroupons l'information sur la direction (ici \vec{u}_z) et l'angle de rotation dans un vecteur $\vec{\theta}$. Le groupe des rotations est un groupe continu à trois paramètres : un pour l'angle $\theta = \|\vec{\theta}\|$ et deux pour la direction (le vecteur unitaire $\vec{\theta}/\theta$). Aidé de cette notation, nous pouvons généraliser (8.8, 8.9) au cas d'une rotation arbitraire :

$$\vec{r}' \simeq \vec{r} + \vec{\theta} \times \vec{r}. \quad (8.10)$$

Si nous considérons une fonction **scalaire** $\psi(\vec{r})$, celle-ci est par définition invariante par rotation, ce qui s'exprime comme :

$$\boxed{\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})} \quad (8.11)$$

Afin d'identifier le générateur des rotations, il est utile de considérer la *variation locale* de la fonction : $\delta\psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r}) - \psi(\vec{r})$. 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 la représentation de l'opérateur moment orbital dans l'espace des fonctions d'onde, $\vec{\ell} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$. Nous pouvons réécrire cette relation

$$\langle \vec{r}' | \psi' \rangle \simeq \langle \vec{r} | \left(1 - \frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \hat{\vec{\ell}}\right) | \psi \rangle \quad \text{i.e.} \quad | \psi' \rangle \simeq \left(1 - \frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \hat{\vec{\ell}}\right) | \psi \rangle \quad (8.14)$$

ce qui nous montre que l'opérateur de rotation pour un angle infinitésimal est $\hat{R}(\vec{\theta}) \simeq \left(1 - \frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \hat{\vec{\ell}}\right)$ ou encore

$$\hat{R}(\vec{\theta}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\theta} \cdot \hat{\vec{\ell}}}, \quad (8.15)$$

où le passage d'une rotation pour $\theta \ll 1$ à un angle fini se fait à l'aide de la relation $\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{A}{N}\right)^N = e^A$. Nous avons démontré que **le moment cinétique est le générateur infinitésimal des rotations dans l'espace de Hilbert.**

8.1.2 Quelques considérations sur le groupe des rotations

Cette section, qui peut être sautée sans gêner la compréhension des sections suivantes, cherche à mettre en perspective l'étude du moment cinétique en mécanique quantique en introduisant quelques notions sur le groupe des rotations. Nous souhaitons par là souligner que l'essentiel des propriétés des moments cinétiques en mécanique quantique a pour origine la théorie des groupes. Par exemple, l'équation (8.13) nous ayant permis d'identifier le générateur infinitésimal des rotations n'a rien de quantique. La constante de Planck n'a été introduite que dans une ultime étape, afin d'identifier l'opérateur différentiel $-i\vec{r} \times \vec{\nabla}$ avec la représentation de l'opérateur moment cinétique orbital dans l'espace des fonctions d'onde.

a) Préliminaire : retour sur le cas simple du groupe des translations

Notons $\mathcal{T}(\vec{a})$ la translation de \vec{a} . L'ensemble de ces transformations 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 est indifférent, comme 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*.

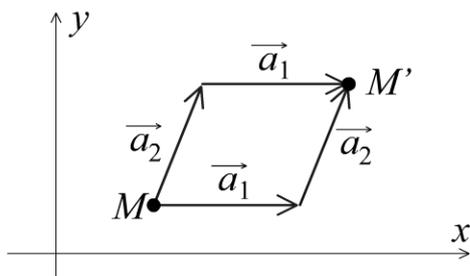


Figure 8.2 - Commutation des translations.

Dans le chapitre 6, nous avons étudié les opérateurs représentant l'action des translations dans l'espace de Hilbert ; nous avons obtenu $\hat{T}(\vec{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\vec{p}}\cdot\vec{a}}$. 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 $\hat{\vec{p}}$). Nous pouvons donc relier la nature abélienne du groupe, éq. (6.15), à la commutativité de ses générateurs : $[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = 0$.

Représentation d'un groupe. $\mathcal{T}(\vec{a})$ 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 la *représentation* du groupe de translation $\{\mathcal{T}(\vec{a})\}$, engendrée par les vecteurs de l'espace de Hilbert.

b) Algèbre de Lie du groupe des rotations

Nous montrons que nous pouvons retrouver les relations de commutation (8.6) définissant le groupe des rotations sans faire aucunement référence à la mécanique quantique. Dans la section précédente nous avons montré que l'opérateur de moment orbital est le générateur des rotations des fonctions scalaires.

Nous notons $\mathcal{R}(\vec{\theta})$ les rotations dans l'espace physique tridimensionnel. Chaque rotation est repérée par trois paramètres réels regroupés dans le vecteur $\vec{\theta} = \theta \vec{u}$, dont la direction \vec{u} indique l'axe de rotation et l'amplitude $\theta \in [0, \pi]$ l'angle de rotation. Le vecteur $\vec{\theta}$ appartient à une boule de rayon π dont les points opposés sont identifiés puisque $\mathcal{R}(\pi \vec{u}) \equiv \mathcal{R}(-\pi \vec{u})$, i.e. un domaine compact. On dit que le groupe des rotations est un groupe *compact*.

• Rotations des vecteurs

Reprenons l'analyse de la rotation des vecteurs de \mathbb{R}^3 . Toute quantité vectorielle, ici notée \vec{V} , est affectée par une rotation infinitésimale de paramètre $\vec{\theta}$ de la même manière que le vecteur position, (figure 8.1), ce qui *définit* sa nature vectorielle :

$$\vec{V}' \simeq \vec{V} + \vec{\theta} \times \vec{V}. \quad (8.16)$$

Dans l'espace \mathbb{R}^3 , la rotation $\mathcal{R}(\vec{\theta})$ est représentée par une matrice 3×3 que nous notons $\underline{R}(\vec{\theta})$. L'ensemble des matrices $\underline{R}(\vec{\theta})$ forme le groupe $SO(3)$: le « S », pour « spécial », indique que les matrices sont de déterminant 1, le « O » qu'elles sont orthogonales, $\underline{R}(\vec{\theta})^{-1} = \underline{R}(\vec{\theta})^T$, et le « 3 » que la signature de la norme conservée sous les rotations, $\|\vec{r}\|^2 = x^2 + y^2 + z^2$, est (+, +, +). Écrivons la rotation infinitésimale sous la forme :

$$\underline{R}(\vec{\theta}) \simeq \mathbf{1}_3 - i \vec{\theta} \cdot \vec{\mathcal{J}} \quad (8.17)$$

où $\mathbf{1}_3$ est la matrice identité de dimension 3 et \mathcal{J}_x , \mathcal{J}_y et \mathcal{J}_z sont trois *matrices* 3×3 [les générateurs du groupe $SO(3)$]. Ces trois matrices sont obtenues en identifiant (8.16) avec $\vec{V}' \simeq (\mathbf{1}_3 - i \vec{\theta} \cdot \vec{\mathcal{J}})\vec{V}$. Par exemple, pour la rotation selon \vec{u}_z , les relations (8.8, 8.9) peuvent être mises sous la forme $\vec{V}' = \underline{R}(\theta \vec{u}_z)\vec{V} \simeq \vec{V} - i\theta \mathcal{J}_z \vec{V}$. Nous obtenons la matrice \mathcal{J}_z . En considérant le cas des rotations autour des directions \vec{u}_x et \vec{u}_y , nous obtenons les deux autres matrices :

$$\mathcal{J}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathcal{J}_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.18)$$

On vérifie que $\vec{\mathcal{J}}^2 = 2\mathbf{1}_3$ et $[\mathcal{J}_x, \mathcal{J}_y] = i\mathcal{J}_z$. Plus généralement les composantes de $\vec{\mathcal{J}}$ obéissent aux relations de commutation :

$$[\mathcal{J}_i, \mathcal{J}_j] = i \epsilon_{ijk} \mathcal{J}_k, \quad (8.19)$$

analogues à celles obtenues dans la section 8.1.1 en étudiant l'opérateur de moment orbital. Ces relations forment l'algèbre de Lie du groupe. Les constantes ϵ_{ijk} sont appelées les constantes de structure du groupe.

La non commutation des générateurs des rotations traduit la non commutation de certaines rotations, ce qui n'a rien de spécifiquement quantique. (8.19) nous montre qu'en général $\underline{R}(\vec{\theta})\underline{R}(\vec{\theta}') \neq \underline{R}(\vec{\theta}')\underline{R}(\vec{\theta})$. Cette propriété, ici démontrée pour une représentation particulière du groupe de rotation, les matrices de SO(3), est valable pour toute représentation. Si $\vec{\theta}$ et $\vec{\theta}'$ ne sont pas colinéaires, on a :

$$\mathcal{R}(\vec{\theta})\mathcal{R}(\vec{\theta}') \neq \mathcal{R}(\vec{\theta}')\mathcal{R}(\vec{\theta}). \quad (8.20)$$

Le groupe est dit *non abélien*. La non commutation des rotations autour d'axes différents est illustrée sur la figure 8.3 en considérant les rotations $\mathcal{R}(-\frac{\pi}{2}\vec{u}_y)\mathcal{R}(\frac{\pi}{2}\vec{u}_x)$ et $\mathcal{R}(\frac{\pi}{2}\vec{u}_x)\mathcal{R}(-\frac{\pi}{2}\vec{u}_y)$.

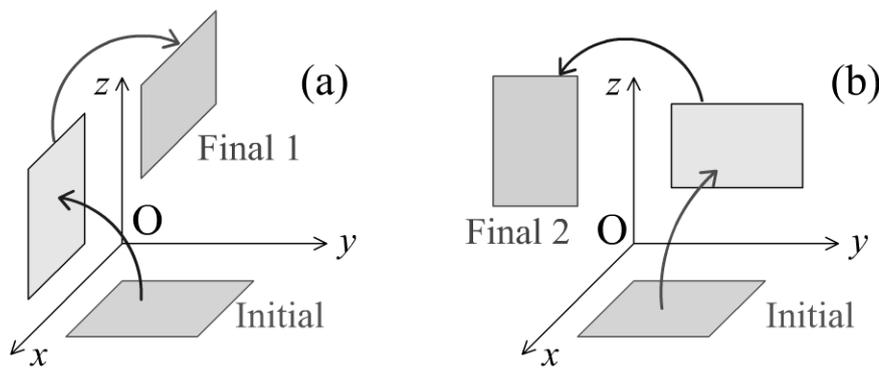


Figure 8.3 - Non commutation des rotations.

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 considérations appellent quelques commentaires : nous venons de retrouver, éq. (8.19), les relations de commutation (8.6) dans un cadre qui n'a rien de spécifiquement quantique. Aussi bien les opérateurs différentiels qui font tourner les fonctions scalaires ($\vec{\ell}/\hbar = -i\vec{r} \times \vec{\nabla}$), que les matrices (8.18) qui font tourner les vecteurs de \mathbb{R}^3 , 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. 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 »). L'action des rotations sur les fonctions d'onde est caractérisée par des opérateurs différentiels, etc. 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 trois générateurs satisfont les relations de commutation (8.19) qui définissent le groupe des rotations.

Afin de rendre plus explicite l'analogie avec l'étude générale du moment cinétique en mécanique quantique qui sera menée dans la section suivante, nous exprimons les générateurs de rotation dans une autre base. Les trois matrices $\vec{\mathcal{J}}$ agissent sur le triplet formé des composantes cartésiennes (V_x, V_y, V_z). Il est commode de regrouper différemment les composantes :

$$V_0 \stackrel{\text{def}}{=} V_z \quad \text{et} \quad V_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mp V_x + iV_y}{\sqrt{2}}. \quad (8.21)$$

Autrement dit on passe des composantes cartésiennes à ces nouvelles composantes à l'aide de la transformation unitaire :

$$\begin{pmatrix} V_+ \\ V_0 \\ V_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = \mathcal{U}^\dagger \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix}. \quad (8.22)$$

La représentation des générateurs dans la nouvelle base est donnée par les matrices $\tilde{\mathcal{J}}_i \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{U}^\dagger \mathcal{J}_i \mathcal{U}$, où $i \in \{x, y, z\}$:

$$\tilde{\mathcal{J}}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathcal{J}}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \tilde{\mathcal{J}}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.23)$$

Ce changement de base a réalisé la diagonalisation de la troisième composante du moment cinétique. Les matrices $\tilde{\mathcal{J}}_i$ vérifient évidemment l'algèbre de Lie (8.19).

8.1.3 Le moment cinétique en mécanique quantique

Nous avons introduit la notion de moment cinétique en considérant l'exemple précis du moment orbital $\vec{\ell}$ d'une particule, cependant nous pourrions considérer d'autres exemples physiques (par exemple nous montrons dans l'exercice 8.1 que les composantes du moment cinétique orbital total des Z électrons d'un atome obéissent à la même algèbre que celle du moment d'un unique électron). Nous étudions maintenant les propriétés générales de tels opérateurs en partant de la définition suivante du moment cinétique, qui sera noté \vec{J} : tout opérateur vectoriel dont les trois composantes obéissent aux relations de commutation

$$\boxed{[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k} \quad (\text{avec sommation implicite sur } k). \quad (8.24)$$

Une première observation importante est issue du calcul de $[\vec{J}^2, J_i] = J_j[J_j, J_i] + [J_j, J_i]J_j = i\hbar \epsilon_{ijk} (J_j J_k + J_k J_j)$

$$\boxed{[\vec{J}^2, J_i] = 0} \quad (8.25)$$

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 traduit l'invariance de $\|\vec{J}\|$ sous les rotations, i.e. la nature *scalaire* du module carré du vecteur (voir § 8.1.5 ci-dessous).

- *Objectif*

D'après l'équation (8.25) nous pouvons chercher une base d'états propres communs à \vec{J}^2 et une des composantes de \vec{J} . Nous choisissons J_z .

- *Opérateurs J_+ et J_-*

Pour construire le spectre, il est commode d'introduire les deux opérateurs J_{\pm} :

$$J_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} J_x \pm iJ_y. \quad (8.26)$$

La logique que nous adoptons est très proche de celle qui nous a permis de trouver le spectre de l'oscillateur harmonique ; ces deux opérateurs joueront des rôles similaires aux opérateurs création et annihilation (7.9, 7.10). Commençons par étudier l'algèbre que satisfont ces opérateurs :

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm\hbar J_{\pm} \quad (8.27)$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z. \quad (8.28)$$

Nous déduisons deux relations que nous utiliserons à plusieurs reprises par la suite :

$$J_+ J_- = \vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z \quad (8.29)$$

$$J_- J_+ = \vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z. \quad (8.30)$$

- *Paramétrisation des vecteurs propres de \vec{J}^2 et J_z*

Les valeurs propres de \vec{J}^2 sont positives. Il est commode pour la suite d'indexer les valeurs propres comme $j(j+1)\hbar^2$ où $j \geq 0$ (cette paramétrisation est licite car $x \mapsto x(x+1)$ est une fonction bijective de \mathbb{R}^+ sur \mathbb{R}^+).

Nous notons $|j, m\rangle$ le vecteur propre des deux opérateurs :

$$\boxed{\vec{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle} \quad (8.31)$$

$$\boxed{J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle} \quad (8.32)$$

Ces deux relations *définissent* le vecteur $|j, m\rangle$. 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 !

Nous montrons maintenant que j et m sont quantifiés.

- *Propriété*

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 :

$$\|J_+|j, m\rangle\|^2 = \langle j, m|J_-J_+|j, m\rangle = \hbar^2(j(j+1) - m(m+1)) \geq 0 \quad (8.33)$$

où nous avons utilisé (8.30). Cette relation conduit à l'inégalité sur m :

$$-(j+1) \leq m \leq j. \quad (8.34)$$

D'autre part :

$$\|J_-|j, m\rangle\|^2 = \langle j, m|J_+J_-|j, m\rangle = \hbar^2(j(j+1) - m(m-1)) \geq 0 \quad (8.35)$$

où nous avons cette fois utilisé (8.29). Nous obtenons l'inégalité

$$-j \leq m \leq j+1. \quad (8.36)$$

Les inégalités (8.34, 8.36) ne sont compatibles que si

$$\boxed{|m| \leq j} \quad (8.37)$$

Nous donnons l'interprétation de ces inégalités : 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 , $\hbar j$) :

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad \langle \|\vec{J}\| \rangle_\psi \underbrace{>}_{\text{mais pas } \geq} |\langle J_z \rangle_\psi|. \quad (8.38)$$

Le fait que l'inégalité soit stricte signale des contributions des fluctuations quantiques des composantes J_x et J_y ne pouvant pas être annulées au profit de la composante J_z (figure 8.4) ; nous y reviendrons.

- *Propriété*

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 $[J_z, J_\pm] \neq 0$).

Démonstration : En utilisant (8.27), nous obtenons

$$J_z J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar(m \pm 1) J_{\pm} |j, m\rangle, \quad (8.39)$$

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 (8.33, 8.35) ce qui conduit à

$$\boxed{J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle} \quad (8.40)$$

L'équation définit la phase relative entre les deux vecteurs.

- *Quantification*

Nous utilisons encore une fois (8.29) ou plutôt (8.35) pour $m = -j$:

$$J_- |j, -j\rangle = 0 \quad (8.41)$$

et (8.30, 8.33) pour $m = j$:

$$J_+ |j, j\rangle = 0. \quad (8.42)$$

Par analogie avec l'étude de l'oscillateur harmonique, nous pourrions partir de la première de ces relations, qui définit $|j, -j\rangle$, puis générer les nouveaux vecteurs propres $|j, m\rangle$ par application de $J_+ : (J_+)^n |j, -j\rangle \propto |j, -j + n\rangle$. La seule façon de ne pas violer (8.37) 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

$$\boxed{2j \in \mathbb{N}} \quad (8.43)$$

Par conséquent **m est entier (si j est entier), ou demi-entier (si j est demi-entier).**

- *Remarque importante : entier OU demi-entier*

Si on considère un moment cinétique particulier, il est quantifié *soit* par valeurs entières, *soit* par valeurs demi-entières (mais jamais les deux en même temps). Cette observation aura des conséquences très profondes. Plus bas dans ce chapitre, nous verrons que les particules portent un moment cinétique intrinsèque appelé « spin ». Les propriétés collectives de particules identiques, leurs propriétés de permutabilité, sont déterminées par leur spin (entier ou demi-entier). Ce point sera discuté dans le chapitre 11.

• *Sous espaces $\mathcal{E}(j)$ stables sous les rotations*

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 (8.40). 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 obtenons des règles de sélection sur le nombre quantique m en introduisant la notation \tilde{J}_μ pour les trois composantes du moment cinétique avec $\mu = 0, \pm 1$ (par convention $\tilde{J}_0 \equiv J_z$ et $\tilde{J}_{\pm 1} \equiv J_\pm$)

$$\langle j, m | \tilde{J}_\mu | j', m' \rangle \propto \delta_{j, j'} \delta_{m, m' + \mu}. \quad (8.44)$$

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 $\mathcal{E}(j)$. En général, l'espace de Hilbert est la réunion de tous les espaces $\mathcal{E}(j)$, ce qui est noté $\mathcal{H} = \bigoplus_j \mathcal{E}(j)$. Répétons que cette décomposition fait intervenir soit les moments entiers $\mathcal{H} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{E}(n)$, soit les moments demi-entiers $\mathcal{H} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{E}(n + \frac{1}{2})$. Dans la base des $\{|j, m\rangle\}$, ordonnés par ordre croissant de j , l'opérateur de moment cinétique possède la structure diagonale par blocs, soit

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \vec{J}^{(1)} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \vec{J}^{(2)} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \updownarrow \dim \mathcal{E}(0) = 1 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(1) = 3 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(2) = 5 \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \quad (8.45)$$

soit

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} \vec{J}^{(1/2)} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \vec{J}^{(3/2)} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \vec{J}^{(5/2)} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \updownarrow \dim \mathcal{E}(1/2) = 2 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(3/2) = 4 \\ \updownarrow \dim \mathcal{E}(5/2) = 6 \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \quad (8.46)$$

L'opérateur de rotation

$$\hat{R}(\vec{\theta}) = e^{-i\vec{\theta} \cdot \hat{\vec{J}}/\hbar} \quad (8.47)$$

a 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*. Comme $\mathcal{E}(j)$ ne contient pas de plus petit sous espace stable sous les rotations 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.

Comment interpréter ces résultats dans le cadre de la discussion de la section 8.1.2 ? 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 les représentations irréductibles du groupe des rotations, i.e. les plus petits sous espaces de \mathcal{H} stables sous les rotations, classés par le nombre quantique j , la valeur propre de « l'opérateur de Casimir » \vec{J}^2 .

• Exemple : sous espace $\mathcal{E}(1)$

Considérons le sous espace $\mathcal{E}(1)$ de dimension 3 dont une base est $\{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle\}$. Nous pouvons utiliser les relations (8.32) et (8.40) pour obtenir les matrices représentant l'opérateur de moment cinétique dans le sous espace. On obtient les trois matrices :

$$J_x^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y^{(1)} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad J_z^{(1)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.48)$$

On vérifie que $(\vec{J}^{(1)})^2 = 2\hbar^2$. Nous retrouvons les matrices (8.23) calculées dans la section 8.1.2 dans l'étude du groupe des rotations (i.e. n'ayant rien de quantique). Ceci nous montre que $\mathcal{E}(1)$ est le sous espace de \mathcal{H} se transformant comme \mathbb{R}^3 , ou inversement un vecteur de \mathbb{R}^3 est un objet de « spin » (moment cinétique intrinsèque) $j = 1$. Pour insister sur ce point, nous suivons la démarche inverse de celle de la section 8.1.2 : considérons les trois vecteurs d'état

$$|1, x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \quad (8.49)$$

$$|1, y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \quad (8.50)$$

$$|1, z\rangle = |1, 0\rangle. \quad (8.51)$$

Nous vérifions sans peine 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.

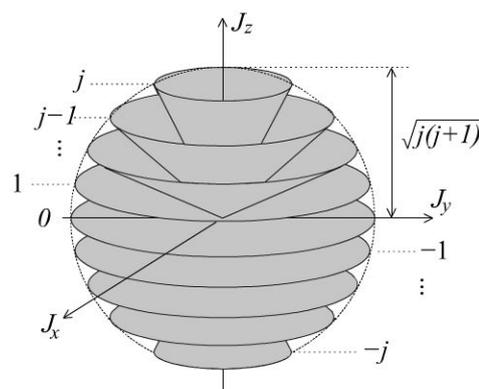
Autrement dit, les composantes du vecteur d'état dans la base $\{|1, x\rangle, |1, y\rangle, |1, z\rangle\}$ se mélangent lors d'une rotation exactement comme les trois composantes cartésiennes d'un vecteur de \mathbb{R}^3 . L'exercice 8.2 précisera cette remarque.

Remarque : ECOC

En général \vec{J}^2 et J_z ne forment pas un ECOC de l'espace de Hilbert, sauf si l'on ne s'intéresse qu'aux degrés de liberté de rotation, par exemple si l'on étudie le mouvement de rotation d'une molécule rigide, ce qui revient à considérer la mécanique quantique d'une particule fictive sur une sphère. En revanche, le mouvement d'une particule se mouvant dans l'espace tridimensionnel est caractérisé par trois degrés de liberté; les vecteurs d'états pourront être décomposés dans des bases d'états symétriques sous les rotations indexés par trois nombres quantiques : $\{|\tau, j, m\rangle\}$, où τ est un nombre quantique associé à une quantité scalaire (l'énergie par exemple) associée au degré de liberté radial. L'orthonormalisation s'écrit alors : $\langle \tau, j, m | \tau', j', m' \rangle = \delta_{\tau, \tau'} \delta_{j, j'} \delta_{m, m'}$; si τ est un paramètre continu on procède à la substitution $\delta_{\tau, \tau'} \rightarrow \delta(\tau - \tau')$. Nous noterons $\mathcal{E}(\tau, j)$ les sous espaces propres de \vec{J}^2 de dimension $2j + 1$.

Figure 8.4 - Représentation des états $|j, m\rangle$.

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. Chaque cône, engendré par la rotation du vecteur pour une projection J_z fixée, représente donc un état $|j, m\rangle$. Les fluctuations transverses sont minimales dans l'état $|j, \pm j\rangle$, mais ne s'annulent pas, elles sont responsables de ce que le module $\|\vec{J}\|$, égal à $\sqrt{j(j+1)}$, reste toujours strictement supérieur à $|m|$.



- **Fluctuations des composantes du moment cinétique**

Étudions les fluctuations des composantes du moment cinétique associées à l'état propre de J_z , donc $(\Delta J_z)_{|j, m\rangle} = 0$. En écrivant $J_x^2 + J_y^2 = \vec{J}^2 - J_z^2$ et en utilisant que les états $|j, m\rangle$ sont symétriques sous les rotations autour de l'axe Oz , $\hat{R}(\theta \vec{u}_z) |j, m\rangle = e^{-im\theta} |j, m\rangle$. On obtient facilement :

$$(\Delta J_x)_{|j, m\rangle} = (\Delta J_y)_{|j, m\rangle} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{j(j+1) - m^2}. \quad (8.52)$$

Les fluctuations minimales de J_x sont donc $(\Delta J_x)_{|j, j\rangle} = \hbar \sqrt{j/2}$. Nous pouvons préciser la remarque faite plus haut sur les valeurs propres $\hbar \sqrt{j(j+1)}$ de $\|\vec{J}\|$. La valeur $\hbar^2 j(j+1)$ peut être décomposée comme $\hbar^2(j^2 + j/2 + j/2)$: dans l'état $|j, j\rangle$ la composante $J_z \rightarrow \hbar j$ ne fluctue pas, cependant, même si $\langle J_x \rangle_{|j, m\rangle} = \langle J_y \rangle_{|j, m\rangle} = 0$, les fluctuations (quantiques) de ces composantes apportent chacune une contribution $\hbar^2 j/2$ au module carré (figure 8.4).

8.1.4 Moment orbital et harmoniques sphériques

Revenons sur le cas du moment orbital. Nous notons $|\ell, m\rangle$ les états propres de $\vec{\ell}^2$ et ℓ_z et cherchons les fonctions d'onde correspondantes. Gardons en tête que $\{\vec{\ell}^2, \ell_z\}$

n'est pas un ECOOC 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 et les états $|\ell, m\rangle$ ne caractérisent que la partie angulaire de l'état quantique. Les fonctions d'onde correspondantes, appelées les *harmoniques sphériques*, sont notées

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle \quad (8.53)$$

où $|\theta, \varphi\rangle$ désigne l'état angulaire de la particule localisée dans la direction (θ, φ) , i.e. l'analogie, sur la sphère, d'un vecteur $|\vec{r}\rangle$ décrivant l'état localisé dans \mathbb{R}^3 .

Partant de la représentation de l'opérateur agissant dans l'espace des fonctions, $\vec{\ell} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$, nous pouvons vérifier (le calcul est fastidieux) que les opérateurs différentiels en coordonnées sphériques s'expriment comme :

$$\ell_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8.54)$$

$$\ell_\pm = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (8.55)$$

$$\vec{\ell}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (8.56)$$

Nous reconnaissons la partie angulaire du Laplacien en coordonnées sphériques. Nous pouvons écrire le Laplacien comme :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\vec{\ell}^2}{\hbar^2 r^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\vec{\ell}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (8.57)$$

Il n'est pas surprenant de trouver que $\vec{\ell}^2$ est un « morceau » du Laplacien. En effet, à un facteur $\frac{\hbar^2}{2m}$ près, ce dernier représente l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$. Nous interprétons donc le dernier terme du Laplacien (8.57) comme un terme d'énergie cinétique de rotation.

• *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 :

$$\boxed{\ell \in \mathbb{N}} \quad (8.58)$$

Dans le cas des moments orbitaux, la possibilité de moments cinétiques demi-entiers est donc exclue.

a) Orthonormalisation et relation de fermeture

L'orthonormalisation des états s'exprime comme :

$$\int d\Omega Y_\ell^m(\theta, \varphi) Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \varphi)^* = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'} \quad (8.59)$$

où $d\Omega \stackrel{\text{def}}{=} d \cos \theta d\varphi = d\theta \sin \theta d\varphi$. La relation de fermeture s'écrit :

$$\langle \theta, \varphi | \theta', \varphi' \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_\ell^m(\theta, \varphi) Y_\ell^m(\theta', \varphi')^* = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (8.60)$$

Notons que $\delta(\cos \theta - \cos \theta') = \frac{1}{|\sin \theta|} \delta(\theta - \theta')$ (cf. annexe 2.B, éq. (2.62)).

b) Principe du calcul des harmoniques sphériques

(i) 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 fonction (le calcul de la normalisation fait intervenir la fonction beta d'Euler, cf. annexe A) :

$$Y_\ell^{-\ell}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell + 1)!}{4\pi}} (\sin \theta)^\ell e^{-i\ell\varphi} \quad (8.61)$$

(ii) Construisons les Y_ℓ^m pour $m > -\ell$ par applications successives de ℓ_+ en utilisant (8.108). 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 .

Donnons les expressions des premières harmoniques sphériques :

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (8.62)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad \text{et} \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (8.63)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$\text{et} \quad Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}. \quad (8.64)$$

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 définis dans l'annexe A) [30] :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (8.65)$$

c) Deux propriétés des harmoniques sphériques

- 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 parité (le moment cinétique et la parité peuvent être diagonalisés simultanément car $\vec{\ell}$ est un opérateur pair, cf. exercice 6.7). On pourra avoir une intuition de cette propriété en faisant l'exercice 8.2.

d) Action des rotations sur les fonctions scalaires

Reprenons la remarque faite ci-dessus. Si nous considérons une fonction quelconque, celle-ci peut donc se décomposer comme² :

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell,m} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (8.66)$$

nous avons noté que les trois composantes de $\vec{\ell}$ n'ont pas d'éléments de matrice entre vecteurs $|\ell, m\rangle$ de ℓ différents. Autrement dit, l'opérateur de rotation a une structure diagonale par blocs :

$$\langle \ell, m | e^{-i\vec{\theta} \cdot \vec{\ell} / \hbar} | \ell', m' \rangle \propto \delta_{\ell, \ell'} \quad (8.67)$$

ce qui indique que les composantes $f_{\ell,m}$ pour différents ℓ ne sont pas mélangées lors d'une rotation. Nous donnerons une illustration de la décomposition (8.66) dans l'exercice 8.8. Plus généralement la décomposition d'une fonction dépendant également de la coordonnée radiale s'écrit : $f(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} f_\ell(r) \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell,m} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ où $f_\ell(r)$ sont des fonctions radiales (cf. exercice 8.8).

Exercice 8.2 (F) Nous introduisons $C_\ell^m(\theta, \varphi) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$. Exprimer les harmoniques sphériques C_1^m et C_2^m en fonction des coordonnées cartésiennes du vecteur position sur la sphère. Exprimer les fonctions d'onde associées aux états (8.49, 8.50, 8.51).

2. Cette décomposition n'est peut-être pas totalement étrangère au lecteur : c'est l'esprit des développements multipolaires utilisés en électrostatique. Le champ électrique généré par une distribution de charges arbitraire peut être développé comme : le champ coulombien associé à la charge totale, la contribution d'un dipôle, d'un quadrupôle, etc.

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 :

$$\hat{A}' = \hat{R}(\vec{\theta})\hat{A}\hat{R}(\vec{\theta})^\dagger. \quad (8.68)$$

a) 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 :

$$\boxed{[\hat{J}_i, \hat{S}] = 0} \quad (8.69)$$

b) Opérateur vectoriel

Considérons un opérateur vectoriel $\hat{\vec{V}}$. 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 comme :

$$\hat{\vec{V}}' \simeq \hat{\vec{V}} - \vec{\theta} \times \hat{\vec{V}}. \quad (8.70)$$

Comme pour les translations, nous devons prendre garde aux signes : si la transformation des coordonnées est $\vec{r}' \simeq \vec{r} + \vec{\theta} \times \vec{r}$, éq. (8.16), la transformation de l'opérateur fait intervenir le signe opposé $\hat{\vec{r}}' \simeq \hat{\vec{r}} - \vec{\theta} \times \hat{\vec{r}}$, éq. (8.70).

D'autre part l'opérateur est transformé à l'aide de l'opérateur unitaire :

$$\hat{\vec{V}}' = \hat{R}(\vec{\theta})\hat{\vec{V}}\hat{R}(\vec{\theta})^\dagger = \hat{\vec{V}} - \frac{i}{\hbar}[\vec{\theta} \cdot \hat{\vec{J}}, \hat{\vec{V}}] + \dots \quad (8.71)$$

En identifiant les deux relations nous obtenons :

$$\boxed{[\hat{J}_i, \hat{V}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{V}_k} \quad (8.72)$$

Cette relation définit l'action de la rotation infinitésimale sur l'opérateur vectoriel. On peut donc considérer (8.72) comme l'équation définissant la nature vectorielle de l'opérateur. Remarquons que les relations (8.24) et (8.72) ont des structures très similaires. Nous examinerons les conséquences de cette observation dans le problème 13.1 page 261.

Exercice 8.3 (F) Calculer explicitement les commutateurs $[\hat{\ell}_z, \hat{x}]$, $[\hat{\ell}_z, \hat{y}]$ et $[\hat{\ell}_z, \hat{z}]$. Puis $[\hat{\ell}_i, \hat{r}^2]$.

Remarque : Règles de sélection

L'intérêt des relations (8.69) et (8.72) est de fournir des règles de sélection pour les éléments de matrice des opérateurs scalaires et vectoriels. 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 espace $\mathcal{E}(\tau, j)$ (et plus généralement : $\langle \tau, j, m | \hat{S} | \tau', j', m' \rangle = \langle \tau, j, m | \hat{S} | \tau', j, m \rangle \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$).

La relation (8.72) 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, cf. problème 13.1).

Ce sont deux conséquences particulières d'un théorème plus général appelé théorème de Wigner-Eckart (§ 107 de [30] ou chapitre XIII de [37]), un résultat extrêmement puissant fournissant des règles de sélection sur les éléments de matrice des opérateurs en fonction de leur nature (scalaire, spinorielle, vectorielle, tensorielle).

8.2 LE SPIN

Pour l'instant nous n'avons discuté que des quantités physiques engendrant les représentations du groupe des rotations de dimensions *impaires* (pour j entier) : les exemples concrets de moments cinétiques étudiés dans les sections 8.1.1 et 8.1.4 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 ?

8.2.1 Effet Zeeman

« How can one look happy when he is thinking of the anomalous Zeeman effect ? »
 Wolfgang Pauli, Science 103, 213 (1946).

À la fin du XIX^e siècle, Pieter Zeeman initia une série d'études de l'influence d'un champ magnétique sur les spectres atomiques. Lorsqu'un atome est soumis à un champ magnétique, un moment magnétique apparaît dont l'origine peut se comprendre dans le mouvement de rotation des électrons. Le couplage du champ magnétique au moment apporte une contribution à l'énergie de l'atome se manifestant par une séparation des raies spectrales en plusieurs raies, organisées en « multiplets » et déplacées linéairement en fonction du champ. L'apparition de multiplets pairs dans

certaines atomes (sodium, etc.) ne s'expliquait pas en terme du moment cinétique orbital des électrons, ce qui fut désigné sous le terme « d'effet Zeeman anormal ». Nous allons voir que l'existence d'un moment cinétique demi-entier est derrière ces observations.

Afin de comprendre précisément l'origine de l'effet Zeeman, considérons l'hamiltonien d'une particule de masse m et de charge électrique q soumise à un champ magnétique $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$:

$$H_B = \frac{(\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}))^2}{2m} + V(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{q}{2m}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{q^2}{2m}\vec{A}^2. \quad (8.73)$$

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 (cette approximation sera justifiée au chapitre 13). Nous obtenons :

$$H_B \simeq \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{q}{2m}\vec{B} \cdot \vec{\ell}. \quad (8.74)$$

Cette dernière relation nous permet d'identifier le moment magnétique orbital de la particule (l'aimantation due à la rotation des charges), l'observable couplée au champ magnétique :

$$H_{\text{magn}} = -\vec{B} \cdot \vec{\mathcal{M}}_{\text{orb}} \quad \text{avec} \quad \vec{\mathcal{M}}_{\text{orb}} = \frac{q}{2m}\vec{\ell}. \quad (8.75)$$

• *Spectre Zeeman des atomes*

Considérons maintenant un atome dont l'hamiltonien en champ magnétique nul est noté H . Nous notons \vec{L} le moment cinétique orbital total de l'atome.

En l'absence de champ magnétique, l'invariance par rotation se traduit par $[\vec{L}, H] = 0$. 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 donc au moins dégénérées $2L + 1$ 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 , \vec{L}^2 et L_z sont encore états propres de $H_B \simeq H - \frac{q_e}{2m_e} B L_z$, cependant la dégénérescence en M est levée. Nous obtenons l'expression, dont nous verrons qu'elle n'est pas correcte en général,

$$E_{\tau,L,M}(B) \simeq E_{\tau,L} - \mu_B B M \quad (\text{faux en général}) \quad (8.76)$$

où

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e \hbar}{2m_e} \quad (8.77)$$

est le magnéton de Bohr (q_e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron).

Ce résultat est remarquable : il montre comment révéler expérimentalement la dégénérescence $2L + 1$ du niveau $E_{\tau,L}$. En appliquant un faible champ magnétique, on lève la dégénérescence dans le nombre quantique M et on observe un clivage des raies spectrales en multiplets ($2L + 1$ sous-niveaux Zeeman). En outre il prédit que la pente des niveaux Zeeman est toujours quantifiée, donnée par un multiple entier de μ_B . Le spectre d'énergie ainsi obtenu, tracé en fonction du champ magnétique, est appelé un *spectre Zeeman* (figure 8.5).

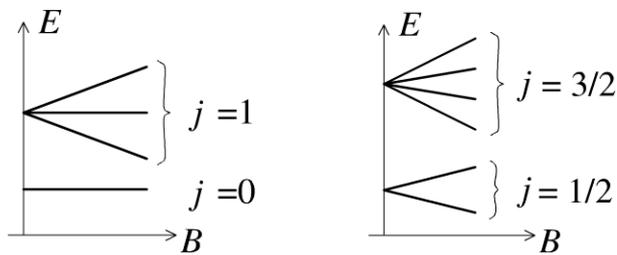


Figure 8.5 - Allure schématique de spectres Zeeman.

À gauche : Pour deux niveaux de moments $j = 0$ et $j = 1$. À droite : Pour deux niveaux de moments $j = 1/2$ et $j = 3/2$.

• *Les deux problèmes de l'équation (8.76)*

Lorsque l'expression (8.76) est confrontée avec l'expérience, 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 (8.76). Un facteur (adimensionné) supplémentaire, en général différent de 1, appelé *facteur de Landé* $g_{\tau,L}$ et dépendant du niveau, doit être introduit.
- Plus spectaculaire : alors que l'origine purement orbitale du moment cinétique montre que les sous-niveaux Zeeman apparaissent en $2L + 1$ -multiplets *impairs* (car $L \in \mathbb{N}$), on voit apparaître des multiplets *pairs* pour certains atomes, comme on l'a représenté schématiquement figure 8.5 (effet Zeeman « anormal »). 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 (Z pair) ou demi-entier (Z impair). La dépendance en champ magnétique des niveaux Zeeman prend la forme :

$$E_{\tau,j,m}(B) \simeq E_{\tau,j} - g_{\tau,j} \mu_B B m \tag{8.78}$$

où $g_{\tau,j}$ est le facteur de Landé du niveau (que nous calculerons explicitement dans le problème 13.1). Ces observations conduisent à l'idée que le moment cinétique de l'atome contient, en sus de la contribution des moments orbitaux des électrons,

une contribution d'un *moment cinétique intrinsèque* des électrons, demi-entier, appelé *spin*, que nous notons \vec{S} . Pour rendre compte des observations, nous devons écrire l'hamiltonien de couplage au champ magnétique :

$$H_{\text{magn}} = -\vec{B} \cdot \vec{\mathcal{M}} \quad \text{avec} \quad \vec{\mathcal{M}} = \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}}_{\vec{\mathcal{M}}_{\text{orb}}} + \underbrace{\gamma \vec{S}}_{\vec{\mathcal{M}}_{\text{spin}}} . \quad (8.79)$$

où la constante de couplage γ est appelée facteur gyromagnétique.

Pour comprendre physiquement l'origine du spin, on peut penser à 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 $\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$. 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 n'a pas d'équivalent classique puisque nous avons vu que tous les moments orbitaux sont entiers.

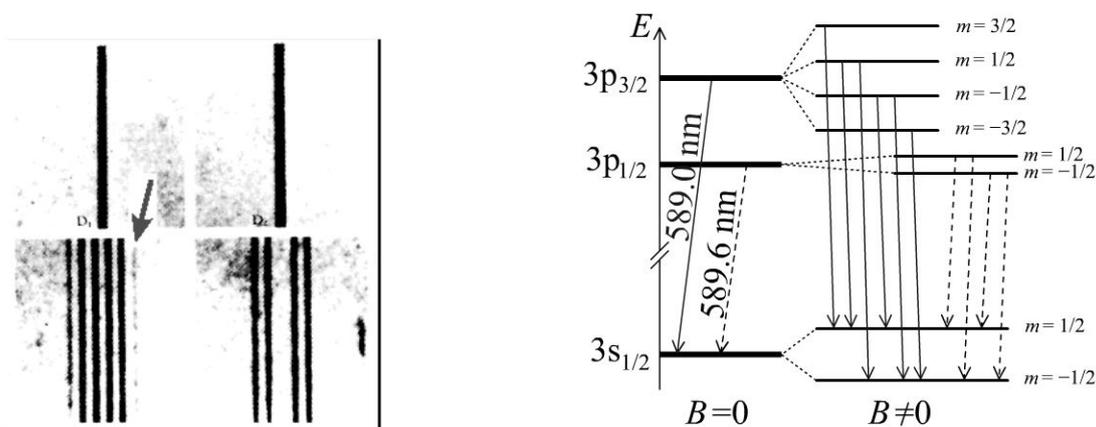


Figure 8.6 - Spectre Zeeman du sodium.

À 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 D₁ et D₂ du sodium à 589.0 nm et 589.6 nm (longueur d'onde λ en abscisse). En bas : spectre en présence d'un champ magnétique (une sixième raie, peu visible sur la figure de gauche, est repérée par la flèche). À droite : Transitions dipolaires électriques ($\Delta\ell = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1$) entre sous-niveaux Zeeman. Remarquons que la figure respecte les échelles pour les facteurs de Landé des trois niveaux, donnés dans l'exercice 8.4.

• Le spectre Zeeman du sodium

Un exemple célèbre où apparaissent des multiplets pairs dans le spectre est le cas du sodium, un atome alcalin à $Z = 11$ électrons (figure 12.4). En 1897, Zeeman étudia l'effet, sur le spectre d'émission du sodium, de l'application d'un champ magnétique

sur le gaz³. L'état fondamental de l'atome de sodium est un niveau d'énergie noté $3s_{1/2}$ (de moment cinétique $j = 1/2$). Nous nous concentrerons sur les transitions entre les deux niveaux excités $3p_{1/2}$ ($j = 1/2$) et $3p_{3/2}$ ($j = 3/2$), et le fondamental. Les notations spectroscopiques seront introduites dans le chapitre 12 ; il nous suffit ici de savoir que l'indice correspond au moment cinétique total j du niveau. Des transitions (dipolaires électriques) 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 D₁) et $\lambda_2 = 589.6$ nm (raie D₂). Ces raies sont visibles sur la partie en haut à gauche de la figure 8.6. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, nous pouvons voir sur la partie en bas à gauche de la figure 8.6 que les raies se divisent en un nombre **pair** de raies (la sixième raie du niveau D₁, dont on peut deviner l'existence par symétrie de la figure, est peu visible ; sa position est repérée par une flèche). Ces dix raies correspondent aux transitions entre sous niveaux Zeeman ($3p_j, m$) et ($3s_{1/2}, m'$), représentées schématiquement sur la partie droite de la figure 8.6.

Exercice 8.4 (MF) Spectre Zeeman du sodium

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), quel champ magnétique est-il nécessaire d'appliquer pour changer la longueur d'onde de la raie correspondant à la transition ($3p_{1/2}, -1/2$) \rightarrow ($3s_{1/2}, +1/2$) du sodium 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 $s = 1$ (le spin $s = 1$ du photon est lié à la nature vectorielle du potentiel vecteur, le « champ des photons » ; nous avons en effet noté dans la section 8.1.3 que les vecteurs sont des objets de « spin » $s = 1$). Le spin est un degré de liberté interne. L'état de spin est un vecteur d'un espace de Hilbert

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} \equiv \mathcal{E}(s) \quad (8.80)$$

de dimension $2s + 1$ dont une base orthonormée est $\{|s, -s\rangle, \dots, |s, +s\rangle\}$.

3. P. Zeeman, *The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance*, Nature 55, 347 (1897).

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 deux. Les vecteurs propres de S_z forment une base $\{|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle\}$ de l'espace $\mathcal{H}_{\text{spin}}$. Puisque $s = 1/2$ est une propriété 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 (8.31, 8.40) nous exprimons les opérateurs dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ (en confondant l'opérateur et sa représentation matricielle) :

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.81)$$

Les trois composantes de l'opérateur de spin peuvent être écrites sous la forme

$$\boxed{\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}} \quad (8.82)$$

où les trois matrices

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.83)$$

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 $i \neq j$. Ces propriétés peuvent être écrites de manière compacte

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k. \quad (8.84)$$

Ces propriétés nous permettent de retrouver que $\vec{S}^2 = 3\hbar^2/4$ et $[S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k$.

La relation (8.84) peut être réécrite en introduisant deux vecteurs \vec{A} et \vec{B} (si ce sont des opérateurs, ils sont proportionnels à l'opérateur identité de $\mathcal{H}_{\text{spin}}$) :

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}). \quad (8.85)$$

Exercice 8.5 (MF) (Important) 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 $\vec{u} \cdot \vec{S}$, notés $|\vec{u}, \pm\rangle$, dans la base des vecteurs propres de S_z , notés $|\vec{u}_z, \pm\rangle \equiv |\pm\rangle$. Calculer les valeurs moyennes des trois composantes du spin dans l'état $|\vec{u}, +\rangle$. Montrer que, dans cet état, le spin pointe *en moyenne* dans la direction du vecteur

$$\boxed{\langle \vec{S} \rangle_{|\vec{u}, +\rangle} = \frac{\hbar}{2} \vec{u}} \quad (8.86)$$

(l'exercice sera complété par l'étude de l'exercice 8.10).

• *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*

Puisque les spineurs sont des objets à deux composantes, ils engendrent une représentation du groupe des rotations de dimension deux, une des représentations dont nous n'avons pas trouvé d'utilité dans le cadre de la physique classique (ce qui fait des spineurs des objets de nature purement quantique). Dans l'espace des états de spin, les matrices de rotation sont représentées par des matrices 2×2

$$R(\vec{\theta}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\theta}\cdot\vec{S}} = e^{-\frac{i}{2}\vec{\theta}\cdot\vec{\sigma}} \tag{8.87}$$

formant un groupe appelé le groupe $SU(2)$: « S » pour « spécial » $\det R(\vec{\theta}) = 1$, « U » pour « unitaire », $R(\vec{\theta})^{-1} = R(\vec{\theta})^\dagger$, et « 2 » indiquant que la norme $|\psi_+|^2 + |\psi_-|^2$ de signature $(+, +)$ est conservée sous la rotation.

Nous posons $\vec{\theta} = \theta\vec{u}$, où \vec{u} est unitaire, et introduisons la notation $\sigma_u \stackrel{\text{def}}{=} \vec{\sigma} \cdot \vec{u}$. En utilisant que $\sigma_u^{2n} = \mathbf{1}_2$ nous voyons que l'action de la rotation sur le spineur est donnée par la matrice 2×2 :

$$R(\vec{\theta}) = \mathbf{1}_2 \cos(\theta/2) - i \sigma_u \sin(\theta/2) \tag{8.88}$$

Exercice 8.6 (MF) Soit le vecteur $\vec{\theta} = \theta(-\sin \varphi \vec{u}_x + \cos \varphi \vec{u}_y)$. Comparer le vecteur $R(\vec{\theta})|+\rangle$ au vecteur $|\vec{u}, +\rangle$ de l'exercice 8.5. Interpréter ce calcul.

Remarque : 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 (8.88) montre que $R(2\pi\vec{u}) = -1$. Le spineur ne revient dans son état initial qu'après une rotation $R(4\pi\vec{u}) = 1$. Cette remarque trouve son origine dans la topologie particulière du groupe des rotations : le vecteur $\vec{\theta}$ indexant les rotations appartient à une sphère de rayon π et dont nous devons identifier deux points opposés à la surface, $\mathcal{R}(+\pi\vec{u}) = \mathcal{R}(-\pi\vec{u})$. Les spineurs engendrent des représentations *projectives* du groupe des rotation : à chaque rotation, correspondent deux éléments de $SU(2)$ différant par une phase (cf. [5, 35, 13]). Dans l'annexe 8.A, nous discuterons une expérience mettant en évidence la propriété $R_{\text{spin}}(2\pi\vec{u}) = -1$.

8.2.3 Le modèle non relativiste de l'électron : équation 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 orthonormée 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) : $\psi_{\sigma}(\vec{r}) = (\langle \vec{r}| \otimes \langle \sigma|) |\psi\rangle$.

L'analyse des spectres Zeeman montre que le facteur de Landé de l'électron g_e est très proche de 2 (cf. encadrés ci-dessous). Le moment magnétique de l'électron se décompose comme

$$\vec{M} = \vec{M}_{\text{orb}} + \vec{M}_{\text{spin}} = \frac{q_e}{2m_e} (\vec{\ell} + g_e \vec{S}) \quad \text{où} \quad \boxed{g_e \simeq 2} \quad (8.89)$$

Notons qu'il n'est pas proportionnel au moment cinétique total $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{S}$. Le couplage entre le moment magnétique de l'électron et le champ magnétique $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$ est donné par (8.79). En réintroduisant le terme diamagnétique et le potentiel scalaire $V(\vec{r})$ nous obtenons finalement l'hamiltonien

$$\boxed{\hat{H}_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m_e} (\hat{\vec{p}} - q_e \vec{A}(\hat{\vec{r}}))^2 + V(\hat{\vec{r}}) - \gamma_e \vec{B}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{S}}} \quad \text{où} \quad \boxed{\gamma_e = \frac{g_e q_e}{2m_e}} \quad (8.90)$$

L'équation de Schrödinger pour cet hamiltonien est appelée *équation de Pauli*. Plus généralement cet hamiltonien décrit toute particule ($m_e \rightarrow m, q_e \rightarrow q$ & $\gamma_e \rightarrow \gamma$) non relativiste de spin $s = 1/2$ chargée électriquement ($q \neq 0$) ou non ($q = 0$ avec $\gamma \neq 0$ en général).

Couplage minimal et supersymétrie de l'équation de Pauli pour $g_e = 2$.

La valeur du facteur de Landé électronique très proche de 2 a suscité la recherche d'une explication. Une élégante approche de cette question a été proposée par J.-M. Lévy-Leblond [Commun. Math. Phys. **6**, 286 (1967)] soulignant le rôle de l'invariance galiléenne. L'exigence d'invariance sous les transformations spatio-temporelles de Galilée et le choix de couplage minimal, i.e. l'introduction du couplage avec le champ électromagnétique via la substitution $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q_e \vec{A}$ dans l'hamiltonien libre, conduisent à la valeur du facteur de Landé $g_e = 2$. Le fait que cette valeur apparaisse dans la théorie quantique relativiste de Dirac, moyennant des hypothèses de même nature, a engendré une certaine confusion sur l'origine relativiste de la valeur $g_e = 2$. Cette valeur permet de respecter aussi bien l'invariance sous le groupe de Lorentz (relativité einsteinienne) que l'invariance galiléenne. Nul besoin de relativité restreinte. La symétrie derrière cette observation porte le nom de « supersymétrie » [25], en référence à la structure particulière de l'hamiltonien de Pauli pour $V = 0$:

$$H_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m_e} Q^2, \quad \text{où} \quad Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{\hbar} \vec{S} \cdot (\vec{p} - q_e \vec{A}) \quad (8.91)$$

est appelée la « charge supersymétrique » (la quantité conservée). La relation (8.85) nous permet en effet de vérifier que $[\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q_e \vec{A})]^2 = (\vec{p} - q_e \vec{A})^2 - q_e \hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$.

• *Facteurs gyromagnétiques et facteurs de Landé*

Le coefficient de proportionnalité entre le moment magnétique et le spin $\vec{M}_{\text{spin}} = \gamma \vec{S}$ est appelé le *facteur gyromagnétique* et le facteur adimensionné g *facteur de Landé*. Donnons quelques facteurs gyromagnétiques :

- Pour l'électron : $\gamma_e \approx -2.002 \frac{|q_e|}{2m_e}$.
- Pour le proton : $\gamma_p \approx +5.59 \frac{|q_e|}{2m_p}$ (cf. annexe A.2).
- Bien qu'électriquement neutre, le neutron porte également un moment magnétique (ce qui reflète qu'il est constitué de particules portant des charges électriques, un quark u et deux quarks d) : $\gamma_n \approx -3.82 \frac{|q_e|}{2m_p}$ (la définition de γ_n fait intervenir m_p (et non m_n) ; cf. annexe A.2).

Rappelons-nous que les nucléons sont beaucoup plus lourds que l'électron : $m_n \approx m_p \approx 1800m_e$. 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 :

$$\boxed{\gamma_e \approx -660 \gamma_p \approx 960 \gamma_n} \quad (8.92)$$

En général, le moment magnétique d'un atome est donc largement dominé par le moment orbital et/ou les spins électroniques. Nous discuterons une technique expérimentale permettant une mesure du facteur gyromagnétique dans le problème 15.1.

Moment magnétique anormal de l'électron. Les techniques expérimentales actuelles permettent de mesurer g_e avec une extrême précision, par l'étude du mouvement cyclotron des électrons dans un piège de Penning. On obtient une valeur $g_e \approx 2.002$. Cet écart à la valeur 2 est dû au couplage de l'électron aux fluctuations quantiques du champ électromagnétique dans le vide. L'effet est très bien prédit par la théorie de l'électrodynamique quantique. On peut en juger en comparant les valeurs expérimentale [D. Hanneke *et al*, Phys. Rev. Lett. **100**, 120801 (2008)] et théorique pour l'anomalie du moment magnétique, définie par $g_e = 2(1 + a_e)$:

$$a_e^{\text{exp}} = 0.001\,159\,652\,180\,73(28) \quad (8.93)$$

$$a_e^{\text{theo}} = 0.001\,159\,652\,181\,13(84) \quad (8.94)$$

soit un écart relatif de $(a_e^{\text{theo}} - a_e^{\text{exp}})/a_e^{\text{theo}} \lesssim 10^{-9}$! Cet exemple donne une idée de la précision avec laquelle certaines prédictions de la mécanique quantique sont aujourd'hui vérifiées. La valeur théorique (8.94) est tirée de l'article expérimental [R. Bouchendira, P. Cladé, S. Guellati-Khélifa, F. Nez & F. Biraben, Phys. Rev. Lett. **106**, 080801 (2011)] qui propose une nouvelle détermination de la constante de structure fine, la constante fondamentale de l'électrodynamique quantique dont a_e^{theo} est fonction (cf. chapitre 12).

a) Dynamique d'une particule en champ magnétique

La présence d'un champ magnétique se manifeste à deux endroits dans l'hamiltonien de Pauli (8.90) : d'une part à travers le potentiel vecteur, ce qui décrit un couplage des degrés de liberté orbitaux (positions, etc.) au champ magnétique. Si le champ magnétique est homogène, ce terme est à l'origine du mouvement de rotation (orbite cyclotron) d'une particule chargée (cf. chapitre 16). 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).

Afin de comprendre le rôle de ces deux termes, nous découplons les différents effets et simplifions le problème en considérant le cas d'une particule *électriquement neutre*, portant un spin (par exemple un atome). Dans les prochains paragraphes, nous analyserons exclusivement l'effet du terme $-\gamma\vec{B} \cdot \vec{S}$ sur la dynamique de la particule et discuterons successivement les deux situations suivantes :

- ***B* homogène : problème séparable spin/orbite.** Dans un premier temps nous discutons 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 (§ 8.2.3.b).
- ***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, 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 (§ 8.2.3.c).

b) 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), de facteur gyromagnétique γ , soumise à un champ magnétique :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2M} - \gamma\vec{B} \cdot \vec{S}. \quad (8.95)$$

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 $|\chi(t)\rangle \in \mathcal{H}_{\text{spin}}$. 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 analysons 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 notation est définie dans l'exercice 8.5). Ayant étudié l'exercice 8.5 avec soin, on est immédiatement en mesure de conclure que le vecteur d'état à l'instant t est donné par :

$$|\chi(t)\rangle = \cos(\theta/2) e^{i\omega_L t/2} |+\rangle + \sin(\theta/2) e^{i\varphi - i\omega_L t/2} |-\rangle, \quad (8.96)$$

où nous avons introduit la pulsation de Larmor

$$\boxed{\omega_L = \gamma B} \quad (8.97)$$

Nous pouvons donc écrire l'état de spin sous la forme

$$|\chi(t)\rangle = e^{i\omega_L t/2} |\vec{u}(t), +\rangle, \quad (8.98)$$

où la dépendance temporelle a pu être ici reportée dans le vecteur unitaire indexant l'état de spin : 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 comme nous le représentons sur la figure 8.7. Gardons bien à l'esprit que la figure ne représente que la *valeur moyenne* du spin. En particulier les exercices 8.5 et 8.10 montrent que les fluctuations des composantes de \vec{S} perpendiculaires à $\vec{u}(t)$ sont maximales, égales à $\hbar/2$. La précession de Larmor pour un champ magnétique approprié fournit donc un *moyen efficace de manipuler l'état de spin*.

Remarquons qu'après un temps $t = 2\pi/\omega_L$, bien que $\langle \vec{S} \rangle_{\chi(t)} = \langle \vec{S} \rangle_{\chi(0)}$ ait retrouvé sa position initiale, le vecteur d'état a reçu une phase : $|\chi(2\pi/\omega_L)\rangle = -|\chi(0)\rangle$ (cette remarque a déjà été faite ci-dessus). Il faut attendre une double période pour retrouver l'état initial.

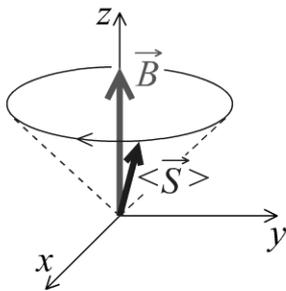


Figure 8.7 – Précession de Larmor.

Moment magnétique (\propto spin) soumis à un champ magnétique uniforme (le sens de rotation correspond à $\gamma > 0$).

c) 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'argent⁴ dans une région où règne un gradient de champ magnétique. L'atome étant

4. L'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 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$.

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 (8.95).

- *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. Revenons un instant sur le cas simple d'un champ magnétique \vec{B} homogène : les deux termes de (8.95) commutent $[\frac{\vec{p}^2}{2M}, \gamma\vec{B} \cdot \vec{S}] = 0$. Si l'état a initialement une forme factorisée $|\psi(0)\rangle = |\phi(0)\rangle_{\text{orb}} \otimes |\chi(0)\rangle_{\text{spin}}$, il garde cette forme factorisée puisque l'évolution temporelle de la partie orbitale est indépendante de celle de la partie spinorielle : $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{\vec{p}^2}{2M} - \gamma\vec{B} \cdot \vec{S})t} |\phi(0)\rangle \otimes |\chi(0)\rangle = (e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2M}t} |\phi(0)\rangle) \otimes (e^{\frac{i}{\hbar}\gamma\vec{B} \cdot \vec{S}t} |\chi(0)\rangle)$. Si $|\phi(0)\rangle = |\vec{k}\rangle$ l'état décrit un mouvement de translation rectiligne uniforme conjuguée avec une précession du spin. 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 de couplage au champ magnétique $\vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{S}$ affecte également l'évolution orbitale. 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.

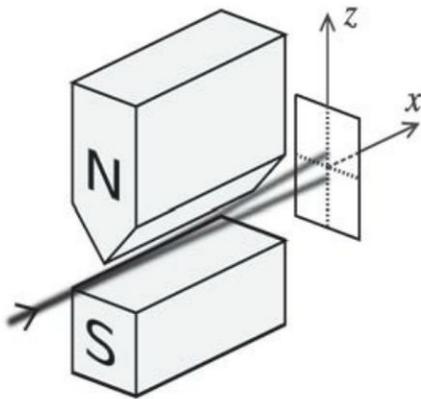


Figure 8.8 - Expérience de Stern et Gerlach.

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.

Analysons plus précisément la dynamique des atomes d'argent traversant l'appareil de Stern et Gerlach (figure 8.8). D'après les symétries du problème nous voyons que $B_x = 0$ (sauf éventuellement sur les bords de l'aimant, ce dont nous négligerons l'effet). D'autre part les atomes passent dans la région centrale où par symétrie⁵ $B_y = 0$. On peut donc écrire que, lorsqu'ils traversent l'appareil, ils sont soumis à un champ magnétique de la forme $\vec{B} \simeq B_z(\vec{r})\vec{u}_z$; bien entendu, cette forme n'est valable

5. L'atome passe donc sur l'axe où $B_x = B_y = 0$. En principe cela ne suffit pas à les éliminer de l'équation de Schrödinger puisque la fonction d'onde est délocalisée et explore également des régions où ces composantes sont non nulles. Nous supposons néanmoins qu'on peut oublier l'effet de B_x et B_y .

que dans le plan de symétrie vertical xOz de l'aimant (sinon elle violerait l'une des quatre équations de Maxwell, $\text{div}\vec{B} = 0$) ! Ces approximations nous permettent de nous limiter à un hamiltonien approché

$$H \simeq \frac{\vec{p}^2}{2M} - \gamma B_z(\vec{r}) S_z. \quad (8.99)$$

Nous notons $|\psi(t)\rangle$ l'état quantique de la particule. Il sera commode pour la suite de décomposer cet état dans la base des états propres de S_z comme

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_+(t)\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-(t)\rangle \otimes |-\rangle \quad (8.100)$$

où $|\psi_{\pm}(t)\rangle$ décrit l'état orbital. Supposons que la partie orbitale, associée à deux fonctions d'onde $\psi_{\pm}(\vec{r}, t) = (\langle \vec{r} | \otimes \langle \pm |) |\psi(t)\rangle$, décrive un paquet d'ondes envoyé sur le Stern & Gerlach (en fait deux paquets d'onde, un pour chaque état de spin).

Une première observation importante est que la probabilité pour que la particule se trouve dans l'état de spin $|\pm\rangle$, notée π_{\pm} , est conservée au cours du temps. On peut facilement le vérifier : $\pi_{\pm} = \text{Proba}[S_z \rightsquigarrow \pm\hbar/2] = \langle \psi(t) | (|\pm\rangle\langle \pm|) | \psi(t)\rangle = \int d\vec{r} |\psi_{\pm}(\vec{r}, t)|^2 = \text{cste}$ car $[H, |\pm\rangle\langle \pm|] = 0$. L'origine de cette observation vient de ce que le champ magnétique est supposé aligné avec \vec{u}_z ; le spin effectue donc un mouvement de précession autour de \vec{u}_z qui ne change pas sa projection selon cette direction.

Nous étudions l'évolution de la position moyenne du paquet d'ondes que nous séparons en deux contributions $\langle \vec{r} \rangle_{\psi(t)} = \langle \psi_+(t) | \vec{r} | \psi_+(t)\rangle + \langle \psi_-(t) | \vec{r} | \psi_-(t)\rangle$. Il est instructif de considérer

$$\langle \vec{r} \rangle_{\psi_{\pm}(t)} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \vec{r} \otimes |\pm\rangle\langle \pm| \rangle_{\psi(t)} = \langle \psi_{\pm}(t) | \vec{r} | \psi_{\pm}(t)\rangle \quad (8.101)$$

caractérisant le centre du paquet d'ondes pour chaque état de spin. En utilisant à nouveau que $[H, |\pm\rangle\langle \pm|] = 0$ nous obtenons l'équation du mouvement (théorème d'Ehrenfest)

$$M \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{r} \rangle_{\psi_{\pm}(t)} = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \langle [H, [H, \vec{r}]] \rangle_{\psi_{\pm}(t)} \simeq \pm \frac{\hbar\gamma}{2} \langle \vec{\nabla} B_z(\vec{r}) \rangle_{\psi_{\pm}(t)}. \quad (8.102)$$

Supposant le gradient de champ dirigé verticalement $\vec{\nabla} B_z \simeq \vec{u}_z \partial_z B_z$, nous constatons que les centres des deux paquets d'onde suivent des trajectoires symétriques par rapport au plan xOy (figure 8.8). Notons qu'il y a un léger abus à dessiner les deux trajectoires sur la figure 8.8. C'est seulement lorsque l'atome est détecté (sur l'écran), que l'on peut dire s'il est en haut ou en bas, au moment de la réduction du paquet d'ondes. Supposant de plus le gradient de champ uniforme et que la particule a initialement une vitesse $v_0 \vec{u}_x$, nous obtenons

$$\langle \vec{r} \rangle_{\psi_{\pm}(t)} \simeq \pm \frac{\hbar\gamma \partial_z B_z}{4M} t^2 \vec{u}_z + v_0 t \vec{u}_x. \quad (8.103)$$

Le paquet d'ondes décrivant un atome d'argent suit la trajectoire du haut avec probabilité π_+ ou celle du bas avec probabilité π_- .

À ce stade il est plus intéressant de reprendre cette analyse dans le point de vue d'Heisenberg dans lequel l'évolution temporelle est reportée sur les opérateurs (section 5.3) : $\vec{r}_H(t) \stackrel{\text{def}}{=} U(t)^\dagger \vec{r} U(t)$. Nous avons vu dans ce paragraphe que $\frac{d}{dt} \vec{r}_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{r}_H(t)]$. En faisant les mêmes hypothèses que précédemment (gradient de B_z dirigé suivant \vec{u}_z et constant) nous obtenons $\frac{d^2}{dt^2} \hat{r}_H(t) \simeq \frac{\vec{\nabla} B_z}{M} \hat{M}_z = \vec{u}_z \frac{\partial_z B_z}{M} \hat{M}_z$ d'où

$$\hat{r}_H(t) \simeq \frac{\partial_z B_z}{2M} \hat{M}_z t^2 \vec{u}_z + v_0 t \vec{u}_x \quad \Rightarrow \quad \boxed{\hat{z}(t_{\text{sortie}}) \simeq \frac{\partial_z B_z}{2M} t_{\text{sortie}}^2 \hat{M}_z}, \quad (8.104)$$

où $t_{\text{sortie}} = L/v_0$ est le temps de traversée de l'appareil de longueur L . Nous avons donc établi une relation entre l'opérateur de position de l'atome, au moment où son impact sera observé sur l'écran, et la composante de son moment magnétique $\hat{z} \simeq \kappa \hat{M}_z$.

Pour bien apprécier le résultat quantique, revenons d'abord dans le cadre classique. En supposant que la direction de \vec{M} est distribuée de manière isotrope à l'entrée du Stern & Gerlach, 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.

La mécanique quantique fait une tout autre prédiction : le moment magnétique des électrons de l'atome d'argent étant quantifié, sa composante selon \vec{u}_z , qui est mesurée avec le dispositif, ne peut prendre que deux valeurs $M_z \rightsquigarrow \pm \gamma \hbar / 2$ et par conséquent les atomes ne sont détectés qu'en deux positions possibles sur l'écran : $z \rightsquigarrow \pm \kappa \gamma \hbar / 2$. **L'existence des deux taches est donc une démonstration de la quantification du spin $s = 1/2$ de l'électron.**

Exercice 8.7 (F) 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 . Nous venons d'analyser 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 $\pi_+ = |\alpha|^2$ en haut sur l'écran (si $\gamma \partial_z B_z > 0$), et probabilité $\pi_- = |\beta|^2$ en bas (rappelons que seules les phases des composantes α et β sont affectées par la traversée de l'appareil).

Polariseur de spin. Le Stern et 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 des atomes 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.

À retenir

► **Résumé des propriétés importantes :**

$$[J_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k. \quad (8.105)$$

Les états propres de \vec{J}^2 et J_z sont $\{|j, m\rangle\}$ avec

$$\vec{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle \quad \text{avec } j = 0, 1, 2, \dots \text{ OU } j = 1/2, 3/2, \dots \quad (8.106)$$

$$J_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle \quad \text{avec } m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad (8.107)$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle. \quad (8.108)$$

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.

- La structure diagonale par blocs de l'opérateur \vec{J} et des rotations dans la base des $|j, m\rangle$, i.e. les relations (8.44).
- Dans un sous espace $\mathcal{E}(j)$, un opérateur scalaire est proportionnel à la matrice identité.
- Le moment cinétique orbital est quantifié par valeurs entières $\ell \in \mathbb{N}$.
- La notion de spin.
- Très utile : les propriétés des matrices de Pauli, équation (8.84).
- La précession de Larmor. Un champ magnétique constant induit une rotation du spin, ce qui fournit un moyen de manipuler l'état de spin.
- L'expérience de Stern et Gerlach. L'appareil réalise une mesure d'une composante du spin. Il peut être utilisé comme polariseur de spin, ce qui permet de fixer l'état de spin.

Pour en savoir plus

- Sur l'étude détaillée du groupe des rotations, recommandons le texte très pédagogique [13]. Parmi les nombreux ouvrages mathématiques : [46].
- Sur l'expérience de Stern & Gerlach : le chapitre 8 de [5].

ANNEXE 8.A : ROTATION DE 2π DU SPIN D'UN NEUTRON

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 neutrons (référence donnée dans la légende de la figure).

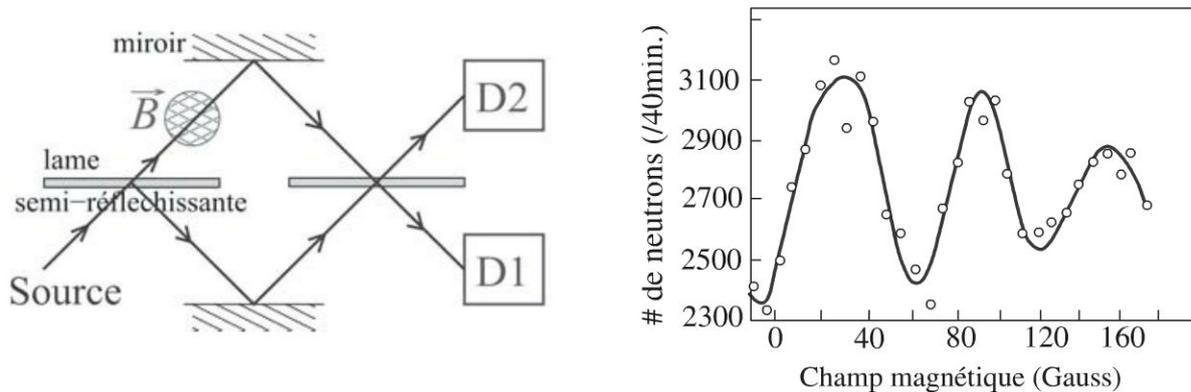


Figure 8.9 - Interféromètre de Mach-Zender.

À gauche : Principe de l'expérience. Un neutron (particule de spin $S = 1/2$) est envoyé sur un interféromètre. Le chemin supérieur traverse une zone de champ magnétique. Les neutrons sont détectés par deux détecteurs D1 et D2. À droite : Résultat expérimental : différence $\mathcal{P}(1) - \mathcal{P}(2)$ en fonction du champ magnétique (chaque point correspond à une acquisition prenant environ 40min). Données tirées de : S. 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).

• Évolution de l'état de spin sous l'effet du champ magnétique

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

$$\hat{H} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} = \omega_B \hat{S}_z \quad (8.109)$$

où \hat{S} est l'opérateur de spin et $\omega_B \stackrel{\text{def}}{=} -g_n \frac{|q_e|B}{2m_p}$ (la définition de γ_n fait intervenir m_p). Ce problème a été étudié dans le cours : nous avons vu que l'opérateur d'évolution s'interprète comme un opérateur de rotation du spin d'un angle θ_B (précession de Larmor). Si on note $|\chi_{\text{in/out}}\rangle$ l'état de spin à l'entrée/sortie de la zone de champ magnétique, on a

$$|\chi_{\text{out}}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \omega_B T \hat{S}_z} |\chi_{\text{in}}\rangle \quad \text{où} \quad \theta_B \stackrel{\text{def}}{=} \omega_B T. \quad (8.110)$$

Si le neutron est initialement dans l'état de spin $|\chi_{\text{in}}\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$, l'état de spin à la sortie est $|\chi_{\text{out}}\rangle = \alpha'|+\rangle + \beta'|-\rangle$ avec

$$\begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = \mathcal{R}(\theta_B) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (8.111)$$

où la matrice 2×2

$$\mathcal{R}(\theta_B) = e^{-\frac{i}{2}\theta_B\sigma_z} = \mathbf{1}_2 \cos(\theta_B/2) - i\sigma_z \sin(\theta_B/2) \quad (8.112)$$

décrit la rotation du spin sous l'effet du champ magnétique.

• *Traversée de l'interféromètre*

Nous proposons maintenant une formulation du problème reposant sur la notion de *matrice de diffusion*, qui a été introduite dans l'annexe 5.A et sera rediscutée en détail dans le chapitre 10.

Dans l'interféromètre de Mach-Zender de la figure 8.9, 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 spineurs χ_u et χ_d :

$$\Psi \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} \chi_u \\ \chi_d \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \chi_{u,d} = \begin{pmatrix} \chi_+^{u,d} \\ \chi_-^{u,d} \end{pmatrix} \quad (8.113)$$

$\chi_{\pm}^{u,d} \in \mathbb{C}$ 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) :

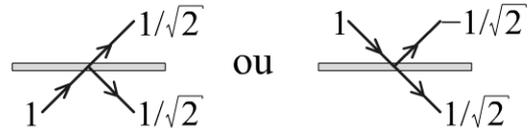
$$\Psi_{\text{initial}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \chi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (8.114)$$

où nous avons repris la notation introduite plus haut 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

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \Psi_{\text{initial}} \quad (8.115)$$

les coefficients sont les amplitudes de probabilité (figure 8.10). 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 : $S^\dagger S = S S^\dagger = \mathbf{1}_4$.

Figure 8.10 - Amplitudes de probabilité de transmission/réflexion à travers les lames semi-réfléchissantes.



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

$$\Psi_{\text{final}} = \underbrace{\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \end{pmatrix}}_{\text{lame 2}} \underbrace{\begin{pmatrix} \mathcal{R}(\theta_B) & 0 \\ 0 & \mathbf{1}_2 \end{pmatrix}}_{\text{champ } \vec{B}} \underbrace{\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{1}_2 \end{pmatrix}}_{\text{lame 1}} \Psi_{\text{initial}}. \quad (8.116)$$

Un calcul élémentaire donne l'état final en fonction du bi-spineur décrivant l'état de spin du neutron injecté :

$$\Psi_{\text{final}} = \begin{pmatrix} \chi_u^{\text{final}} \\ \chi_d^{\text{final}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} [\mathbf{1}_2 - \mathcal{R}(\theta_B)]\chi \\ [\mathbf{1}_2 + \mathcal{R}(\theta_B)]\chi \end{pmatrix}. \quad (8.117)$$

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

$$\Psi_{\text{final}}^\dagger \Psi_{\text{final}} = \Psi_{\text{initial}}^\dagger \Psi_{\text{initial}} = 1. \quad (8.118)$$

En l'absence de polariseur de spin, les deux probabilités de détection du neutron mesurées par les détecteurs D1 et D2 sont donc données par

$$\mathcal{P}(1) = (\chi_d^{\text{final}})^\dagger \chi_d^{\text{final}} \quad (8.119)$$

$$\mathcal{P}(2) = (\chi_u^{\text{final}})^\dagger \chi_u^{\text{final}}. \quad (8.120)$$

Le 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 $\frac{1}{2}\{\mathcal{R}(\theta_B) + \mathcal{R}(-\theta_B)\} = \mathbf{1}_2 \cos(\theta_B/2)$ et

$\chi^\dagger \chi = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$, on trouve finalement $\mathcal{P}(1, 2) = \frac{1}{2}[1 \pm \cos(\theta_B/2)]$, i.e.

$$\boxed{\mathcal{P}(1) = \cos^2(\theta_B/4) \quad \text{et} \quad \mathcal{P}(2) = \sin^2(\theta_B/4)} \quad (8.121)$$

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).

En l'absence de champ magnétique ($\theta_B = 0$) le neutron est détecté avec probabilité $\mathcal{P}(1) = 1$ au niveau du détecteur D1 (la diffusion au niveau des lames, figure 8.10, montre que la somme des amplitudes associées aux deux chemins arrivant au détecteur D1 est $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$ alors que celle arrivant en D2 est $-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 0$). Si le champ magnétique est tel que le spin tourne d'un angle $\theta_B = 2\pi$, cette rotation génère une interférence *destructive* au niveau du détecteur D1. C'est une manifestation de la phase de $\mathcal{R}(\theta_B = 2\pi) = -\mathbf{1}_2$. C'est ce que montre le résultat expérimental de la figure 8.9.

Notons toutefois que le contraste des oscillations obtenues expérimentalement n'est pas 1 comme notre calcul le prédit. Pour comprendre ce point, 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 serait de substituer

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{1}_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{1}_2 & \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -\mathbf{1}_2 \cos \theta_l & \mathbf{1}_2 \sin \theta_l \\ \mathbf{1}_2 \sin \theta_l & \mathbf{1}_2 \cos \theta_l \end{pmatrix}, \quad (8.122)$$

où θ_l contrôle la probabilité de transmission/réflexion à travers la lame.

Exercices

8.8 (MF) Décomposer la fonction $f(\vec{r}) = a + b[\sqrt{2}(x + iy) + 2z] + c[i\sqrt{6}xy + \sqrt{3}(x - iy)z + 3z^2]$ sur les harmoniques sphériques.

8.9 (MF) L'énergie des électrons de l'atome de numéro atomique Z est : $H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 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 $\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$. vérifier que $[H, \vec{L}] = 0$.

8.10 (F) 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, dans l'état $|\vec{u}, +\rangle$, les fluctuations $\Delta S_{v|\vec{u},+\rangle}$ sont maximales lorsque les deux vecteurs sont orthogonaux.

ADDITION DES MOMENTS CINÉTIQUES

9

L'étude du moment cinétique est dictée par l'analyse des propriétés des systèmes physiques sous les rotations, comme l'invariance par rotation d'un atome. Or de nombreuses situations mettent en jeu plusieurs moments cinétiques ; c'est le cas d'un atome dont le moment cinétique est construit à partir des contributions des moments orbitaux des électrons et de leurs spins (en oubliant le noyau). Dans ce cas l'invariance par rotation doit être formulée en terme du moment cinétique *total*. Même dans le cas simple de l'atome d'hydrogène, l'étude de ce problème à un électron fait intervenir deux moments cinétiques : alors que nous verrons qu'il est possible d'oublier le spin pour l'étude du régime non relativiste puisque le problème reste séparable spin-orbite (chapitre 12), l'analyse des corrections relativistes (chapitre 14) nous amènera à considérer l'effet d'un couplage spin-orbite. La base d'états propres de l'hamiltonien de l'atome sera donc construite à l'aide des états propres du moment cinétique total, alors que la base construite naturellement à partir des résultats du chapitre précédent serait une base d'états propres des moments cinétiques individuels. L'objet du chapitre est de discuter la relation entre ces deux bases d'états.

- *ECOCs*

Considérons deux moments cinétiques représentés par des opérateurs \vec{J}_1 et \vec{J}_2 agissant dans deux espaces de Hilbert \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 . Nous avons montré dans l'exercice 8.1 que le moment cinétique total, agissant dans $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$,

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (9.1)$$

est encore un opérateur de moment cinétique, c'est-à-dire que les composantes de \vec{J} obéissent aux relations de commutation (8.24). Nous admettons que les quatre opérateurs $\{\vec{J}_1^2, J_{1z}, \vec{J}_2^2, J_{2z}\}$ forment un ECOC de $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ (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 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$. En remarquant que

$$[\vec{J}, \vec{J}_1^2] = [\vec{J}, \vec{J}_2^2] = 0 \quad (9.2)$$

nous constatons 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 groupes, la pratique que nous en aurons se limitera à la possibilité d'effectuer un *changement de base* :

$$\boxed{\text{base } \{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}} \leftrightarrow \text{base } \{|j_1; j_2; j, m\rangle\} \quad (9.3)$$

Comme nous l'avons expliqué en introduction, c'est la seconde base qui se révélera la plus adaptée à la classification des états propres de l'hamiltonien dans de nombreux problèmes.

• *Coefficients de Clebsch-Gordan*

Dans le chapitre nous considérons que j_1 et j_2 sont fixés. Ainsi nous pouvons omettre les deux indices dans le vecteur : nous allégerons 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 :

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (9.4)$$

elle fait intervenir des coefficients $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} \stackrel{\text{def}}{=} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m \rangle$, 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 systématiquement ces coefficients.

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 $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$. Nous appuyons quelques remarques générales sur le cas particulier représenté sur la figure 9.1.

- 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 $j_1 + j_2$, d'où $j_{\max} = j_1 + j_2$.
- 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

9.1. Inégalité triangulaire : valeurs de j permises

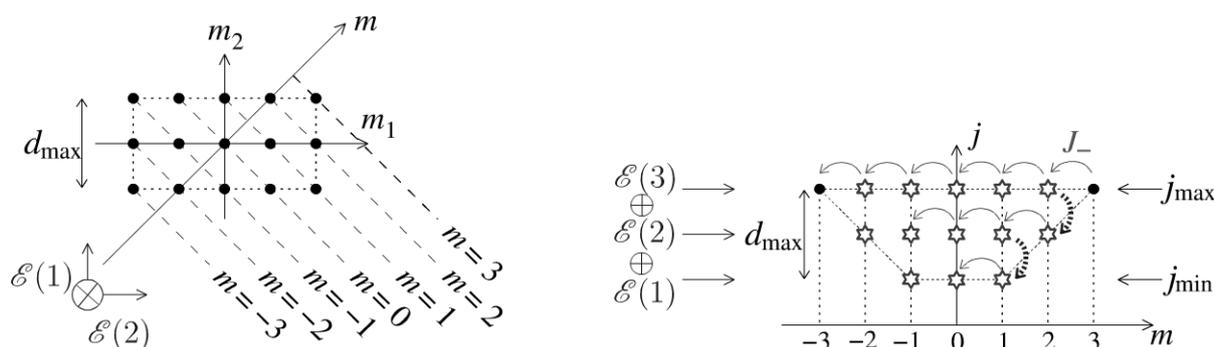


Figure 9.1 – Deux bases de l'espace $\mathcal{E}(2) \otimes \mathcal{E}(1) = \mathcal{E}(3) \oplus \mathcal{E}(2) \oplus \mathcal{E}(1)$.

À gauche : Représentation des états $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$. 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.

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 $j_2 \leq j_1$ (par exemple, la figure 9.1 montre que la valeur propre $m = 0$ est dégénérée $3 = 2 \times 1 + 1$ fois).

- La dégénérescence maximale d_{\max} des valeurs propres m de J_z correspond au nombre de sous espaces $\mathcal{E}(j)$:

$$j_{\max} - j_{\min} + 1 = d_{\max} = 2j_2 + 1 \quad \text{si } j_1 \geq j_2. \quad (9.5)$$

Nous en déduisons que $j_{\min} = j_1 - j_2$. Finalement nous obtenons l'encadrement :

$$\boxed{|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2} \quad (9.6)$$

Cette inégalité est parfois appelée « règle du triangle ». Si j_1, j_2 et j satisfont l'inégalité on note parfois $\Delta(j_1, j_2, j)$. Nous pouvons écrire que l'espace se décompose comme :

$$\boxed{\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2) = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathcal{E}(j)} \quad (9.7)$$

Cette relation montre que l'espace $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ se décompose comme une somme de sous espaces $\mathcal{E}(j)$, plus petits et stables sous les rotations. Dans un langage de théorie des groupes : le produit tensoriel de deux représentations irréductibles de $j \neq 0$ est une représentation réductible, pouvant être décomposée comme somme de représentations irréductibles.

On vérifie que les dimensions des espaces liés 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 comment mettre en correspondance les vecteurs des 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 $|j = j_{\max}, m\rangle$ (l'action de J_- est représentée par une flèche en trait continu sur la figure 9.1). 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, équation (8.40) :

$$\begin{aligned} & \sqrt{j_{\max}(j_{\max} + 1) - j_{\max}(j_{\max} - 1)} |j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1 + 1) - j_1(j_1 - 1)} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2 + 1) - j_2(j_2 - 1)} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle. \end{aligned} \quad (9.10)$$

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 $\mathcal{E}(j = j_{\max} - 1)$. Nous remarquons que le vecteur $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle$ s'exprime 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). Ces deux remarques permettent de déterminer le vecteur (l'utilisation

de la condition d'orthogonalité est représentée par la flèche en pointillés sur la figure 9.1) :

$$|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle. \quad (9.12)$$

Nous lui appliquons ensuite l'opérateur J_- (flèche en trait continu de la figure 9.1) pour construire les autres états de $\mathcal{E}(j = j_{\max} - 1)$.

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.

9.3 COMPOSITION DE DEUX SPINS 1/2

Pour illustrer la procédure exposée 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 quatre vecteurs propres de S_{1z} et S_{2z} en terme desquels 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 $|++\rangle$ 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 » et correspondent à la situation où les deux spins sont alignés de telle sorte que $\langle ||\vec{S}|| \rangle_{1,M} = \sqrt{2}\hbar$.

- *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 » et représentant un état où les deux spins sont anti-alignés de telle sorte que $\langle \|\vec{S}\| \rangle_{|0,0\rangle} = 0$.

Remarque

Bien que les états $|1, 0\rangle$ et $|0, 0\rangle$ aient des expressions ne différant que par le signe relatif des deux termes, soulignons qu'ils caractérisent deux situations très différentes. $|1, 0\rangle$ représente un état pour lequel $\|\vec{S}\| = \sqrt{2}\hbar$ et la projection du spin sur l'axe Oz est nulle (cet état est représenté par le disque dans le plan xOy sur la figure 8.4). En revanche $|0, 0\rangle$ est un état tel que $\|\vec{S}\| = 0$.

À retenir

- Le plus important : la règle du triangle, i.e. l'encadrement (9.6) et le principe de 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 9.3. Le même truc est toujours employé !

Pour en savoir plus

- Les résultats de ce chapitre se comprennent directement à partir de considérations sur la classification des représentations irréductibles du groupe de rotation ; sur cette question on pourra consulter le texte très pédagogique [13].

9.1 (F) À quelle(s) condition(s) $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} \neq 0$?

9.2 (MF) $\mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(1/2)$

Nous considérons deux moments cinétiques $j_1 = 1$ et $j_2 = 1/2$ (nous verrons une réalisation de ce cas pour l'étude des corrections relativistes dans l'atome d'hydrogène chapitre 14). Calculer les coefficients de Clebsch-Gordan permettant de passer aux états propres du moment cinétique total.

9.3 (MF) Soit deux moments 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 est¹

$$H = \mathcal{A} \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2. \quad (9.17)$$

- 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.
- Déduire une base d'états stationnaires. Analyser (physiquement) les dégénérescences des niveaux d'énergie.

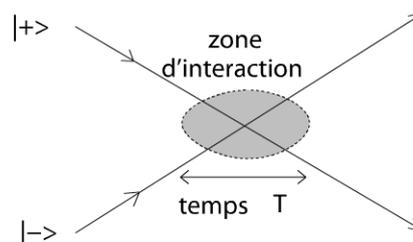


Figure 9.2 - Collision entre deux particules.

9.4 (MF) 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

$$H_{\text{int}} = \alpha(t) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (9.18)$$

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. Ce type d'hamiltonien apparaît fréquemment dans les problèmes : forme du couplage spin-orbite dans l'étude de la structure fine de l'atome d'hydrogène (§ 14.1). C'est aussi l'hamiltonien effectif décrivant l'interaction dipolaire magnétique entre les spins du proton et de l'électron lorsque l'atome d'hydrogène est dans son état fondamental (§ 14.3).

- Pour $\alpha(t) = \alpha$ donner les états propres et les valeurs propres de H_{int} .
- 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.
- 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.

9.5 (MF) Tenseurs

Nous avons discuté la nature scalaire ou vectorielle des grandeurs physiques en terme de leurs propriétés sous les rotations. Certains problèmes physiques font toutefois intervenir des objets plus complexes appelés *tenseurs*, repérés par leurs composantes $T_{i_1 i_2 \dots i_k}$ (pour un tenseur de rang k) et caractérisés par une loi de transformation analogue à celle d'un produit tensoriel de vecteurs $(\vec{V} \otimes \vec{W} \otimes \dots)_{i_1 i_2 \dots i_k} = V_{i_1} W_{i_2} \dots$: $T'_{i_1 i_2 \dots i_k} = \mathcal{R}_{i_1 j_1}(\vec{\theta}) \mathcal{R}_{i_2 j_2}(\vec{\theta}) \dots \mathcal{R}_{i_k j_k}(\vec{\theta}) T_{j_1 j_2 \dots j_k}$.

Concentrons-nous pour simplifier sur le cas des tenseurs de rang 2 : des exemples physiques sont le tenseur des contraintes en théorie de l'élasticité, le tenseur de conductivité, etc. Un tenseur T_{ij} de rang 2 est un objet à 9 composantes se comportant sous les rotations comme un produit tensoriel de deux vecteurs $(\vec{V} \otimes \vec{W})_{ij} = V_i W_j$.

- Montrer qu'il est toujours possible de décomposer un tenseur T_{ij} comme

$$T_{ij} = \frac{C}{3} \delta_{ij} + A_{ij} + S_{ij} \quad (9.19)$$

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.

- Revenons au problème de composition des moments cinétiques. 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 $\mathcal{E}(j)$?

Remarque : Tenseurs irréductibles

La décomposition (9.19) est un cas particulier de la décomposition en tenseurs irréductibles. Autrement dit, dans l'espace des tenseurs de rang 2, nous avons identifié les plus petits sous espaces de tenseurs stables sous les rotations (par exemple un tenseur antisymétrique ne sera jamais transformé en tenseur symétrique par une rotation). L'intérêt de cette décomposition est que les tenseurs irréductibles ont des lois de transformation « simples » sous les rotations, identiques aux vecteurs des sous espaces $\mathcal{E}(j)$, ce qui fournit des règles de sélections (théorème de Wigner-Eckart) (sur ce sujet renvoyons au chapitre XIII de l'ouvrage de Messiah [37]).

INTRODUCTION À LA THÉORIE DES COLLISIONS

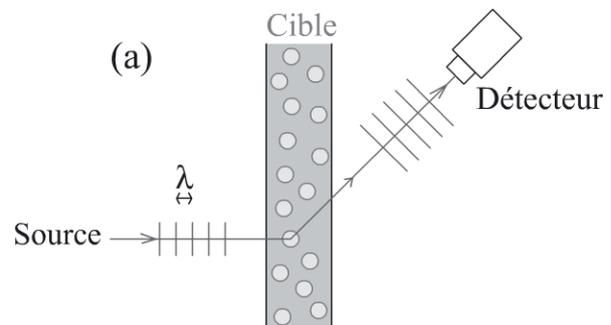
10

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 quantique¹ 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, figure 11.1).

Figure 10.1- Onde (lumière, électrons, neutrons, particules α ...) envoyée sur une cible.

Les ronds représentent les centres diffuseurs de la cible (les atomes par exemple).



Cette situation a déjà été rencontrée dans des domaines extrêmement variés et il est presque inutile de souligner son importance : par exemple dans l'introduction à plusieurs reprises (expérience de Geiger, Marsden & Rutherford, expériences de collisions dans les accélérateurs de particules, etc.). Notons que le concept de collision fournit des outils puissants pour étudier la thermodynamique des gaz faiblement en interaction (développement du viriel [32], etc.) 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 (les problèmes 10.1 et 10.2 illustrent ce dernier point) : c'est l'approche de Landauer-Büttiker (pour un texte introductif on pourra consulter [11]).

1. Notons également l'existence d'une « théorie classique des collisions », développée dans tous les bons livres de mécanique classique (par exemple [29] ou le premier chapitre de l'ouvrage [47]).

Le sujet serait suffisamment vaste pour occuper un ouvrage complet et ce chapitre ne vise qu'à introduire quelques idées. Pour en toucher du doigt la richesse, considérons une situation physique précise que nous avons évoquée dans le chapitre d'introduction : l'expérience de Geiger, Marsden et Rutherford de bombardement d'un film d'or par des particules α (figure 1.2). Cette expérience historique, qui démontra l'existence du noyau atomique, est bien analysée en considérant que chaque particule α (portant 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. L'intensité mesurée est une somme *incohérente* des amplitudes associées à une collision :

$$I_{\text{simple}} \propto \sum_{\text{diffuseur } i} |\mathcal{A}_{\text{une coll. sur } i}|^2. \quad (10.1)$$

En général l'amplitude dépend des directions incidente et diffusée et l'intensité présente une dépendance angulaire non triviale (ce qui sera discuté aux § 10.4 et 10.5).

Plusieurs complications intéressantes pourraient se produire :

(A) Si le paquet d'ondes 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 le régime de la *diffraction de Bragg* (figure 10.2.b). L'intensité est donnée en ajoutant de manière *cohérente* les amplitudes associées à une collision :

$$I_{\text{Bragg}} \propto \left| \sum_{\text{diffuseur } i} \mathcal{A}_{\text{une coll. sur } i} \right|^2. \quad (10.2)$$

On observe une figure de diffraction, analogue à celle obtenue en optique lors de la diffraction de lumière par un réseau. Soulignons que l'addition des amplitudes, éq. (10.2), plutôt que l'addition des probabilités, éq. (10.1), est la « bonne » règle quantique ; une question intéressante (et ambitieuse) serait de comprendre quand il est légitime de négliger les termes d'interférences.

(B) Si la cible est plus épaisse (figure 10.2.c), l'onde incidente pourrait interagir avec plusieurs centres diffuseurs avec une forte probabilité, avant de sortir de la cible : c'est un régime de *collisions multiples*. On peut d'abord considérer un régime incohérent : les amplitudes associées aux chemins de diffusion, notés $C = (i_1, i_2, \dots, i_N)$, sont ajoutées de manière incohérente

$$I_{\text{Mult.}}^{(\text{incoh.})} \propto \sum_{\text{chemin } C} |\mathcal{A}_C|^2. \quad (10.3)$$

Si la séquence de collisions est très longue, l'onde diffusée perd la mémoire de la direction incidente et est diffusée de manière isotrope de part et d'autre de la cible.

10.1. Ce que le chapitre discute... et ce dont il ne parle pas

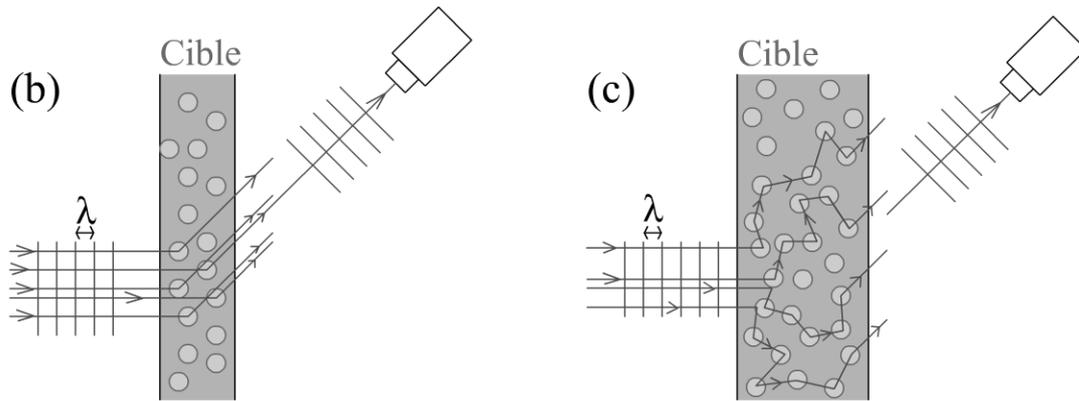


Figure 10.2 - Autres régimes de diffusion.

(b) : Régime de diffraction de Bragg : l'onde diffuse de manière cohérente sur plusieurs centres diffuseurs. (c) : Régime de diffusion multiple : l'onde diffuse sur plusieurs diffuseurs. Remarque : 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, ce qui n'est pas représenté.

Cela correspond au régime de diffusion de la lumière dans un nuage ou dans un verre de lait [22, 1]. Enfin il existe également un régime de diffusion multiple cohérent dans lequel les amplitudes sont ajoutées de façon cohérente :

$$I_{\text{Mult.}}^{(\text{coh.})} \propto \left| \sum_{\text{chemin } C} \mathcal{A}_C \right|^2 = I_{\text{Mult.}}^{(\text{incoh.})} + \sum_{C \neq C'} \mathcal{A}_C \mathcal{A}_{C'}^* . \quad (10.4)$$

Ces effets d'interférences (i.e. le terme croisé), plus difficiles à observer, peuvent donner lieu à des phénomènes très intéressants de localisation de l'onde par un milieu désordonné : localisation d'Anderson ou sa version légère, la localisation faible [1]. (C) La formule de Rutherford décrit la collision de deux particules dont l'énergie cinétique (totale) ne change pas au cours de la collision. On parle de diffusion *élastique*. Si les particules entrant en collision possèdent des degrés de liberté internes (un spin, un degré d'excitation, etc.), l'énergie cinétique de la particule incidente peut être transférée vers ces autres degrés de liberté : nous dirons que la diffusion est *inélastique*.

Cette petite liste vise simplement à délimiter le champ de la discussion qui va suivre. Nous nous intéressons dans ce chapitre à une situation où toutes les complications (A-C) sont absentes et considérons le régime de collision *simple 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 fictive envoyée sur une cible décrite par un potentiel $V(r)$, décroissant vite à l'infini pour permettre de définir un problème de diffusion. Nous commencerons par analyser la situation unidimensionnelle (déjà abordée brièvement dans les chapitres antérieurs) qui permet déjà de présenter simplement un certain nombre de concepts : matrice S , déphasages, résonance,...

10.2 COLLISIONS EN UNE DIMENSION

Bien que notre approche de la situation unidimensionnelle soit davantage motivée par des buts didactiques, notons qu'elle peut se révéler utile pour décrire des situations physiques concrètes : les 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. Des exemples physiques précis sont discutés dans les problèmes 10.1 page 206 et 10.2 page 208.

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 : une particule est 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. $V(x < 0) = +\infty$ (cf. par exemple la figure 10.3). Nous pouvons écrire l'état stationnaire de diffusion d'énergie E dans la région de potentiel nul comme :

$$\psi(x; E) \underset{x \rightarrow \infty}{\simeq} \underbrace{e^{-ikx}}_{\text{incident}} + \underbrace{r(E)e^{+ikx}}_{\text{réfléchi}} \quad \text{où } r(E) = e^{i2\eta(E)}. \quad (10.5)$$

La présence du mur réfléchissant à l'origine impose que la probabilité de réflexion soit $|r|^2 = 1$. Dans cette situation simple, l'onde réfléchie ne peut être affectée que par une phase, appelée déphasage $\eta(E)$. Bien que caractérisant le comportement *asymptotique* de la fonction d'onde, pour $x \rightarrow \infty$, cette phase encode de nombreuses informations physiques intéressantes sur la région de diffusion (i.e. sur le potentiel), comme nous le discutons maintenant.

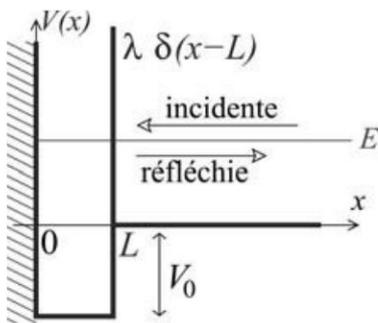


Figure 10.3 - Diffusion par un potentiel avec un puits de largeur finie et une barrière.

Considérons un exemple précis de potentiel présentant un puits de profondeur $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_e}$ et de largeur L , et une barrière modélisée par un potentiel δ en $x = L$

(figure 10.3) :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{d^2}{dx^2} - k_0^2 \theta_H(L-x) + \lambda \delta(x-L) \right) \psi(x) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \psi(x) \quad \text{pour } x > 0. \quad (10.6)$$

L'étude de cette situation, qui généralise le cas étudié dans la section 2.1.4 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. Posons $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} < 0$. 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 raccordement² de part et d'autre du potentiel $\frac{\hbar^2 \lambda}{2m_e} \delta(x-L)$:

$$\left[\frac{d}{dx} \ln |\psi(x)| \right]_{L^-}^{L^+} = \lambda \quad \Rightarrow \quad K \cotg KL = -(k + \lambda) \quad (10.7)$$

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 $k_0 L = \pi(n + \frac{1}{2})$, $n \in \mathbb{N}$.

Exercice 10.1 (F) Vérifier cette dernière assertion.

Tournons nous maintenant vers notre principal objet d'étude, à savoir les propriétés de la diffusion, pour $E = +\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} > 0$. 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 retrouvons le résultat du problème libre en faisant $k_0 = 0$ et $\lambda = 0$ (ou de manière équivalente $k \rightarrow \infty$) le membre de droite est alors $-e^{2ikL}$, i.e. $\eta(E \rightarrow \infty) \bmod \pi = \frac{\pi}{2}$.

• *Relation entre coefficient de réflexion et 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

2. Pour trouver la condition de raccordement (10.7), on intègre (10.6) sur l'intervalle $[L - \varepsilon, L + \varepsilon]$: $-\left[\psi'(L + \varepsilon) - \psi'(L - \varepsilon)\right] - k_0^2 \int_{L-\varepsilon}^L dx \psi(x) + \lambda \psi(L) = k^2 \int_{L-\varepsilon}^{L+\varepsilon} dx \psi(x)$. Puis on prend la limite $\varepsilon \rightarrow 0^+$.

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 $E < 0$ à condition de procéder à un prolongement analytique, $k = \sqrt{E + i0^+} \rightarrow ik$; on obtient $\psi(x; E = -k^2) \propto \frac{1}{r(E=-k^2+i0^+)} e^{kx} + e^{-kx}$. La normalisabilité est assurée dans ce cas en écrivant $r(E + i0^+) = \infty$. Autrement dit : les états liés du problème sont les solutions de l'équation

$$r(E) = \infty \text{ pour } E \in \{E_n\}_{n=1, \dots, N_B} \tag{10.9}$$

ce qui est manifeste sur l'exemple étudié ici en notant que les pôles de l'équation (10.8) coïncident avec les solutions de l'équation de quantification (10.7), après substitution $k \rightarrow ik$.

Cette relation entre propriétés de la diffusion (i.e. du continuum d'états pour $E > 0$) et les états liés (i.e. le 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 :

$$N_B = \# \text{ d'états liés} = \frac{\eta(0) - \eta(\infty)}{\pi} \tag{10.10}$$

où il est entendu que la fonction $\eta(E)$ est une fonction continue de l'énergie. Nous illustrons cette observation sur la figure 10.4 dans le cas du potentiel de la figure 10.3. Le théorème est démontré plus bas (l'équation (10.8) ne donne le déphasage $\eta(E)$ que modulo π ; une autre formulation du théorème de Levinson est : $N_B = [\# \text{ de discontinuités de } \eta(E) \text{ modulo } \pi]$).

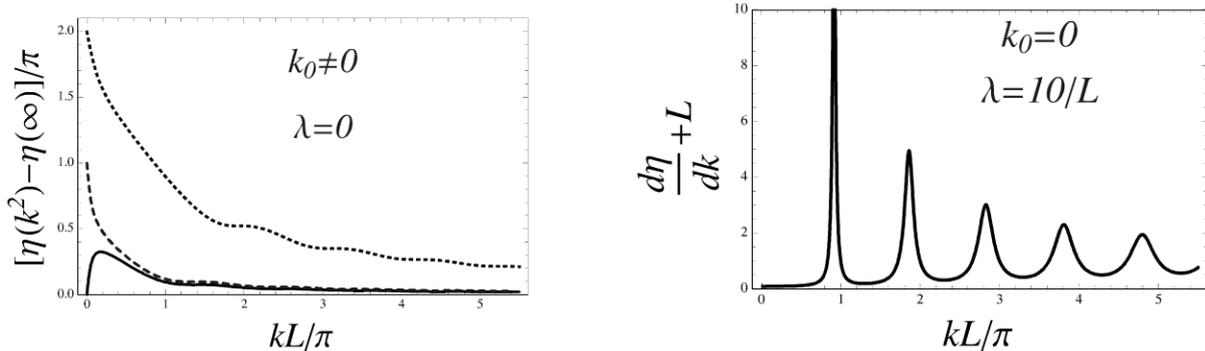


Figure 10.4 - Théorème de Levinson - Résonances.

À gauche : Illustration du théorème de Levinson donnant le nombre d'états liés dans le puits : $N_B = \frac{1}{\pi} [\eta(0) - \eta(\infty)]$. Déphasage en fonction de k pour différentes profondeurs de puits de largeur $L = 1$ en l'absence de barrière (pour $\lambda = 0$, les états liés apparaissent dans le puits pour $k_0 = \pi(n + \frac{1}{2})$) : $k_0 = \frac{\pi}{2} - 0.1$ (ligne continue), $\frac{\pi}{2} + 0.1$ (tirets) et $3\frac{\pi}{2} + 0.1$ (pointillés). À droite : $\frac{d\eta}{dk} + L$ 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 $\lambda \neq 0$.

$$r(E) = e^{2i\eta(E)} = -\frac{e^{+ikL} + \frac{\lambda}{k} \sin kL}{e^{-ikL} + \frac{\lambda}{k} \sin kL} e^{-2ikL}. \quad (10.11)$$

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, $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e}$ 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 est fini mais grand, le problème de diffusion garde la trace des états liés obtenus à la limite $\lambda \rightarrow \infty$.

Exercice 10.2 (D) On analyse la limite $\lambda \rightarrow \infty$ (en pratique $\lambda \gg k$)

a) Montrer que le coefficient de réflexion admet un développement de la forme

$$e^{2i\eta(E)+2ikL} \underset{k \sim k_n}{\simeq} -\frac{k - \tilde{k}_n - i\gamma_n}{k - \tilde{k}_n + i\gamma_n} \text{ au voisinage de la résonance } (k \sim k_n).$$

b) Une analyse en énergie conduit au comportement générique, dit de *Breit-Wigner*

$$e^{2i\eta(E)+2ikL} \underset{E \sim E_n}{\simeq} -\frac{E - \tilde{E}_n - i\hbar\Gamma_n/2}{E - \tilde{E}_n + i\hbar\Gamma_n/2} \quad (10.12)$$

Donner l'expression de \tilde{E}_n et $\hbar\Gamma_n$. Analyser le mouvement de $r(E)$ dans le plan complexe lorsque E varie.

Les résonances (pics de largeurs $\delta E \sim \hbar\Gamma_n$ de la figure 10.4) signalent des états quasi-liés, de grande durée de vie $1/\Gamma_n$. Ceci est illustré sur la figure 10.5 : lorsque l'énergie ne coïncide pas avec l'énergie d'un état quasi-lié, la fonction d'onde est quasiment nulle dans la « région de diffusion », l'intervalle $[0, L]$, (à gauche) alors qu'elle est très importante si $E = E_n$ (à droite).

Nous montrerons précisément dans le problème 10.2 que $\tau(E) \stackrel{\text{def}}{=} 2\hbar \frac{d\eta}{dE} = \frac{m_e}{\hbar k} \frac{d2\eta}{dk}$ s'interprète comme le *temps de retard de l'onde à la réflexion* dû à la présence du potentiel d'interaction. Une résonance se signale par un pic lorentzien de la fonction $\tau(E)$, centré sur E_n et de largeur $\hbar\Gamma_n$, et signale qu'une particule d'énergie $E \sim E_n$ passe un temps $\tau(E_n) \sim 1/\Gamma_n$ très long dans la région d'interaction, ici $[0, L]$ (partie droite de la figure 10.4). C'est une « nouvelle version » de l'inégalité de Heisenberg

temporelle reliant une largeur en énergie $\hbar\Gamma_n$ (la largeur de la résonance) à un temps (un temps de retard ou de « piègeage »).

Dans le contexte d'une collision de deux particules (dans un accélérateur de particules par exemple), une résonance, i.e. un état quasi-lié des deux particules, est interprétée comme une nouvelle particule instable, de durée de vie finie.

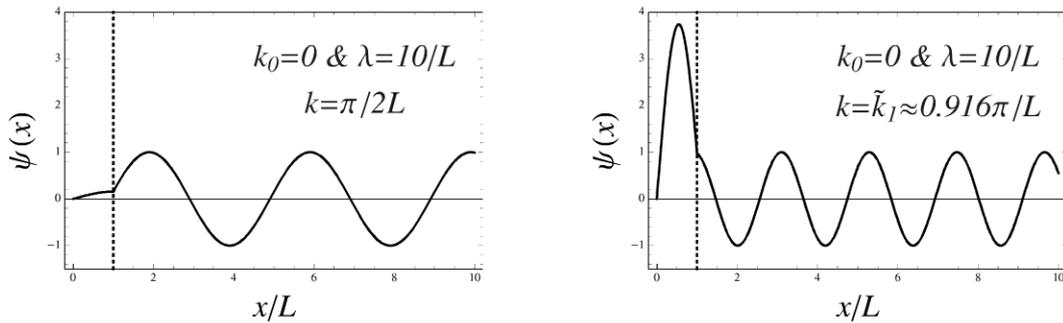


Figure 10.5 – État stationnaire de diffusion hors et à résonance.

À gauche : L'énergie E est loin d'une résonance, $k = \pi/2L$. À droite : L'énergie coïncide avec la première résonance, $k = \tilde{k}_1$. La probabilité pour que la particule soit sur $[0, L]$ est importante, ce qui suggère qu'elle y passe un temps long.

10.2.2 Diffusion unidimensionnelle – Matrice S

Nous considérons dans ce paragraphe la situation légèrement plus riche de la diffusion d'une particule par un potentiel $V(x)$ défini sur \mathbb{R} et supposé décroître « rapidement » à l'infini $V(x \rightarrow \pm\infty) = 0$. Nous introduisons le concept de matrice S et clarifions comment généraliser la notion de déphasage introduite au paragraphe précédent.

- États gauches/droits

Pour toute énergie positive $E = +\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} > 0$, 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 (représentées sur le haut de la figure 10.7) :

$$\psi_G^+(x; E) \simeq \begin{cases} e^{+ikx} + r(E) e^{-ikx} & \text{pour } x \rightarrow -\infty \\ t(E) e^{+ikx} & \text{pour } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (10.13)$$

$$\psi_D^+(x; E) \simeq \begin{cases} t'(E) e^{-ikx} & \text{pour } x \rightarrow -\infty \\ e^{-ikx} + r'(E) e^{+ikx} & \text{pour } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (10.14)$$

(le sens de l'exposant + sera expliqué plus bas). 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' (figure 10.7).

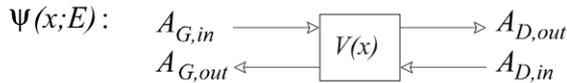


Figure 10.6 – État stationnaire de diffusion général.

Nous regroupons ces quatre coefficients complexes dans la matrice 2×2 , appelée *matrice de diffusion* (matrice S) :

$$S \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix}. \tag{10.15}$$

Cette notion a été introduite dans l'annexe 5.A page 97. Son intérêt peut se comprendre en considérant la solution générale de l'équation de Schrödinger, que nous pouvons écrire comme une combinaison linéaire des deux états :

$$\psi(x; E) = A_{G,in} \psi_G^+(x; E) + A_{D,in} \psi_D^+(x; E). \tag{10.16}$$

Cet état décrit 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 10.6) :

$$\begin{pmatrix} A_{G,out} \\ A_{D,out} \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A_{G,in} \\ A_{D,in} \end{pmatrix}. \tag{10.17}$$

Exercice 10.3 (F) Écrire explicitement la solution (10.16) dans les deux régions asymptotiques. Comparer avec l'équation (10.17).

Exercice 10.4 (F) Montrer que la conservation de la probabilité (i.e. $J_{G,D}(x \rightarrow -\infty) = J_{G,D}(x \rightarrow +\infty)$ où $J_{G,D}(x) = \frac{\hbar}{m_e} \text{Im} [\psi_{G,D}^* \frac{d\psi_{G,D}}{dx}]$) est assurée si la matrice est unitaire $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$ (notons que la réciproque est moins facile à prouver : l'orthonormalisation de la base d'états $\{\psi_G, \psi_D\}$ implique l'unitarité de S).

• États sortants/entrants et matrice S

Les deux états étudiés précédemment forment une base des états d'énergie E : $\{|\psi_{G,E}^+\rangle, |\psi_{D,E}^+\rangle\}$. Ces états, appelés « états sortants », décrivent la situation physique d'une onde incidente d'un côté ou de l'autre et diffusée des deux côtés du diffuseur (figure 10.7). Une autre base d'états intéressante est constituée des états de diffusion décrivant la situation symétrique où l'onde est sortante uniquement d'un des côtés

Copyright © 2015 Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

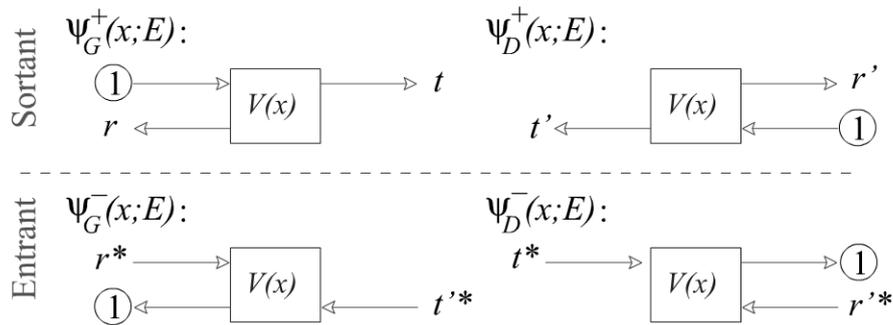


Figure 10.7 - Deux bases d'états stationnaires de diffusion.

En haut les états « sortants » (+) et en bas les états « entrants » (-).

du diffuseur (figure 10.7) : ces états sont appelés les « états entrants » et seront notés $\{|\psi_{G,E}^-\rangle, |\psi_{D,E}^-\rangle\}$.

Nous établissons maintenant la relation entre les deux bases d'états. En comparant les comportements asymptotiques pour $x \rightarrow +\infty$ nous voyons que l'onde sortante vers la gauche est éliminée en considérant la combinaison linéaire : $\psi_G^-(x; E) \propto -r' \psi_G^+(x; E) + t \psi_D^+(x; E)$. Le préfacteur est fixé par inspection du comportement pour $x \rightarrow -\infty$ en imposant que le coefficient de l'onde sortante vers la gauche soit 1. Il vient

$$\psi_G^-(x; E) = \frac{r' \psi_G^+(x; E) - t \psi_D^+(x; E)}{rr' - tt'} = r^* \psi_G^+(x; E) + t'^* \psi_D^+(x; E) \quad (10.18)$$

$$\simeq \begin{cases} r^* e^{+ikx} + e^{-ikx} & \text{pour } x \rightarrow -\infty \\ t'^* e^{-ikx} & \text{pour } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (10.19)$$

où nous avons utilisé les relations entre coefficients issues de la condition d'unitarité $S^{-1} = S^\dagger$. Une analyse similaire nous fournit $\psi_D^-(x; E) = t^* \psi_G^+(x; E) + r'^* \psi_D^+(x; E)$.

La matrice S nous permet donc de relier les deux bases d'états :

$$\begin{pmatrix} \psi_G^+(x; E) \\ \psi_D^+(x; E) \end{pmatrix} = S^T \begin{pmatrix} \psi_G^-(x; E) \\ \psi_D^-(x; E) \end{pmatrix}. \quad (10.20)$$

La matrice S ne relie pas seulement les amplitudes associées aux comportements asymptotiques de la fonction d'onde, eq. (10.17), mais les deux bases d'états, $\forall x$. En faisant un choix de normalisation approprié³ assurant $\langle \psi_{\alpha,E}^\pm | \psi_{\beta,E'}^\pm \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta(E - E')$, nous obtenons

$$\boxed{\langle \psi_{\alpha,E}^- | \psi_{\beta,E'}^+ \rangle = S_{\beta\alpha} \delta(E - E')} \quad \text{avec } \alpha, \beta \in \{G, D\}. \quad (10.21)$$

3. On doit multiplier les expressions de la section, eqs. (10.13,10.14,...), par $1/\sqrt{hv(E)}$ où $v(E)$ est la vitesse $E = \frac{1}{2}mv(E)^2$ (cf. problème 10.1).

• Ondes partielles et déphasage

Nous montrons maintenant comment nous pouvons retrouver la notion de déphasage dans cette situation. Le déphasage η est une phase relative entre une onde incidente $e^{-ik|x|}$ et une onde réfléchie $e^{+ik|x|+2i\eta}$. Puisque l'équation de Schrödinger unidimensionnelle admet deux solutions dégénérées à toute énergie, afin de définir des déphasages, il est naturel d'introduire la base d'états stationnaires d'énergie E :

$$\Psi_\sigma(x) \underset{|x| \rightarrow \infty}{\simeq} [a_\sigma \theta_H(x) + b_\sigma \theta_H(-x)] \cos(k|x| + \eta_\sigma(E)) \quad (10.22)$$

où $\sigma = \pm$ est un indice discret repérant les deux états et $\eta_\sigma(E)$ sont les deux déphasages. 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 :

$$\boxed{\det(S - e^{2i\eta_\sigma} \mathbf{1}) = 0} \quad (10.23)$$

Nous retrouverons cette idée générale (dans la situation semi-infinie analysée dans le paragraphe précédent, le coefficient de réflexion a joué le rôle de matrice de diffusion $S = r = e^{2i\eta}$).

Remarque : potentiel pair

C'est seulement lorsque le potentiel est symétrique $V(x) = V(-x)$ que les deux états stationnaires (10.22) 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.

• Règle de somme de Krein-Friedel

Nous discutons une relation entre matrice S et spectre du problème. Pour cela nous supposons un moment que le système est dans un volume fini, sur un intervalle $[-R; +R]$ sur les bords duquel nous imposons des conditions de Dirichlet $\psi(\pm R) = 0$. L'équation de quantification 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 $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e}$. La distance entre niveaux $\delta E_n = E_{n+1} - E_n \simeq \frac{dE_n}{dk_n} \delta k_n$, avec $\delta k_n = k_{n+1} - k_n$, s'interprète comme l'inverse de la densité d'états $\rho(E_n) \simeq 1/\delta E_n$ (cette notion est définie dans l'annexe 10.A). Dans la limite $R \rightarrow \infty$ les niveaux se resserrent et nous pouvons développer l'équation de quantification $\frac{1}{\delta k_n} \simeq \frac{R}{\pi} + \frac{1}{\pi} \frac{d\eta_\sigma(E_n)}{dk_n}$. Le premier terme est relié à la densité d'états en

l'absence du potentiel diffusant, dans le canal σ : $R/\pi = 1/\delta k_n^{(0)} = \rho_0(E_n) \frac{dE_n}{dk_n}$. Nous avons donc obtenu une relation entre déphasages et la variation de densité d'états induite par l'introduction du potentiel diffusant, $\delta\rho(E) \stackrel{\text{def}}{=} \rho(E) - \rho_0(E)$:

$$\delta\rho(E) = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma=\pm} \frac{d\eta_{\sigma}(E)}{dE} = \frac{1}{2i\pi} \frac{d}{dE} \ln \det S(E) \quad (10.24)$$

(où nous avons utilisé que $\text{tr} \ln = \ln \det$).

Remarque

dans la limite de volume infini, $\delta\rho(E)$ est la différence de deux quantités infinies. Nous avons donné un sens précis à « $\rho(E) - \rho_0(E)$ » en considérant le problème dans un volume fini, $2R$, puis en prenant la limite $R \rightarrow \infty$. Les densités d'états divergent chacune linéairement avec R , cependant la différence reste finie. Une autre manière de définir précisément $\delta\rho(E)$ consiste à introduire la densité d'états locale $\rho(x; E) = \sum_n |\varphi_n(x)|^2 \delta(E - E_n)$. La variation de densité d'états peut être calculée en volume infini : $\delta\rho(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\rho(x; E) - \rho_0(x; E)]$.

• *Démonstration du théorème de Levinson*

(10.24) fournit une expression de $\delta\rho(E)$ dans la partie positive du spectre (continuum) où le problème de diffusion est défini. 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. faire apparaître des états liés), nous pouvons écrire

$$N_B + \int_0^{\infty} dE \delta\rho(E) = 0, \quad (10.25)$$

où N_B est le nombre d'états liés. Nous utilisons maintenant la relation (10.24) 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.

$$N_B = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} [\eta_{\sigma}(0) - \eta_{\sigma}(\infty)] \quad (10.26)$$

qui apparaît donc comme une règle de somme sur la règle de somme de Friedel (10.24).

10.2.3 Conclusion provisoire

Nous pouvons déjà dresser une petite liste des enseignements de l'étude du cas unidimensionnel. Tout d'abord, soulignons que la théorie de la diffusion repose sur l'étude du comportement *asymptotique* des états quantiques, dont on extrait des informations caractérisant le potentiel diffuseur. Nous avons introduit les notions de déphasage et de matrice S , entre lesquelles nous avons précisé la relation : *les déphasages sont*

les phases des valeurs propres $e^{2i\eta_\sigma(E)}$ de la matrice $S(E)$. Sur l'exemple très simple de la figure 10.3, nous avons introduit le concept de « résonance » : l'amplitude de diffusion, i.e. la matrice S , signale l'existence d'états quasi-liés (correspondant à des sauts de π du déphasage ou des pics lorentziens de $\tau(E) \stackrel{\text{def}}{=} 2\hbar \frac{d\eta}{dE}$). Enfin nous avons montré que l'étude de l'amplitude de diffusion, i.e. de $\psi(x \rightarrow \infty; E)$ pour $E > 0$, permet de remonter au spectre des états liés, i.e. aux fonctions d'onde au niveau du puits de potentiel pour $E < 0$.

Ces progrès ont été possibles en analysant les états stationnaires de diffusion, i.e. les solutions de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle. Nous discutons maintenant quelques résultats généraux permettant de construire les états stationnaires.

10.3 FORMULATION GÉNÉRALE – ÉQUATION DE LIPPMANN-SCHWINGER

Cette section fait appel à la notion de fonction de Green introduite dans l'annexe 10.A. Une étude des exercices 10.6 et 10.8 est conseillée à ce stade.

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 toujours inversible. 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 $(E - H_0)$ est bien définie en décalant les pôles sous l'axe réel des énergies (respectivement au-dessus), ce qui fait apparaître la fonction de Green retardée $G^+(E) = (E - H_0 + i0^+)^{-1}$ (respectivement avancée $G^-(E) = (E - H_0 - i0^+)^{-1}$) (cf. annexe 10.A). Le deuxième point est que nous pouvons ajouter à $|\psi_E\rangle$ une 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 (-) (introduits dans le cas 1D dans la section 10.2.2) :

$$\boxed{|\psi_E^\pm\rangle = |\psi_E^{(0)}\rangle + G_0^\pm(E)V|\psi_E^\pm\rangle} \quad (10.27)$$

La nature sortante ou entrante se déduit des comportements asymptotiques des fonctions de Green retardée et avancée (ce point est discuté dans l'annexe 10.A ; on pourra également étudier l'exercice 10.7). Écrite en représentation d'espace, cette équation

est une équation intégrale pour les états stationnaires :

$$\psi_E^\pm(\vec{r}) = \psi_E^{(0)}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') \psi_E^\pm(\vec{r}'). \quad (10.28)$$

La situation physique représentée sur la figure 10.8 correspond à l'état sortant $\psi_E^+(\vec{r})$.

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 l'équation

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E) V G(E), \quad (10.29)$$

appelée 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, $|\psi_E^\pm\rangle = |\psi_E^{(0)}\rangle + G_0^\pm V |\psi_E^{(0)}\rangle + G_0^\pm V G_0^\pm V |\psi_E^\pm\rangle = (1 + G_0^\pm V + G_0^\pm V G_0^\pm V + \dots) |\psi_E^{(0)}\rangle$, nous aboutissons à l'équation

$$\boxed{|\psi_E^\pm\rangle = (\mathbf{1} + G^\pm(E) V) |\psi_E^{(0)}\rangle} \quad (10.30)$$

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, (10.28)) dans le calcul de la fonction de Green exacte du problème avec potentiel. L'exercice 10.8 analyse un cas simple pour lequel cette équation peut être résolue exactement.

- *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 (10.27) ou (10.28) :

$$|\psi_E^\pm\rangle \stackrel{\text{(Born 1)}}{\simeq} (\mathbf{1} + G_0^\pm(E) V) |\psi_E^{(0)}\rangle. \quad (10.31)$$

On parle d'approximation de Born d'ordre 1.

- *Matrice T*

On introduit parfois la matrice T définie par $G(E) V = G_0(E) T(E)$, i.e. $T(E) \stackrel{\text{def}}{=} V + V G(E) V$. 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 remplace, dans l'état stationnaire exact, le potentiel V dans l'approximation de Born.

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. La remarque que nous avons faite dans le cas 1D s'applique encore : l'étude de la situation bidimensionnelle est loin d'être académique puisqu'il est possible de réaliser des gaz d'électrons piégés à l'interface de deux semi-conducteurs. À suffisamment basse température (qq K) la physique de ces électrons est effectivement bidimensionnelle (on pourra voir la discussion du paragraphe 16.2.2.a).

10.4.1 Deux bases d'états libres

La théorie des collisions a pour objet de comprendre comment les états asymptotiquement libres sont couplés par un potentiel diffuseur. Il convient donc de discuter précisément des bases libres adaptées.

Une base naturelle introduite dans les chapitres précédents est celle des ondes planes $\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Il est aussi utile de discuter une base d'états libres classés par leur moment orbital (i.e. leurs propriétés de symétrie sous les rotations) : les $\phi_{k,m}(\vec{r})$, fonctions propres de l'énergie $-\Delta\phi_{k,m}(\vec{r}) = k^2\phi_{k,m}(\vec{r})$, et du moment orbital $-i\partial_\theta\phi_{k,m}(\vec{r}) = m\phi_{k,m}(\vec{r})$, où l'opérateur de moment orbital est $\ell_z = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x) = -i\hbar\partial_\theta$.

Le Laplacien bidimensionnel s'exprimant comme $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$, les $\phi_{k,m}(\vec{r})$ sont donc des fonctions cylindriques (fonctions de Bessel, cf. annexe A) :

$$\phi_{k,m}(\vec{r}) = u_{k,m}^{(0)}(r) e^{im\theta} = \sqrt{\frac{k}{2\pi}} J_m(kr) e^{im\theta} \text{ avec } k \in \mathbb{R}^+ \text{ et } m \in \mathbb{Z}. \quad (10.32)$$

En utilisant les formules de l'annexe A nous obtenons le comportement asymptotique de la partie radiale

$$u_{k,m}^{(0)}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{\pi\sqrt{r}} \cos\left(kr - \frac{\pi}{2}|m| - \frac{\pi}{4}\right) \propto \frac{1}{\sqrt{r}} e^{-ikr} + \frac{1}{\sqrt{r}} e^{i(kr - \pi|m| - \frac{\pi}{2})} \quad (10.33)$$

que nous interprétons comme la superposition d'une onde convergente et d'une onde divergente.

Discutons la relation entre les deux bases d'états libres, $\{\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r})\}$ et $\{\phi_{k,m}(\vec{r})\}$. Pour cela nous introduisons une relation qui sera utile pour la suite. Écrivons l'onde plane pour le vecteur $\vec{k} = k\vec{u}_x$ comme $e^{ikr\cos\theta} = \sum_m a_m e^{im\theta}$. 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.30),

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{m \in \mathbb{Z}} i^m J_m(kr) e^{im\theta}. \quad (10.34)$$

Une rotation nous permet de décomposer les ondes planes pour un \vec{k} ayant une direction θ_k arbitraire sur les ondes « sphériques » (10.32) : il suffit de faire $\theta \rightarrow \theta - \theta_k$ dans (10.34).

10.4.2 Amplitude de diffusion et section efficace

Dans une expérience de collision, une particule d'impulsion $\hbar\vec{k}$, qu'on choisira dans la direction $\vec{k} = k\vec{u}_x$, est envoyée depuis l'infini sur une cible (figure 10.8) qui diffuse une onde sortante. Revenons un instant sur la situation unidimensionnelle : la fonction d'onde (10.13) est décomposée en une onde indidente $\psi_{\text{inc}}(x \rightarrow -\infty) \simeq e^{+ikx}$ 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, $+\frac{\hbar k}{m_e}$, dans les différentes directions de l'espace ($-|r|^2 \frac{\hbar k}{m_e}$ à gauche et $|r|^2 \frac{\hbar k}{m_e}$ à droite). Revenons maintenant à la situation bidimensionnelle et écrivons la fonction d'onde, asymptotiquement libre, décrivant la même situation :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \underbrace{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}_{\text{incidente}} + \underbrace{\frac{f(\theta)}{\sqrt{r}} e^{ikr}}_{\text{diffusée}}. \quad (10.35)$$

Le second terme décrit une onde divergente émise depuis le centre diffuseur (comme dans la situation 1D le diffuseur joue le rôle de source effective). Nous calculons maintenant le courant $\vec{J}_{\psi} = \frac{\hbar}{m_e} \text{Im} [\psi_{\vec{k}}^* \vec{\nabla} \psi_{\vec{k}}]$ associé à cet état (utilisons $\vec{\nabla} = \vec{u}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \vec{u}_{\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}$)

$$\vec{J}_{\psi}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \underbrace{\frac{\hbar\vec{k}}{m_e}}_{\vec{J}_{\text{inc}}} + \underbrace{\frac{\hbar\vec{k}'}{m_e} \frac{|f(\theta)|^2}{r}}_{\vec{J}_{\text{diff}}(\vec{r})} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{r}} \text{Re} \left[\frac{\hbar\vec{k}'}{m_e} f(\theta) e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}} + \frac{\hbar\vec{k}}{m_e} f(\theta)^* e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}} \right]}_{\vec{J}_{\text{interf}}(\vec{r})} \quad (10.36)$$

où nous avons posé $\vec{k}' \stackrel{\text{def}}{=} k\vec{u}_r$ pour désigner le vecteur d'onde des particules détectées (le point $\vec{r} = r\vec{u}_r$ où nous calculons le courant correspond à la position du détecteur). Pour aboutir à cette expression, nous avons négligé tous les termes décroissant plus vite que $1/r$ à l'infini (puisque nous mesurons un flux à l'infini

10.4. Diffusion dans la situation bidimensionnelle

$\lim_{r \rightarrow \infty} r \int d\theta \vec{u}_r \cdot \vec{J}_\psi$). Le courant se décompose donc en trois contributions : la contribution associée à l'onde incidente $\vec{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e}$, la contribution associée à l'onde diffusée $\vec{J}_{\text{diff}}(\vec{r}) \simeq \frac{\hbar k}{m_e} \frac{1}{r} |f(\theta)|^2 \vec{u}_r$ et enfin une contribution oscillante décrivant l'interférence entre les deux ondes, dont nous discuterons plus tard le rôle et dont nous montrerons qu'elle n'est significative que pour $\theta \sim 0$. 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 $r \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta \|\vec{J}_{\text{diff}}\|$ et du courant incident \vec{J}_{inc} (on a utilisé $\vec{u}_r \cdot \vec{J}_{\text{diff}} = \|\vec{J}_{\text{diff}}\|$). Cette quantité (qui a la dimension d'une longueur en 2D) est appelée la *section efficace totale*

$$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta \|\vec{J}_{\text{diff}}(\vec{r})\|}{\|\vec{J}_{\text{inc}}\|} = \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta |f(\theta)|^2. \quad (10.37)$$

Une autre quantité intéressante qui encode 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 est définie comme le rapport du courant de particules détectées dans un détecteur d'ouverture angulaire $d\theta$ placé à distance r de la cible (figure 10.8), $r d\theta \|\vec{J}_{\text{diff}}(\vec{r})\|$, et de la densité de courant incident \vec{J}_{inc} (en sous-entendant $\lim_{r \rightarrow \infty}$)

$$\frac{d\sigma}{d\theta} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{courant mesuré dans la direction } \theta}{\text{densité de courant incident}} = \frac{r d\theta \|\vec{J}_{\text{diff}}(\vec{r})\|}{\|\vec{J}_{\text{inc}}\|} \Rightarrow \boxed{\frac{d\sigma}{d\theta} = |f(\theta)|^2} \quad (10.38)$$

a) Conservation du courant et théorème optique

À ce stade de la discussion la question de la conservation du courant n'est pas claire. Le courant est uniquement injecté dans l'onde incidente, $\vec{J}_{\text{inc}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e}$. Puisqu'une partie de l'onde a été diffusée dans les différentes directions $r \int d\theta \vec{u}_r \cdot \vec{J}_{\text{diff}}(\vec{r})$, cette contribution doit être nécessairement compensée par le dernier terme d'interférence afin de satisfaire la conservation du nombre de particules. Ainsi le flux total à travers un cercle de rayon r doit être nul :

$$r \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta \vec{u}_r \cdot \vec{J}_{\text{diff}}(\vec{r}) + r \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta \vec{u}_r \cdot \vec{J}_{\text{interf}}(\vec{r}) = 0. \quad (10.39)$$

Par définition le premier terme est donné par la section efficace totale $r \int d\theta \vec{u}_r \cdot \vec{J}_{\text{diff}} = \frac{\hbar k}{m_e} \sigma$. Étudions plus en détail le second terme, partant de (10.36). La présence des termes oscillants $e^{\pm i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} = e^{\pm i(1 - \cos \theta)kr}$ montre que l'intégrale angulaire est dominée par les petits angles $\theta \lesssim 1/\sqrt{kr}$. C'est le premier point important : *le terme*

d'interférence n'apporte une contribution significative au flux de particules que dans le cas de la diffusion vers l'avant. On obtient (en utilisant l'approximation de la phase stationnaire, expliquée plus bas)

$$r \int d\theta \vec{u}_r \cdot \vec{J}_{\text{interf}} \simeq 2 \sqrt{r} \frac{\hbar k}{m_e} \operatorname{Re} \left[f(0) \int d\theta e^{i(1-\cos\theta)kr} \right] \underset{kr \rightarrow \infty}{\simeq} 2 \frac{\hbar k}{m_e} \operatorname{Re} \left[\sqrt{\frac{2i\pi}{k}} f(0) \right] \quad (10.40)$$

On vérifie que la contribution de la rétrodiffusion, $\theta \sim \pi$, qui est aussi un point stationnaire de l'argument des exponentielles du terme d'interférence de (10.36), s'annule. En imposant la condition de conservation du courant, éq. (10.39), nous obtenons finalement le *théorème optique*

$$\sigma = - \operatorname{Re} \left[\sqrt{\frac{8i\pi}{k}} f(\theta = 0) \right] \quad (10.41)$$

qui exprime que le terme d'interférence, \vec{J}_{interf} , apporte une contribution à la diffusion vers l'avant exactement opposée au courant total diffusé.

Approximation de la phase stationnaire. Considérons l'intégrale $I(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \int_a^b d\theta e^{i\lambda f(\theta)}$ où la fonction $f(\theta)$ possède un unique extremum dans l'intervalle, en $\theta_0 \in]a, b[$. Dans la limite $\lambda \rightarrow \infty$, l'intégrale est dominée par le voisinage de θ_0 . On déduit (intégrale gaussienne) $I(\lambda \rightarrow \infty) \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{-i\lambda f''(\theta_0)}} e^{i\lambda f(\theta_0)}$.

b) Approximation de Born

Appliquons l'approximation (10.31) 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 (10.31) et obtenons l'état (sortant) :

$$\psi_{\vec{k}}^+(\vec{r}) \stackrel{(\text{Born } 1)}{\simeq} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \int d\vec{r}' G_0^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \quad (10.42)$$

Nous avons besoin de la fonction de Green retardée libre calculée dans l'annexe, éq. (10.67). Dans l'équation (10.42), si $V(\vec{r})$ a une portée r_0 , l'intégrale sur \vec{r}' est dominée par $\|\vec{r}'\| \lesssim r_0$. D'autre part, le point \vec{r} se trouve dans la région asymptotique, au niveau du détecteur : $\|\vec{r}\| \gg \|\vec{r}'\| \sim r_0$. Nous pouvons donc utiliser le développement limité $\|\vec{r} - \vec{r}'\| = r - \vec{u}_r \cdot \vec{r}' + O(r'^2/r)$ où $\vec{u}_r \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r}/r$. En insérant cette expression dans (10.42) nous obtenons

$$\int d\vec{r}' G_0^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{m_e}{\hbar^2 i \sqrt{2i\pi k r}} e^{ikr} \int d\vec{r}' V(\vec{r}') e^{i(\vec{k} - k\vec{u}_r)\cdot\vec{r}'} \quad (10.43)$$

10.4. Diffusion dans la situation bidimensionnelle

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 $f(\vec{k}', \vec{k}) \equiv f(\theta)$

$$f(\vec{k}', \vec{k}) \stackrel{\text{(Born 1)}}{\simeq} \frac{m_e}{\hbar^2 i \sqrt{2i\pi k}} \tilde{V}(\vec{k}' - \vec{k}) \quad (10.44)$$

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). $f(\vec{k}', \vec{k})$ est proportionnelle à l'amplitude de probabilité pour que l'onde incidente d'impulsion $\hbar\vec{k}$ soit diffusée dans un état d'impulsion $\hbar\vec{k}'$.

• Validité de l'approximation

L'équation (10.42) est le début d'un développement perturbatif de la fonction d'onde en puissances du potentiel, que nous écrivons $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi^{(0)}(\vec{r}) + \psi^{(1)}(\vec{r}) + O(V^2)$. La validité de l'approximation suppose donc que $|\psi^{(1)}(\vec{r})| \ll |\psi^{(0)}(\vec{r})|$. L'examen du terme d'ordre 1 décrivant la diffusion laisse penser que celui-ci est maximum à l'origine, puisque la fonction de Green décroît à grande distance. Nous prendrons donc comme critère de validité de l'approximation de Born d'ordre 1 : $|\psi^{(1)}(0)| \ll 1$. Supposons que le potentiel ait une portée r_0 et une amplitude V_0 . L'estimation du terme $\psi^{(1)}(0) = \int d\vec{r}' G_0^+(0, \vec{r}') V(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'}$ requiert de considérer deux cas limites.

Si $kr_0 \ll 1$ (particule faiblement énergétique) l'intégrale fait intervenir essentiellement le comportement de la fonction de Green à l'origine, donné par (10.67) et l'éq. (A.35) de l'annexe A. Le critère adopté prend la forme $V_0 \ll \frac{\hbar^2}{m_e r_0^2} \frac{1}{|\ln(kr_0)|}$. À V_0 et r_0 fixés, cette inégalité sera donc nécessairement violée en allant vers les basses énergies.

Si $kr_0 \gg 1$ (particule très énergétique), l'analyse de l'intégrale, qui fait alors intervenir le comportement de la fonction de Green pour $kr' \gg 1$, est plus délicate et conduit à $V_0 \ll \frac{\hbar^2 k}{m_e r_0}$. Cette condition peut toujours être satisfaite à condition de considérer des énergies suffisamment élevées.

10.4.3 Diffusion par un potentiel radial – ondes partielles et déphasages

a) Relation entre les déphasages et la section efficace

L'analyse de la situation 1D a montré que les déphasages sont associés aux *ondes partielles*, i.e. aux états propres de la matrice S . Dans la situation invariante par rotation que nous considérons dans ce paragraphe, 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

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{m^2}{r^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} V(r) \right) u_{k,m}(r) = k^2 u_{k,m}(r) \quad (10.45)$$

(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

$$u_{k,m}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{r}} \cos \left(kr - \frac{\pi}{2} |m| + \eta_m(E) - \frac{\pi}{4} \right) \quad (10.46)$$

où le déphasage $\eta_m(E)$ de l'onde partielle est mesuré relativement au comportement de la solution libre (10.33) (i.e. $\eta_m = 0$ si $V(r) = 0$) : la présence du potentiel induit un déphasage supplémentaire $2\eta_m$ entre l'onde partielle convergente $\frac{1}{\sqrt{r}} e^{-ikr}$ et l'onde divergente $\frac{1}{\sqrt{r}} e^{+ikr+2i\eta_m}$.

Nous pouvons identifier le comportement asymptotique de l'état stationnaire de diffusion avec sa décomposition sur les ondes partielles

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m c_m \Psi_{k,m}(\vec{r}) = \sum_m c_m u_{k,m}(r) e^{im\theta} \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} e^{ikr \cos \theta} + \frac{f(\theta)}{\sqrt{r}} e^{ikr}. \quad (10.47)$$

Les coefficient 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 (10.34), nous obtenons $c_m = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} i^m e^{i\eta_m}$. Nous déduisons l'expression de l'amplitude de diffusion et de la section efficace totale en terme des déphasages :

$$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2i\pi k}} \sum_{m \in \mathbb{Z}} (e^{2i\eta_m(E)} - 1) e^{im\theta} \quad (10.48)$$

et, en intégrant dans toutes les directions $\sigma = \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta |f(\theta)|^2$,

$$\sigma = \frac{4}{k} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \sin^2 \eta_m(E) \quad (10.49)$$

On peut vérifier que (10.48) et (10.49) vérifient le théorème optique (10.41).

b) Intérêt de l'analyse en termes des déphasages

L'intérêt de l'analyse en déphasages 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 le comprendre, 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 à la présence du potentiel concentré autour de l'origine. 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 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, seuls les déphasages $\eta_m(E)$ tels que $|m| \lesssim M_{\max} \sim (kr_0)^2$ contribuent significativement à l'amplitude de diffusion.

Dans la limite de basse énergie $E \rightarrow 0$, plus précisément $kr_0 \ll 1$, la diffusion ne sonde que les propriétés de grande échelle du potentiel et elle 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, $f(\theta) \underset{k \rightarrow 0}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{2i\pi k}} (e^{2i\eta_0(E)} - 1)$. 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 (la diffusion par le potentiel devient très importante) :

$$f(\theta) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\sqrt{k} \ln(kr_0)} \rightarrow \infty \tag{10.50}$$

Ce comportement sera également obtenu dans le problème 10.3 et l'exercice 10.11 sur l'analyse de la diffusion par des potentiels localisés. Ce résultat est à rapprocher de la discussion sur la validité du développement de Born, qui nous a montré que, quelle que soit l'amplitude du potentiel, la diffusion devient forte (non perturbative) en allant vers les basses énergies.

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, éq. (10.58). Cette remarque illustre que l'effet de la diffusion sur un potentiel est renforcé aux basses dimensions.

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 pour $V_0 \rightarrow 0$ et/ou $k \rightarrow \infty$.

c) 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 :

$$\delta\rho(E) = \frac{1}{\pi} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{d\eta_m(E)}{dE} = \frac{1}{2i\pi} \frac{d}{dE} \ln \det S(E). \tag{10.51}$$

La matrice S a maintenant une dimension infinie puisque le problème est caractérisé par une infinité de canaux de diffusion repérés par le moment orbital $m \in \mathbb{Z}$.

10.5 DIFFUSION DANS LA SITUATION TRIDIMENSIONNELLE

La situation tridimensionnelle est une variation du cas bidimensionnel (avec un degré de liberté supplémentaire). Cette situation est couramment décrite dans les ouvrages [37, 30, 8, 5], aussi serons nous beaucoup plus bref.

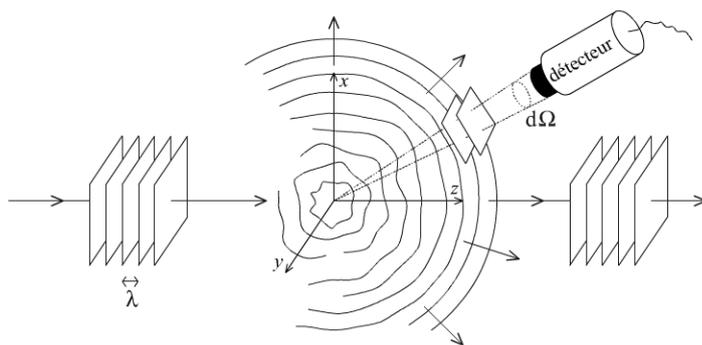


Figure 10.8 - Diffusion d'une onde plane par un potentiel localisé à l'origine.

- Diffusion d'une particule par un potentiel – états stationnaires de diffusion et section efficace

Nous étudions l'état stationnaire de diffusion superposition d'une onde incidente $\psi_{inc}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ (des particules d'impulsion $\hbar\vec{k} = \hbar k \vec{u}_z$) et d'une onde diffusée par la cible supposée décrite par un potentiel concentré autour de l'origine :

$$\psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} e^{ikz} + \frac{f(\theta, \phi)}{r} e^{ikr}. \tag{10.52}$$

L'amplitude de diffusion $f(\theta, \phi)$ dépend maintenant de deux angles. Le flux de particules incidentes (le courant calculé à partir de l'onde incidente) est $\vec{J}_{inc} = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$. À grande distance, le flux diffusé est dominé par la contribution radiale du courant⁴

4. En coordonnées sphériques $\vec{\nabla} = \vec{u}_r \partial_r + \frac{\vec{u}_\theta}{r} \partial_\theta + \frac{\vec{u}_\phi}{r \sin\theta} \partial_\phi$.

10.5. Diffusion dans la situation tridimensionnelle

$\vec{J}_{\text{diff}} \simeq \frac{\hbar k}{m} \frac{\vec{u}_r}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2$. 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 $\frac{d\sigma}{d\Omega} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\|\vec{J}_{\text{diff}}\| r^2 d\Omega}{\|\vec{J}_{\text{inc}}\|}$. On obtient finalement

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2} \quad (10.53)$$

Dans le cas tridimensionnel la section efficace a la dimension d'une surface (d'où la dénomination) ; elle mesure 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.

Le théorème optique exprimant la conservation du courant relie section efficace et diffusion vers l'avant (à $\theta = 0$). Il prend la forme

$$\boxed{\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(0, \phi)} \quad (10.54)$$

• Approximation de Born

Nous pouvons reprendre l'analyse de l'amplitude de diffusion à l'approximation de Born en suivant les lignes du cas bidimensionnel. Partant de (10.42), la fonction de Green est donnée dans l'annexe, éq. (10.68). Nous obtenons l'amplitude de diffusion de Born :

$$\boxed{f(\vec{k}', \vec{k}) \stackrel{(\text{Born 1})}{\simeq} -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \tilde{V}(\vec{k}' - \vec{k})} \quad (10.55)$$

En suivant la discussion du cas 2D, la condition de validité de ce résultat est $V_0 \ll \frac{\hbar^2}{m_e r_0^2}$ si $kr_0 \ll 1$; à la différence du cas bidimensionnel, la condition ne fait pas intervenir l'énergie, et peut être satisfaite si l'amplitude du potentiel V_0 et sa portée sont suffisamment petits. Dans la limite inverse $kr_0 \gg 1$, on obtient une condition similaire à celle obtenue dans le cas bidimensionnel $V_0 \ll \frac{\hbar^2 k}{m_e r_0}$ [30, 37, 5].

• Potentiel à symétrie sphérique – déphasages

Si le potentiel est à symétrie sphérique $V(\vec{r}) \rightarrow V(r)$, la symétrie par rotation du potentiel n'est brisée dans l'équation de Schrödinger stationnaire 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 fonction d'onde se comporte asymptotiquement comme $\psi(r, \theta) \simeq e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}$. Les déphasages sont définis par l'analyse du

comportement asymptotique des ondes partielles $\Psi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = u_{k,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ avec $u_{k,\ell}(r \rightarrow \infty) \simeq \frac{1}{r} \sin(kr - \frac{\pi}{2}\ell + \eta_\ell)$. En suivant les lignes des calculs faits dans le cas bidimensionnel, nous obtenons [30] :

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) (e^{2i\eta_\ell(E)} - 1) P_\ell(\cos \theta) \quad (10.56)$$

où $P_\ell(x)$ est un polynôme de Legendre. En utilisant $\int d(\cos \theta) P_\ell(\cos \theta)P_{\ell'}(\cos \theta) = \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell,\ell'}$ (tableau de l'annexe A), l'intégration angulaire nous donne la section efficace totale

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sin^2 \eta_\ell(E). \quad (10.57)$$

Le cas de la diffusion de basse énergie est également intéressant. 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* [30]

$$a_s \stackrel{\text{def}}{=} -\lim_{k \rightarrow 0} f(\theta) = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\eta_0}{k} \quad \text{d'où} \quad \sigma \simeq_{k \rightarrow 0} 4\pi a_s^2 \quad (10.58)$$

(la convention pour le signe est telle que a_s soit positive pour une sphère dure). Ce résultat montre que le faisceau est intercepté par une surface typique $\sigma \sim a_s^2$. Notons que cette échelle peut être très différente de la dimension géométrique associée au diffuseur (portée de l'interaction) comme on le verra dans les exercices.

À retenir

- Notions de déphasage, résonance (état quasi-lié), matrice S , amplitude de diffusion et section efficace.
- Les propriétés d'analyticité de la solution permettent d'établir des relations entre comportement asymptotique des états de diffusion et densité d'états dans la région de diffusion, voire avec les états liés.

Pour en savoir plus

- Sur la diffusion 1D, cf. [36].
- Les ouvrages [8, 33, 5] proposent des présentations pédagogiques (du cas 3D).
- Des références plus avancées sont : les chapitres X et XIX de [37] et le chapitre XVII de [30].

ANNEXE 10.A : FONCTIONS DE GREEN

10.A.1 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

$$\hat{K}_+(t) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{i}{\hbar}\theta(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad \text{et} \quad \hat{K}_-(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{i}{\hbar}\theta(-t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (10.59)$$

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 dépendant du temps, i.e.

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right)\hat{K}_\pm(t) = \delta(t). \quad (10.60)$$

Dans le cas du problème libre, $H = \frac{1}{2m_e}\vec{p}^2$, on peut montrer facilement (c'est une intégrale gaussienne) que l'expression des éléments de matrice de l'opérateur $\hat{K}_+(t)$ est

$$K_+(\vec{r}, t|\vec{r}_0, 0) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \vec{r}|\hat{K}_+(t)|\vec{r}_0 \rangle = -\frac{i}{\hbar}\theta(t) \left(\frac{m_e}{2i\pi\hbar t}\right)^{d/2} \exp\frac{im_e(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{2\hbar t}, \quad (10.61)$$

où d est la dimension. Au facteur $-\frac{i}{\hbar}$ près, cette fonction s'interprète comme l'amplitude de probabilité pour qu'une particule initialement en \vec{r}_0 soit en \vec{r} après un temps t . Elle décrit donc la *propagation* de la particule vers le futur, d'où le nom de *propagateur* parfois donné à $K_+(\vec{r}, t|\vec{r}_0, 0)$. Finalement remarquons que la phase coïncide avec l'action classique S_{class} de la particule : le propagateur libre est de la forme $e^{iS_{\text{class}}/\hbar}$.

10.A.2 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 :

$$\mathcal{G}(\vec{r}, \vec{r}'; z) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \vec{r}|\hat{\mathcal{G}}(z)|\vec{r}' \rangle = \sum_n \frac{\varphi_n(\vec{r})\varphi_n^*(\vec{r}')}{z - E_n}, \quad (10.62)$$

où $\{E_n, \varphi_n(\vec{r})\}$ désigne le spectre de H . L'intérêt de cette quantité est explicite : elle contient 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 $\mathcal{G}(\vec{r}, \vec{r}'; z) \underset{z \sim E_n}{\propto} \frac{1}{z - E_n}$, et les fonctions d'onde aux résidus correspondants, Résidu $[\mathcal{G}(\vec{r}, \vec{r}'; z); E_n] = \varphi_n(\vec{r})\varphi_n^*(\vec{r}')$. 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 résolvante. Pour cela nous utilisons quelques résultats de la théorie des distributions introduits dans l'annexe 2.B. Nous calculons sans difficulté les transformées de Fourier des deux propagateurs

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar}Et} \hat{K}_{\pm}(t) = \frac{1}{E - \hat{H} \pm i0^+} = \hat{\mathcal{G}}(E \pm i0^+), \quad (10.63)$$

où nous avons introduit la notation (2.71). Nous définissons les fonctions de Green retardée (+) et avancée (-) :

$$\hat{G}^{\pm}(E) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{\mathcal{G}}(E \pm i0^+). \quad (10.64)$$

On peut facilement vérifier que ces deux opérateurs correspondent à deux fonctions de Green particulières de l'équation de Schrödinger stationnaire $[E + \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - V(r)]G^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$ où $G^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}'; E) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \vec{r} | \hat{G}^{\pm}(E) | \vec{r}' \rangle$. Puisque nous avons vu que $K_+(\vec{r}, t | \vec{r}', 0)$ décrit l'amplitude de probabilité pour qu'une particule injectée en \vec{r}' se propage dans le futur jusqu'en \vec{r} en un temps t , nous interprétons $G^+(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ comme l'amplitude de probabilité pour que la particule injectée en \vec{r}' avec une énergie E se propage jusqu'en \vec{r} , d'où le nom de *fonction de Green retardée*. *A contrario* nous avons vu que $K_-(\vec{r}, t | \vec{r}', 0)$ décrit la propagation vers le passé, ce que nous associons à une *fonction de Green avancée* $G^-(\vec{r}, \vec{r}'; E)$.

• *Fonction de Green libre*

Le calcul explicite de la fonction de Green libre se fait en développant la fonction de Green sur le spectre des ondes planes :

$$G_0^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}{E - \frac{\hbar^2\vec{q}^2}{2m_e} \pm i0^+}. \quad (10.65)$$

En dimension $d = 1$ et 3 le calcul ne présente pas de difficulté, et peut être mené à l'aide du théorème des résidus (il est alors plus simple de commencer par le cas où $E < 0$ puis de prolonger analytiquement le résultat, comme cela est proposé dans

10.5. Diffusion dans la situation tridimensionnelle

l'exercice 10.7). Le cas bidimensionnel est plus délicat et conduit à une fonction de Hankel (Bessel de troisième espèce, cf. annexe A). Nous obtenons :

$$\text{En } d = 1 : \quad G_0^+(x, x'; E) = \frac{m_e}{i\hbar^2 k} e^{ik|x-x'|} \quad (10.66)$$

$$\text{En } d = 2 : \quad G_0^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \frac{m_e}{2i\hbar^2} H_0^{(1)}(kR) \underset{R \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{m_e}{\hbar^2 i \sqrt{2i\pi k R}} e^{ikR} \quad (10.67)$$

$$\text{En } d = 3 : \quad G_0^+(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2 R} e^{ikR} \quad (10.68)$$

où l'on a posé $R \stackrel{\text{def}}{=} \|\vec{r} - \vec{r}'\|$ et $E \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$.

• Densité d'états

La densité d'états, notée $\rho(E)$ est une fonction permettant le comptage des états quantiques : $\rho(E)dE \stackrel{\text{def}}{=} \#$ d'états $\in [E, E + dE[$. Autrement dit nous pouvons écrire :

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (10.69)$$

où la somme porte sur tous les états (et non les niveaux d'énergie). En utilisant $\delta(E - E_n) = \frac{1}{2i\pi} \left(\frac{1}{E - E_n - i0^+} - \frac{1}{E - E_n + i0^+} \right)$, nous constatons qu'elle est reliée à la fonction de Green par

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \int d\vec{r} \text{Im} [G^\pm(\vec{r}, \vec{r}; E)] = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \{ \hat{G}^\pm(E) \}. \quad (10.70)$$

Il est parfois commode de considérer la *densité d'états locale*

$$\rho(\vec{r}; E) = \sum_n |\varphi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n). \quad (10.71)$$

Les deux quantités sont reliées l'une à l'autre par $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}; E) = \rho(E)$.

Exercice 10.5 (F) Densité d'états du problème libre

Calculer la densité d'états par unité de volume dans le cas libre pour les dimensions $d = 1, 2$ et 3 .

Exercices

10.6 (D) 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 $\hbar^2/(2m_e) = 1$ 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

$$\mathcal{G}(x, x'; E) = -\frac{1}{W} f_+(x_>) f_-(x_<) \tag{10.72}$$

où $x_> \stackrel{\text{def}}{=} \max(x, x')$ et $x_< \stackrel{\text{def}}{=} \min(x, x')$.

10.7 (D) Fonction de Green libre 1D

Nous appliquons le résultat de l'exercice précédent au cas du problème libre.

a) Donner les deux fonctions $f_{\pm}(x)$. Déduire que la fonction de Green libre est

$$\mathcal{G}_0(x, x'; E) = -\frac{1}{2\sqrt{-E}} e^{-\sqrt{-E}|x-x'|} \quad \text{pour } E \in \mathbb{R}^-. \tag{10.73}$$

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 $\mathcal{G}_0(x, x'; E - i0^+) - \mathcal{G}_0(x, x'; E + i0^+)$. Plus difficile : interpréter le résultat.

10.8 (MF) Fonction de Green pour une impureté δ

Nous déterminons la fonction de Green de l'hamiltonien $H = H_0 + V$, où H_0 est l'hamiltonien libre et V décrit une impureté localisée, i.e. $V(r) = \lambda\delta(r)$ (oublions les

flèches sur les vecteurs). Écrire l'équation de Dyson $G = G_0 + G_0 V G$ en représentation d'espace, i.e. pour $G(r, r')$. Dédurre que

$$G(r, r') = G_0(r, r') + G_0(r, 0) \frac{1}{1/\lambda - G_0(0, 0)} G_0(0, r') \quad (10.74)$$

Remarque

Ce résultat est de portée générale : sa démonstration n'a utilisé aucune hypothèse sur H_0 . En particulier il s'appliquerait en présence de degrés de liberté internes comme dans une théorie relativiste (G serait une matrice ainsi que λ).

10.9 (MF) États de diffusion et matrice T pour une impureté δ

En reprenant le résultat de l'exercice 10.8, donner l'expression de l'état stationnaire et de la matrice T pour une impureté δ . Comparer l'expression de l'état stationnaire avec le résultat de l'approximation de Born d'ordre 1.

10.10 (MF) Diffusion sur un potentiel sphérique dans l'approximation de Born

On considère le potentiel (en 3D) $V(r) = V_0$ pour $r < r_0$ et $V(r) = 0$ sinon. Calculer l'amplitude de diffusion dans l'approximation de Born d'ordre 1. Discuter la limite de basse énergie.

10.11 (D) Diffusion par une sphère dure en 2D : déphasages

Nous étudions les déphasages décrivant la diffusion sur une sphère dure en 2D : $V(r < r_0) = \infty$ et $V(r > r_0) = 0$.

- La solution générale de l'équation différentielle (10.45) 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). Quelle valeur de A/B satisfait les conditions aux limites ?
- En déduire que le déphasage est donné par $\tan \eta_m(E) = \frac{J_m(kr_0)}{N_m(kr_0)}$.
- En utilisant les formules de l'annexe A, montrer que $\eta_{m \neq 0}(E \rightarrow 0) \sim (kr_0)^{2|m|}$ et $\eta_0(E \rightarrow 0) \simeq \frac{\pi}{2} \ln^{-1}(kr_0/2)$.

10.12 (MF) Diffusion de basse énergie par une sphère dure en 3D

Nous considérons la diffusion par un potentiel $V(r < r_0) = \infty$ et $V(r > r_0) = 0$ en 3D, dans la limite de basse énergie $kr_0 \ll 1$. On peut dans ce cas se limiter à l'onde s . Calculer explicitement l'onde partielle. Dédurre la longueur de diffusion.

10.13 (MF) Diffusion de basse énergie en 3D

Nous nous intéressons à la diffusion de basse énergie dans la situation tridimensionnelle.

- a) Montrer que dans la limite de basse énergie $E \rightarrow 0$, le théorème optique (10.54) conduit à la relation $\text{Im}[1/f] \simeq -k$.
- b) On peut déduire de la relation précédente que l'amplitude de diffusion est de la forme $f \simeq -\frac{1}{\kappa + ik}$. Interpréter physiquement le paramètre κ (en particulier son signe). Établir la relation avec le déphasage dans l'onde s .
- c) Quel est l'ordre de grandeur de la section efficace totale lorsque $k \sim \kappa$? Quelle est la relation entre ce résultat et la portée du potentiel?

Problèmes

10.1 Résistance électrique d'un fil quantique unidimensionnel

Nous étudions la résistance électrique d'une barrière de potentiel en considérant une situation strictement unidimensionnelle.

1) Préliminaire : normalisation des ondes planes. Au lieu de repérer les ondes planes par le vecteur d'onde k , nous choisissons de les indiquer par l'énergie $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ et la direction de propagation $\sigma = \pm = \text{sign}(k)$: $\varphi_{E,\sigma}(x)$ (attention à ne pas confondre $\sigma = \pm$ avec l'indice introduit dans le cours repérant les états entrants/sortants ; le problème considère uniquement des états sortants). Calculer la constante de normalisation correspondant à la condition d'orthonormalisation $\langle \varphi_{E,\sigma} | \varphi_{E',\sigma'} \rangle = \delta_{\sigma,\sigma'} \delta(E - E')$ (cf. section 3.2).

Dans toute la suite du problème, nous étudions la transmission à travers une barrière de potentiel dans la situation unidimensionnelle : $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$. Le potentiel est tel que $V(x \rightarrow \pm\infty) = 0$.

Le problème de diffusion est décrit par deux états stationnaires (10.13) et (10.14) (ceux-ci ne sont pas normalisés). Nous notons $\varphi_{E,+}(x) = \mathcal{N}\psi_G^+(x; E)$ et $\varphi_{E,-}(x) = \mathcal{N}\psi_D^+(x; E)$ les états normalisés. Nous admettons que la constante de normalisation \mathcal{N} de ces états est la même que celle des états du problème libre (question 1)⁵.

5. La relation (10.24) nous prouve que c'est bien le cas.

2) Courants de probabilité. Nous notons $J_{E,\sigma}(x)$ le courant de probabilité associé à $\varphi_{E,\sigma}(x)$.

- a) Calculer le courant de probabilité $J_{E,\pm}(x)$ pour $x \rightarrow -\infty$ puis pour $x \rightarrow +\infty$. Quelle relation pouvez-vous déduire entre $|r|$ et $|t|$? Puis entre $|t'|$ et $|r'|$?
- b) **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} .
- c) **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 $E_F + q_e V$, où q_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 10.9). Nous admettons que le courant dans le fil est donné par (pour une justification, cf. [11])

$$I(V) = q_e \left(\int_0^{E_F + q_e V} dE J_{E,+} + \int_0^{E_F} dE J_{E,-} \right). \quad (10.75)$$

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 $[0, E_F + q_e V]$ (resp. $[0, E_F]$). Le choix de normalisation fait plus haut nous assure que la sommation des courants doit être effectuée avec la mesure dE .

- a) Exprimer $I(V)$ en fonction des coefficients de transmission.
- b) On s'intéresse au régime linéaire $I(V \rightarrow 0) \simeq V/\mathcal{R}$. Montrer que la résistance électrique est donnée par (formule de Landauer)

$$1/\mathcal{R} = \frac{q_e^2}{h} |t(E_F)|^2. \quad (10.76)$$

- c) On note \mathcal{R}_K la valeur de la résistance pour un fil parfait (sans barrière de potentiel), appelée *constante de von Klitzing*. Si on prend en compte la dégénérescence de spin des électrons, le courant est doublé et le quantum de résistance qui intervient est $\mathcal{R}_K/2$. Commenter le résultat expérimental (partie droite de la figure 10.9).

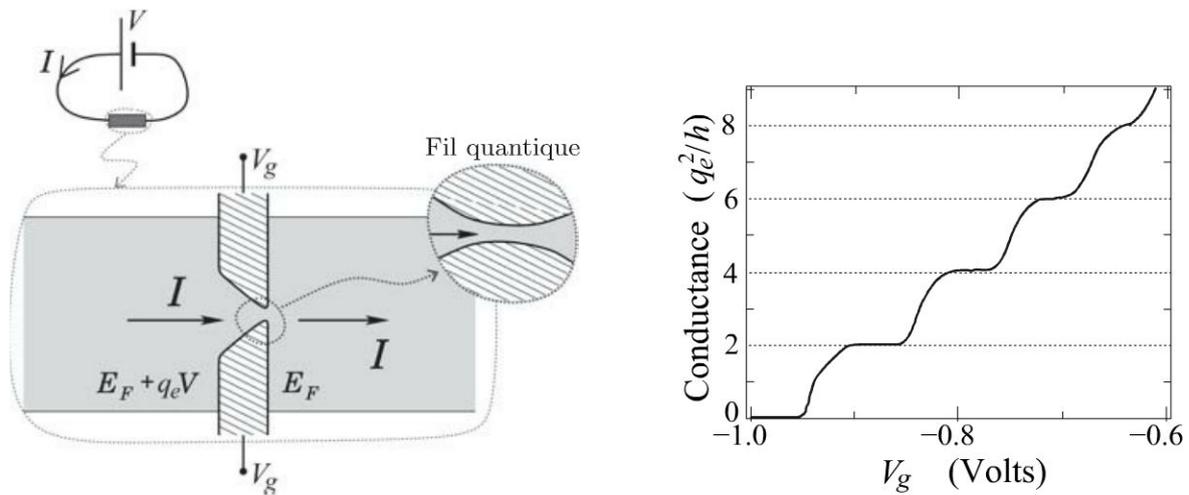


Figure 10.9- Constriction traversée par un courant électronique.

Constriction réalisée dans un gaz d'électrons bidimensionnel à l'interface de deux semi-conducteurs. Si la constriction est suffisamment fermée, ce qui est le cas en appliquant une tension V_g assez négative sur les grilles latérales, elle se comporte comme un fil unidimensionnel. À droite : Conductance (inverse de la résistance) d'une telle constriction en fonction de la tension V_g (« gate voltage »); données tirées de M. A. Topinka *et al.*, Nature **410**, 183 (2001).

10.2 Temps de Wigner et capacité quantique

En étudiant un problème de diffusion unidimensionnel, nous montrons que le déphasage $\eta(E)$, plus précisément sa dérivée par rapport à l'énergie $\tau(E) \stackrel{\text{def}}{=} 2\hbar \frac{d\eta(E)}{dE}$, est directement relié à une quantité mesurable dans de petites structures conductrices de dimensions microscopiques à basse température : la capacité quantique (figure 10.11).

Nous considérons l'équation de Schrödinger sur \mathbb{R}^+

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi_k(x) = E_k \psi_k(x) \quad \text{avec} \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (10.77)$$

(pour $k > 0$) où le potentiel est nul pour $x > L$ (figure 10.10). Le potentiel est totalement réfléchissant à l'origine : $\psi_k(0) = 0$.

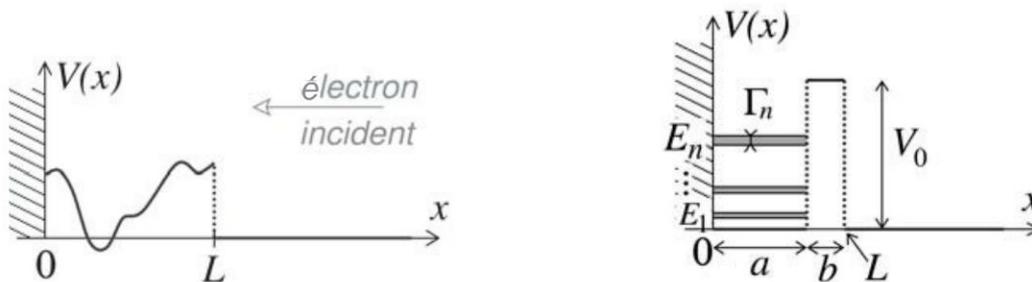


Figure 10.10- Diffusion sur une ligne semi infinie.

Deux exemples de potentiels.

1) Rappeler pourquoi la solution prend « asymptotiquement » la forme

$$\psi_k(x) \underset{x>L}{=} e^{-ik(x-L)} + e^{ik(x-L)+2i\eta(E_k)} \quad \text{pour } \eta \in \mathbb{R}. \quad (10.78)$$

2) **Temps de Wigner.** On définit le temps de Wigner par

$$\tau(E) \stackrel{\text{def}}{=} 2\hbar \frac{d\eta(E)}{dE}. \quad (10.79)$$

Nous cherchons une interprétation physique de $\tau(E)$. Pour cela, considérons un paquet d'ondes, i.e. une combinaison linéaire d'états stationnaires solutions de (10.77) :

$$\Phi(x, t) = \int_0^\infty dk g(k - k_0) \psi_k(x) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (10.80)$$

où la fonction $g(k - k_0)$ est une fonction « étroite » centrée sur k_0 et de largeur $\delta k \ll k_0$.

- a) Pour $x > L$, on peut séparer $\Phi(x, t)$ en une partie incidente et une partie réfléchie $\Phi(x, t) = \Phi_{\text{inc}}(x, t) + \Phi_{\text{ref}}(x, t)$. Que peut-on dire de la largeur spatiale de $\Phi_{\text{inc}}(x, t)$ et $\Phi_{\text{ref}}(x, t)$?
- b) Par un développement au voisinage de k_0 montrer que $\tau(E)$ s'interprète comme un *retard* du paquet d'ondes réfléchi d'énergie $\sim E$, dû au temps passé dans la région $[0, L]$ d'interaction.

3) **Illustrations.** Nous calculons le temps de Wigner dans différentes situations.

- a) Tout d'abord si $V(x) = \infty$ sur $[0, L]$ (et toujours nul pour $x > L$).
- b) Si $V(x) = 0$ sur $[0, L]$.
- c) Enfin nous supposons que le potentiel est tel qu'il existe des états quasi-liés (résonants). Au voisinage d'une résonance le déphasage présente le comportement générique de Breit-Wigner (cf. exercice 10.2)

$$e^{2i\eta(E)} \underset{E \sim E_n}{\simeq} \frac{E - E_n - i\hbar\Gamma_n/2}{E - E_n + i\hbar\Gamma_n/2}. \quad (10.81)$$

Calculer $\tau(E)$ correspondant et tracer soigneusement la courbe. Préciser la valeur de $\tau(E_n)$. Intégrer l'expression obtenue $\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \tau(E)$.

4) **Relation de Krein-Friedel et capacité quantique.** Nous avons vu dans le cours que le déphasage fournit une mesure de la densité d'états de la région $[0, L]$.

- a) Discuter la relation avec le 3.c. Dédurre la relation entre $\tau(E)$ et la densité d'états.
- b) Nous considérons la petite structure conductrice représentée sur la figure 10.11 : une cavité de dimension microscopique est réalisée dans un gaz d'électrons bi-dimensionnel. L'énergie des N électrons de la cavité peut être décomposée en énergie de Fermi et énergie électrostatique : $E_{\text{tot}} = \frac{1}{2\rho(\epsilon_F)} N^2 + \frac{q_e^2}{2C_{\text{geo}}} N^2$ où $\rho(\epsilon_F)$ est

la densité d'états et C_{geo} la capacité « géométrique » (du problème d'électrostatique) ; q_e est la charge de l'électron. Ceci explique que le terme de densité d'états (donc le temps de Wigner) peut être interprété comme une contribution quantique à la capacité $C_q = \frac{q_e^2}{2\pi\hbar} \tau(\epsilon_F)$, en série de la capacité géométrique. La capacité totale est notée $1/C_\mu = 1/C_q + 1/C_{\text{geo}} \Rightarrow E_{\text{tot}} = (q_e N)^2 / 2C_\mu$. Dans l'expérience on mesure l'impédance dynamique du dispositif ; sa partie imaginaire est directement proportionnelle à la capacité C_μ . La tension de grille V_G appliquée au niveau de la constriction ferme la cavité (donc agit sur la largeur des résonances) et modifie l'énergie de Fermi : la relation entre les deux est donnée par $|q_e|V_G = A \epsilon_F + \text{cste}$ où $A \approx 100$ est un rapport de capacités. On peut voir que la largeur des pics est de l'ordre de $\Delta V_G \approx 1$ mVolt. En déduire la valeur du temps de Wigner au sommet des pics et interpréter physiquement cette valeur. Comparer ce temps au temps typique passé dans la cavité (la vitesse des électrons est $v_F \approx 0.3 \cdot 10^6$ m/s).

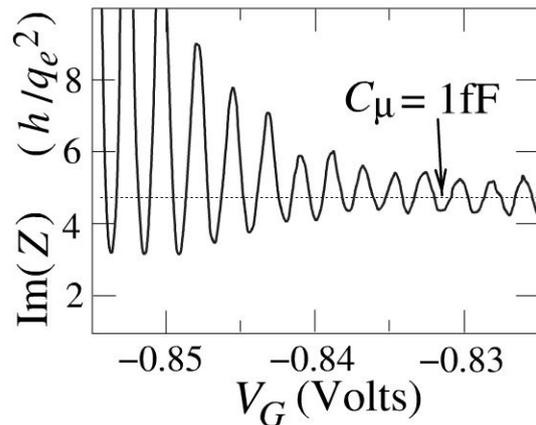
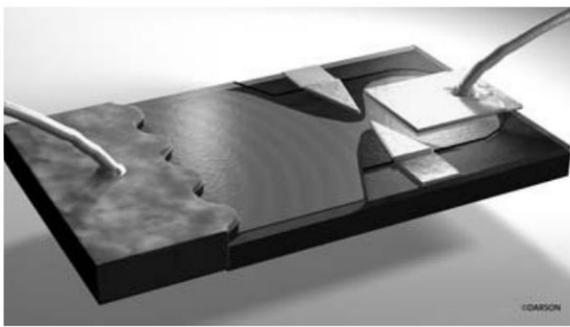


Figure 10.11 - Capacité quantique.

À gauche : Vue d'artiste de la cavité quantique réalisée dans un gaz d'électrons bidimensionnel (électrons piégés à une interface de GaAs/Ga_xAl_{1-x}As). La cavité (le domaine sous la grille) est fermée à l'aide d'une constriction contrôlée par la tension de grille V_G . Une tension alternative est appliquée entre les deux fils de contact visibles aux deux extrémités du système. © D. Darson (LPA, ENS). À droite : Mesure de la partie imaginaire de l'impédance, donnant la capacité « mésoscopique » C_μ , à une température de $T = 30$ mK. Données tirées de : J. Gabelli, G. Fève, J.-M. Berroir, B. Plaçais, A. Cavanna, B. Etienne, Y. Jin & C. Glattli, *Violation of Kirchhoff's laws for a coherent RC circuit*, Science 313, 499 (2006).

10.3 Interaction ponctuelle en dimension $d \geq 2$

Nous étudions le problème d'une impureté localisée en dimension $d \geq 2$. 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. (10.74), 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 (la première ne présente pas de difficulté particulière, mais la seconde approche est conceptuellement plus ardue).

Approche 1 : Pseudo-potentiel (cas 3D)

La première approche, proposée par Fermi en 1936, consiste à remplacer la distribution $\delta(\vec{r})$ en 3D par une autre distribution localisée ne posant pas de problème. 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 (fixons $\hbar^2/(2m_e) = 1$ pour simplifier)

$$H = -\Delta + \lambda \tilde{\delta}(\vec{r}). \quad (10.84)$$

Calculer $\Delta \psi(\vec{r})$ (on rappelle que $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})$, cf. annexe 2.B). 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 $k \rightarrow 0$.

Approche 2 : Renormalisation du poids de l'impureté (cas 3D)

Utiliser la formule (10.74) est possible en 1D mais pose un problème pour les dimensions supérieures, provenant de la divergence de la fonction de Green à points

coïncidents. En 3D :

$$G_0^+(\vec{r}_0, 0) \underset{r_0 \rightarrow 0}{=} -\frac{1}{4\pi r_0} - \frac{ik}{4\pi} + O(r_0). \quad (10.86)$$

Le point de départ de la procédure de renormalisation consiste à remplacer $G_0^+(0, 0)$ par $G_0^+(\vec{r}_0, 0)$ dans l'équation (10.74). Cette substitution trouve sa justification physique dans la remarque que l'équation intégrale pour la fonction de Green (équation de Dyson discutée dans la section 10.3 ou l'exercice 10.8) fait intervenir des intégrales du type $\int dr V(r) G_0^+(r, 0)$. Si le potentiel a une portée finie r_0 , l'intégration moyenne le comportement divergent de la fonction de Green sur une échelle typique r_0 . La deuxième étape consiste à absorber la divergence de $G_0^+(r_0, 0)$ en « renormalisant » le poids de l'impureté :

$$\frac{1}{\lambda} - G_0^+(0, 0) \xrightarrow{\text{regularisation}} \frac{1}{\lambda} - G_0^+(r_0, 0) \simeq \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{4\pi r_0} + \frac{ik}{4\pi} = \frac{1}{\lambda_R} + \frac{ik}{4\pi} \quad (10.87)$$

où on a introduit le poids « renormalisé » $\frac{1}{\lambda_R} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{4\pi r_0}$. La limite $r_0 \rightarrow 0$ et $\lambda \rightarrow 0^-$ est donc bien définie (en revanche la limite $\lambda \rightarrow 0^+$ conduit à un résultat trivial : $f = 0$). Notons que si nous n'obtenons un résultat non trivial que pour $\lambda < 0$, le signe du poids renormalisé λ_R est arbitraire. La philosophie derrière cette procédure est la suivante : l'équation de Schrödinger pour $V(\vec{r}) = \lambda \delta(\vec{r})$ est un problème mal défini mathématiquement. On régularise la divergence de $\int dr V(r) G_0^+(r, 0)$ en introduisant le régulateur $r_0 \rightarrow 0$. On peut donner un sens au calcul en absorbant la divergence dans le paramètre « nu » λ (non physique) de la théorie de départ, tout en évitant d'introduire des détails « microscopiques » supplémentaires (via la substitution par un potentiel régulier). Les résultats physiques ne dépendent que du paramètre renormalisé λ_R (physique).

4) Calculer l'amplitude de diffusion f en utilisant la procédure de renormalisation. Montrer que l'on obtient le même résultat qu'avec le pseudo-potentiel.

Cas bidimensionnel

Dans la situation bidimensionnelle la fonction de Green présente une divergence logarithmique d'après l'équation (10.67)

$$G_0^+(r_0, 0) \underset{r_0 \rightarrow 0}{\simeq} \frac{1}{2\pi} \ln kr_0 - \frac{i}{4}. \quad (10.88)$$

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 arbitraire⁵.

5) Calculer l'amplitude de diffusion renormalisée. Analyser le comportement de basse énergie. Comparer avec le résultat 3D.

État lié du potentiel δ en dimension arbitraire

Le sens du paramètre λ_R introduit par la procédure de renormalisation n'est pas clair. Nous montrons qu'il peut être relié à une grandeur physique.

6) En vous aidant du résultat de l'exercice 10.9, discuter l'existence d'état lié du potentiel δ pour les différentes dimensions (pour les dimensions 2 et 3 on utilisera les résultats donnés ci-dessus par la procédure de renormalisation).

5. Le 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 .

PARTICULES IDENTIQUES ET PERMUTATIONS – POSTULATS (4)

Jusqu'à présent, nous avons essentiellement rencontré des problèmes à une particule. Nous discutons dans ce chapitre comment traiter les problèmes quantiques faisant intervenir plusieurs particules *identiques*, i.e. des particules ayant les mêmes caractéristiques intrinsèques (masse, charge électrique, spin, etc.), comme par exemple plusieurs électrons.

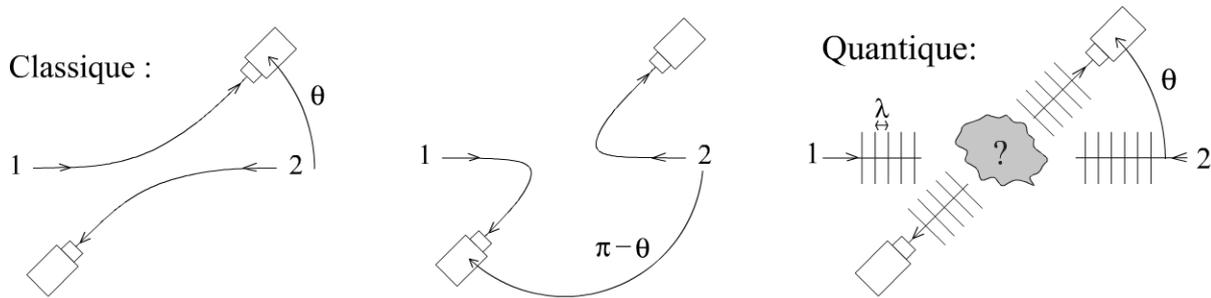


Figure 11.1 – Collision de deux particules identiques.

Les deux particules identiques sont détectées par deux appareils. 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.

Afin de comprendre l'origine de la difficulté posée par le traitement quantique d'un tel problème, 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. Dans le cadre de la mécanique classique, nous pouvons numéroter les particules par la pensée et suivre leurs trajectoires, du moins en principe. Les deux situations à gauche de la figure 11.1 correspondent à deux situations distinctes pour lesquelles chaque détecteur reçoit une particule. La notion *classique* de trajectoire donne aux particules une *individualité* (discernabilité) de principe.

Quantiquement la situation est différente. L'état du système est décrit par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, i.e. 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. L'état quantique étant décrit par une fonction d'onde, les particules

perdent leur « individualité », ce qui conduit à postuler un principe d’indiscernabilité : **les particules identiques sont indiscernables**. Cette proposition a des conséquences extrêmement importantes sur la nature des fonctions d’onde à plusieurs particules identiques, que nous examinons maintenant.

11.1 POSTULAT DE SYMÉTRISATION

Nous commencerons par analyser un problème à deux particules identiques dont les états quantiques appartiennent à deux espaces de Hilbert \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 . Nous montrons que seule une partie des vecteurs de l’espace produit tensoriel $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ sont physiquement acceptables.

11.1.1 Opérateur de permutation (d’échange)

Notons une fonction d’onde du système de deux particules $\psi(\xi_1, \xi_2)$, où ξ regroupe les nombres quantiques, ou « coordonnées », 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 indexe les $2s+1$ valeurs propres d’une des composantes du spin. Nous introduisons l’opérateur de permutation (d’échange) P_{12} qui intervertit les deux particules :

$$\psi(\xi_1, \xi_2) \longrightarrow (P_{12}\psi)(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_2, \xi_1). \quad (11.1)$$

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, ou plutôt « invariante », et -1 pour une fonction d’onde antisymétrique).

Le principe d’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. De plus, à cause du principe de superposition, il ne suffit pas qu’un état particulier soit état propre de l’opérateur de permutation P_{12} , mais 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 invariants**, soit **tous antisymétriques** sous l’échange. Cette observation conduit à la question : quel choix devons-nous faire ?

11.1.2 Bosons/fermions

Les particules peuvent être classées en deux catégories suivant leur propriétés de permutabilité :

La fonction d’onde est symétrisée pour les particules appelées des *bosons*.

La fonction d’onde est antisymétrisée pour les particules appelées des *fermions*.

Comment déterminer la nature bosonique/fermionique des particules ? C'est le résultat d'un théorème démontré dans le cadre de la théorie quantique des champs, appelé *théorème spin-statistique* : **les propriétés de permutabilité d'un ensemble de particules identiques dépendent de leur spin** (entier ou demi-entier).

Les particules de *spin entier* sont des *bosons*.

Les particules de *spin demi entier* sont des *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, Δ , Λ^0 , etc.) qui sont des fermions, et les mésons (π , K, etc.) 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, neutrino $\nu_e, \mu, \nu_\mu, \tau, \nu_\tau$) sont également des fermions de spin $s = 1/2$. Enfin, en plus de ces deux familles, 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.

11.1.3 Particules élémentaires/particules composites

La notion d'élémentarité (d'une particule) est relative et dépend de notre degré de connaissance : par exemple, au début du XX^e siècle on pensait que le proton était une particule élémentaire alors qu'on le sait aujourd'hui constitué de quarks. Elle dépend aussi de l'échelle d'énergie considérée : le physicien atomique qui sonde des énergies $\sim eV$ peut légitimement considérer le noyau comme une particule sans degré de liberté interne (autre que la projection du spin), alors que le physicien nucléaire sonde la structure interne du noyau à de hautes énergies ($\sim MeV$) et le considère comme un état lié, éventuellement excité, de Z protons et $A - Z$ neutrons. 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'excitation des degrés de liberté internes, ceux-ci ne jouent aucun rôle.

Revenons à la question importante du spin des particules « élémentaires », ce qui déterminera leurs propriétés de permutabilité. Le moment cinétique d'une particule composite vient de la somme des spins (entiers ou demi-entiers) de ses constituants et comprend également une composante orbitale (entière) caractérisant la rotation de ces derniers. D'après les résultats du chapitre 9 nous pouvons dire :

- Plusieurs *bosons* liés forment un *boson*.
- Un *nombre pair de fermions* forment un *boson*.
- Un *nombre impair de fermions* forment un *fermion*.

Donnons quelques illustrations :

- (i) Les mésons (π^\pm, π^0, K^\pm , etc.), constitués d'une paire quark-antiquark, sont des bosons.
- (ii) Les baryons (p, n, Δ , etc.), formés de 3 quarks, sont des fermions.
- (iii) L'atome d'hydrogène (^1H), un proton ($s = 1/2$) et 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.
- (v) L'hélium-4 (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 (l'isotope ^{107}Ag est présent naturellement à 52% et l'isotope ^{109}Ag à 48%). L'argent contient $Z = 47$ électrons. Son noyau est constitué de 107 nucléons. L'atome d'argent est donc un boson.
- (viii) Dans un métal supraconducteur, une paire de Cooper est formée de deux électrons : c'est un boson.

Remarque sur l'argent : L'expérience de Stern et Gerlach (§ 8.2.3.c) montre un dédoublement du faisceau d'atomes d'argent, ce qui pourrait laisser penser que ceux-ci portent un spin $s = 1/2$, en contradiction avec la remarque précédente. L'explication vient de ce que le couplage du champ magnétique aux spins électroniques est ~ 1000 fois plus important que le couplage aux spins nucléaires ($|\gamma_e| \gg \gamma_p, |\gamma_n|$). Le couplage des spins nucléaires ne se manifeste que sur de très petites échelles d'énergie, ce qui n'a pas d'incidence dans l'expérience de Stern et Gerlach (on en discutera une conséquence dans la section 14.3).

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 (ou plutôt « invariantes ») sous l'échange.

$$\boxed{\psi_{\text{bosons}}(\xi_1, \xi_2) = +\psi_{\text{bosons}}(\xi_2, \xi_1)} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H}_{\text{bosons}} = [\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2]_{\text{sym}}. \quad (11.2)$$

Toutes les fonctions d'onde de deux fermions identiques sont antisymétriques :

$$\boxed{\psi_{\text{fermions}}(\xi_1, \xi_2) = -\psi_{\text{fermions}}(\xi_2, \xi_1)} \Rightarrow \mathcal{H}_{\text{fermions}} = [\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2]_{\text{antisym}}. \quad (11.3)$$

L'espace des états de deux bosons (respectivement deux fermions) est obtenu à partir de l'espace produit tensoriel $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ en retenant les états symétriques (respectivement antisymétriques). L'espace de Hilbert de particules indiscernables est donc une *restriction*, de l'espace produit tensoriel qui correspondrait à deux particules discernables, ce que nous notons $[\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2]_{\text{sym/antisym}}$. **Le postulat de symétrisation détermine la structure même de l'espace de Hilbert de plusieurs particules identiques**, notamment sa dimension (cf. exercice 11.1).

11.1.5 Généralisation pour 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 : nous notons $\mathcal{P}(i)$ le résultat de la permutation de l'indice i . Une permutation peut toujours être décomposée comme un produit de transpositions, chaque transposition correspondant à l'échange de deux particules (notons $N_{\mathcal{P}}$ le nombre de transpositions nécessaires). Le postulat de symétrisation prend donc la forme :

$$\boxed{\psi(\xi_{\mathcal{P}(1)}, \xi_{\mathcal{P}(2)}, \dots, \xi_{\mathcal{P}(N)}) = (\pm 1)^{N_{\mathcal{P}}} \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)} \quad (11.4)$$

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

$$\mathcal{H}_{\text{fermions}} = [\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{antisym}}. \quad (11.6)$$

Remarque

En symétrisant ou antisymétrisant les états de l'espace produit tensoriel, nous n'avons pas épuisé toutes les manières de construire des vecteurs (dans un langage de théorie des groupes [46] : le groupe des permutations de $N > 2$ éléments admet d'autres représentations irréductibles que celles engendrées par les états symétriques et les états antisymétriques). En général :

$$\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N = [\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{sym}} \oplus [\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{antisym}} \oplus [\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{autre}} \quad (11.7)$$

où $[\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N]_{\text{autre}}$ regroupe tous les vecteurs produits tensoriels ni totalement symétriques ni totalement antisymétriques (cf. § 63 de l'ouvrage [30]).

11.2 CORRÉLATIONS INDUITES PAR LE POSTULAT DE SYMÉTRISATION

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 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.

11.2.1 Problème à 1 particule : notations

Nous notons $\{|\lambda_n\rangle\}$ une base de l'espace des états à une particule (états individuels).

11.2.2 Construction des états à N particules identiques

Considérons maintenant une situation où N particules identiques occupent N états individuels. Pour des particules discernables, un état décrivant cette situation est $|\lambda_1\rangle_1 \otimes |\lambda_2\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |\lambda_N\rangle_N$. L'état de N bosons est obtenu en appliquant à l'état précédant un opérateur de symétrisation (notons qu'il est équivalent de permuter les indices repérant les états individuels, $|\lambda_{\mathcal{P}(i)}\rangle_i$, ou les particules, $|\lambda_i\rangle_{\mathcal{P}(i)}$) :

$$|\Psi_{\text{bosons}}\rangle = \sqrt{\frac{n_{\lambda_1}! \cdots n_{\lambda_N}!}{N!}} \sum_{\mathcal{P}} |\lambda_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \quad (11.8)$$

où n_{λ_i} désigne le nombre de bosons dans l'état individuel $|\lambda_i\rangle$. Dans le cas de N fermions, nous devons appliquer à l'état non symétrisé un opérateur d'antisymétrisation :

$$|\Psi_{\text{fermions}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{N_{\mathcal{P}}} |\lambda_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \quad (11.9)$$

qui peut être écrit sous la forme d'un déterminant (« de Slater ») :

$$|\Psi_{\text{fermions}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\lambda_1\rangle_1 & |\lambda_1\rangle_2 & \cdots & |\lambda_1\rangle_N \\ |\lambda_2\rangle_1 & |\lambda_2\rangle_2 & \cdots & |\lambda_2\rangle_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |\lambda_N\rangle_1 & |\lambda_N\rangle_2 & \cdots & |\lambda_N\rangle_N \end{vmatrix}. \quad (11.10)$$

11.2.3 Fermions identiques : principe de Pauli

Dans le cas des fermions, une conséquence assez élémentaire 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 » (en fait déduit d'un postulat plus fondamental) : 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 (cf. § 12.2).

11.2.4 Facteurs d'occupation

Par rapport à la situation où les particules sont discernables, caractériser l'état quantique de particules indiscernables requiert moins d'information (figure 11.2). En effet, un état de N particules discernables est défini en précisant que la particule i 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 $n_\lambda \in \{0, 1\}$ pour des fermions). **L'état quantique est entièrement spécifié par la donnée des facteurs d'occupation $\{n_\lambda\}$ des états individuels :**

$$|\Psi_{\text{bos/ferm}}\rangle = \sqrt{\frac{n_{\lambda_1}! \cdots n_{\lambda_N}!}{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{N_{\mathcal{P}}} |\lambda_{\mathcal{P}(1)}\rangle_1 \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(2)}\rangle_2 \otimes \cdots \otimes |\lambda_{\mathcal{P}(N)}\rangle_N \equiv |\{n_\lambda\}\rangle. \quad (11.11)$$

Cette remarque, qui sera peu exploitée ici sinon pour représenter les états (figures 11.2 et 11.4), joue un rôle important dans le cours de physique statistique [21, 42, 15].

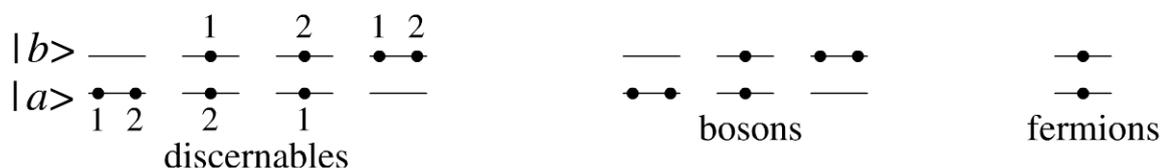


Figure 11.2 - Remplissage de 2 états individuels par 2 particules.

Cas discernable, bosonique et fermionique.

Exemples : 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 une base d'états 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 $\dim \mathcal{H}_{\text{disc}} = 2^2 = 4$.

- *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 : respectivement $|n_a = 2, n_b = 0\rangle$, $|n_a = 1, n_b = 1\rangle$ 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. Remarquons que la propriété $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = [\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2]_{\text{sym}} \oplus [\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2]_{\text{antisym}}$ n'est valable que dans le cas de $N = 2$ particules, cf. éq. (11.7).

11.2.5 Corrélations spatiales

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. **Même en l'absence d'interaction, la symétrisation ou l'antisymétrisation de l'état quantique induit des corrélations entre particules identiques.** Pour illustrer cette remarque, considérons deux particules identiques sur un axe, dont la fonction d'onde est $\Psi(x_1, x_2)$. Étudions les corrélations entre les positions des particules. À cette fin nous introduisons la corrélation

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \langle \hat{x}^{(1)} \hat{x}^{(2)} \rangle - \langle \hat{x}^{(1)} \rangle \langle \hat{x}^{(2)} \rangle, \quad (11.12)$$

où $\hat{x}^{(i)}$ est l'opérateur de position de la particule $i \in \{1, 2\}$. Calculons C lorsque les deux particules occupent deux états individuels décrits par les fonctions d'onde à une particule $\varphi(x)$ et $\chi(x)$.

- *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 $\Psi_{\text{disc}}(x_1, x_2) = \varphi(x_1)\chi(x_2)$. On vérifie facilement que ce choix conduit à $C_{\text{disc}} = 0$.
- *Particules indiscernables :* la fonction d'onde de deux bosons/fermions est donnée par $\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi(x_1)\chi(x_2) \pm \chi(x_1)\varphi(x_2)]$. Le calcul de la corrélation conduit à

$$C_{\text{bosons/fermions}} = \pm |\langle \varphi | \hat{x} | \chi \rangle|^2 - \left(\frac{\langle \varphi | \hat{x} | \varphi \rangle - \langle \chi | \hat{x} | \chi \rangle}{2} \right)^2. \quad (11.13)$$

Supposons pour simplifier que les deux états sont centrés sur l'origine $\langle \varphi | \hat{x} | \varphi \rangle = \langle \chi | \hat{x} | \chi \rangle = 0$. La corrélation positive, dans le cas des bosons, indique que les deux particules sont plus favorablement du même côté de l'origine : soit sur \mathbb{R}^+ soit sur \mathbb{R}^- (i.e. $x_1 \sim x_2$), ils se « regroupent ». Inversement, la corrélation négative dans le cas des fermions indique qu'ils sont plus favorablement de part et d'autre de l'origine ($x_1 \sim -x_2$), ils se « repoussent ». Ceci est illustré sur la figure 11.3.

11.2. Corrélations induites par le postulat de symétrisation

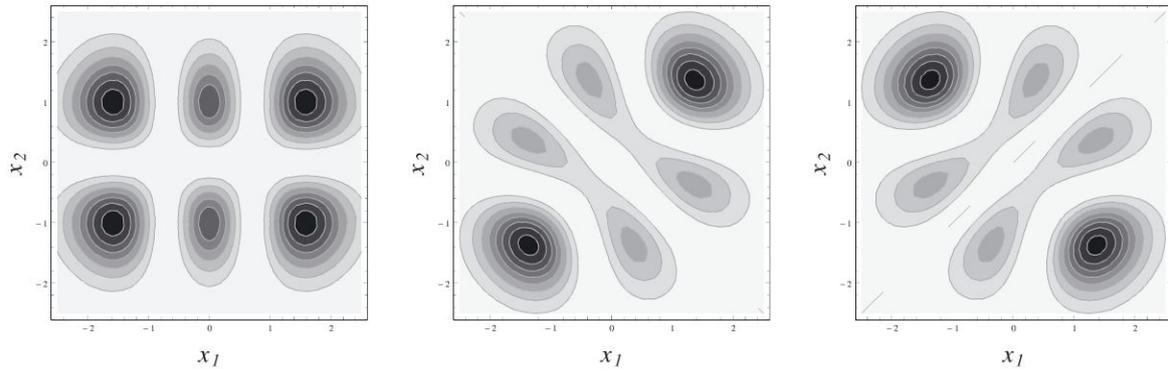


Figure 11.3 – Fonctions d’onde à deux particules.

Densité de probabilité $|\Psi(x_1, x_2)|^2$ pour deux particules occupant les deux premiers niveaux excités de l’oscillateur harmonique : cas discernable (fonction factorisée), bosonique, fermionique (fermions polarisés en spin).

Alors que les particules discernables sont indépendantes, tel n’est plus le cas pour les particules indiscernables : **la nature bosonique/fermionique est à l’origine de corrélations spatiales** (déjà en l’absence d’interaction).

11.2.6 État fondamental de N particules identiques sans interaction

Étant donné un spectre d’états propres de l’hamiltonien h à une particule $\{\epsilon_\lambda, |\lambda\rangle\}$ (états individuels), il est facile de construire des états propres de l’hamiltonien à N particules sans interaction $H = \sum_{i=1}^N h^{(i)}$. Les états introduits plus haut, indexés à l’aide des facteurs d’occupation, forment une telle base : $H|\{n_\lambda\}\rangle = E_{\{n_\lambda\}}|\{n_\lambda\}\rangle$ où $E_{\{n_\lambda\}} = \sum_\lambda n_\lambda \epsilon_\lambda$. Examinons plus en détail la nature de l’état fondamental des 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 potentiellement *macroscopique* de particules se « condensent » dans un état *individuel*. Si le spectre des énergies est celui de particules libres $\{\epsilon_n\} \rightarrow \{\epsilon_k\}$, l’état fondamental est d’énergie nulle ϵ_0 . L’énergie totale est également nulle¹ (figure 11.4)

$$E_\Omega^{\text{bosons}} = N\epsilon_0 = 0. \quad (11.14)$$

1. Si la particule est confinée dans un volume de dimension L , son énergie fondamentale est $\epsilon_0 \sim \frac{\hbar^2}{mL^2}$. L’énergie de confinement d’un gaz de N particules est $E_\Omega = N\epsilon_0 \sim \frac{N\hbar^2}{mL^2}$. Par exemple, considérons le cas de l’hydrogène : $N \sim 10^{23}$, $L \sim 10$ cm, nous obtenons $E_\Omega^{\text{bosons}} \sim 10^{-16}$ J.

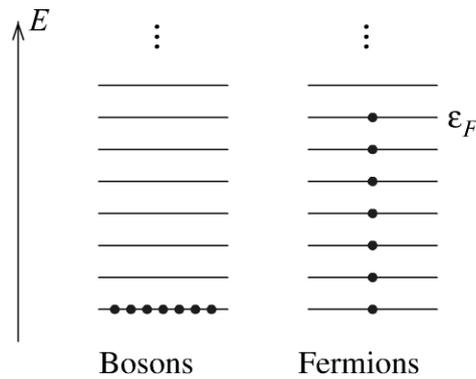


Figure 11.4 – État fondamental de particules identiques sans interaction.

Remplissage du spectre à une particule par $N = 7$ particules : bosons de spin $S = 0$ et fermions polarisés (tous dans le même état de spin).

Remarque

stricto sensu le phénomène de condensation de Bose-Einstein est un phénomène thermique. Le point crucial peut se comprendre comme suit : (A) considérons d'abord un gaz de N particules *discernables* sans interaction occupant un spectre d'états individuels, par exemple un spectre d'oscillateur harmonique isotrope 3D $E_n = \hbar\omega(n + \frac{3}{2})$ (il est aujourd'hui possible de réaliser de tels pièges grâce aux techniques de piégeage avec de la lumière). Si le gaz est à l'équilibre thermodynamique caractérisé par une température T , l'énergie d'excitation disponible par particule est typiquement $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann. Dès que $k_B T$ excède $\hbar\omega$, le « gap » du spectre, les particules se distribuent dans les états excités. En pratique cette échelle d'énergie $\hbar\omega$ est microscopique et la température associée $T_{\text{disc}} = \hbar\omega/k_B$ serait ridiculement faible (inaccessible expérimentalement). (B) En revanche, si ce spectre d'états individuels est rempli avec des *bosons*, le **postulat de symétrisation induit des corrélations en énergie qui favorisent le regroupement des bosons dans l'état fondamental individuel**. Pour cette raison, la température à laquelle ce phénomène de regroupement est initié, T_{BE} , est beaucoup plus grande que $T_{\text{disc}} = \hbar\omega/k_B$, d'un facteur macroscopique (dans le cas du piégeage harmonique en 3D on trouve $T_{\text{BE}} \sim N^{1/3} \hbar\omega/k_B$; dans le cas du piégeage dans une boîte de taille L on a $T_{\text{BE}} \sim N^{2/3} \frac{\hbar^2}{mL^2 k_B}$). L'échelle de température T_{BE} est aujourd'hui accessible dans les expériences de physique atomique.

• *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 11.4). L'énergie totale du système est donnée par

$$E_{\Omega}^{\text{fermions}} = \sum_{n \text{ t.q. } \epsilon_n \leq \epsilon_F} \epsilon_n \sim N \epsilon_F. \tag{11.15}$$

11.2. Corrélations induites par le postulat de symétrisation

Lorsque le nombre de particules est macroscopique ($\sim 10^{23}$) cette énergie peut être très importante. Nous pouvons en donner une illustration : 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 $E_Q^{\text{fermions}} \sim N \epsilon_F$ ($\sim 10^{23}$ eV $\sim 10^4$ J pour une mole d'électrons à température nulle, qu'on pourrait comparer à l'énergie d'un gaz parfait classique monoatomique à température ambiante $\frac{3}{2} N k_B T \sim 100$ J). Une conséquence particulière du principe de Pauli est que les électrons d'un métal à température nulle sont très énergétiques et donc très rapide : en écrivant $\epsilon_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2$ on obtient $v_F \sim 10^6$ m/s ! Corrélativement une pression importante est générée dans le gaz (cette pression assure par exemple la stabilité des étoiles « naines blanches » et étoiles à neutrons [15]).

11.2.7 Deux fermions identiques : symétriser séparément les parties orbite et spin

Considérons 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 :

$$|\Psi_{\text{intriqué}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(|\varphi_a\rangle \otimes |\sigma\rangle)_{\text{part. 1}} \otimes (|\varphi_b\rangle \otimes |\sigma'\rangle)_{\text{part. 2}} - (|\varphi_b\rangle \otimes |\sigma'\rangle)_{\text{part. 1}} \otimes (|\varphi_a\rangle \otimes |\sigma\rangle)_{\text{part. 2}} \right]. \quad (11.16)$$

Les parties orbitales et de spin des états sont alors **intriqués**.

Une autre façon commode de construire des états antisymétriques consiste à symétriser ou antisymétriser séparément la partie orbitale et la partie spinorielle. Nous insistons sur le fait que cette procédure n'est nullement obligatoire ; elle facilite néanmoins l'étude de certains problèmes. Cherchons l'état sous la forme **factorisée** :

$$|\Psi_{\text{factorisé}}\rangle = |\Phi\rangle_{\text{orb}} \otimes |\chi\rangle_{\text{spin}}. \quad (11.17)$$

L'état $|\Psi\rangle$ doit être *globalement* antisymétrique sous l'échange. Nous pouvons symétriser la partie orbitale $|\Phi\rangle_{\text{orb}}$ et antisymétriser la partie spin $|\chi\rangle_{\text{spin}}$, ou l'inverse. Rappelons que les états propres de l'opérateur de permutation sont aussi états propres du spin total \vec{S}^2 (chapitre 9), nous choisissons donc $|\chi\rangle_{\text{spin}} \rightarrow |S, M\rangle$.

• *État singulet de spin*

On symétrise la partie orbitale et antisymétrise la partie de spin.

$$|\Psi_{0,0}\rangle = |\Phi_S\rangle \otimes |0,0\rangle \quad \text{avec} \quad \begin{cases} |\Phi_S\rangle = (|\varphi_a\rangle_1 \otimes |\varphi_b\rangle_2 + |\varphi_b\rangle_1 \otimes |\varphi_a\rangle_2) \\ |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 - |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2) \end{cases} \quad (11.18)$$

L'état de spin $|0,0\rangle$ est appelé « état singulet ».

• *État triplet de spin*

On antisymétrise la partie orbitale et symétrise la partie de spin.

$$|\Psi_{1,M}\rangle = |\Phi_A\rangle \otimes |1,M\rangle \quad (11.19)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} |\Phi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_a\rangle_1 \otimes |\varphi_b\rangle_2 - |\varphi_b\rangle_1 \otimes |\varphi_a\rangle_2) \\ |1,M\rangle = \begin{cases} |+\rangle_1 \otimes |+\rangle_2 & \text{pour } M = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 + |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2) & \text{pour } M = 0 \\ |-\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 & \text{pour } M = -1 \end{cases} \end{cases}$$

Pour désigner les trois états $|1,M\rangle$ on parle « d'état triplet ».

Notons que si $\varphi_a = \varphi_b$, l'état est nécessairement singulet (principe de Pauli) : l'orbitale $|\varphi_a\rangle$ est occupée par les deux électrons formant un état singulet de spin $|\Psi\rangle = |\varphi_a\rangle_1 \otimes |\varphi_a\rangle_2 \otimes |0,0\rangle$.

Les problèmes 13.2 et 13.3 illustrent l'intérêt de la base d'états factorisés.

• *Généralisation pour N fermions identiques*

L'idée de fabriquer des états factorisés spin/orbite se généralise au cas de N fermions. Dans ce cas la construction d'un état globalement antisymétrique fait intervenir des états orb/spin qui ne sont, séparément, pas nécessairement totalement symétriques/antisymétriques (§ 63 de [30]).

À retenir

- Les particules identiques sont indiscernables.
- Les fonctions d'onde sont soit toutes symétriques sous l'échange de 2 particules (bosons), soit toutes antisymétriques (fermions).
- Les bosons ont un spin entier et les fermions un spin demi-entier.

- Pour des particules indiscernables, seules les occupations des états quantiques individuels caractérisent l'état quantique du système.
- Le postulat de symétrisation induit des corrélations entre particules (déjà en l'absence d'interaction).

Pour en savoir plus

- Sur le groupe de permutation et ses représentations : [37], §63 de [30] ou [46].
- **Anyons.** Dans le cas 2D, il est possible d'échapper au choix boson/fermion et d'introduire des « statistiques intermédiaires » pour des « any-ons », une idée ayant des applications dans le contexte de l'effet Hall quantique fractionnaire ou de la supraconductivité à haute T_c . Cf. A. Comtet, J. MacCabe & S. Ouvry, *Vers de nouvelles statistiques quantiques*, Images de la physique, CNRS, p. 21 (1992).

ANNEXE 11.A : COLLISION ENTRE DEUX PARTICULES IDENTIQUES

• Collision dans le référentiel du centre de masse

Considérons deux particules en interaction : $H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$. Le problème peut être simplifié en se plaçant dans le référentiel de centre de masse, i.e. tel que $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = 0$. En introduisant la coordonnée relative $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ et son moment conjugué $\vec{p} = \vec{p}_1 = -\vec{p}_2$, nous nous ramenons à l'étude d'une particule fictive de masse μ donnée par $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ dans le potentiel : $H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r})$. Le problème de collision de deux particules (figure 11.1) peut ainsi être formulé dans les mêmes termes que la collision d'une particule par le potentiel $V(\vec{r})$ discutée dans la section 10.5. Nous notons $\psi(\vec{r})$ la fonction d'onde décrivant cette particule fictive (i.e. l'amplitude de probabilité pour que le vecteur séparant les deux particules soit égal à \vec{r}); dans le problème de diffusion, nous pouvons associer à ψ une amplitude de diffusion $f(\theta, \phi)$ qui caractérise l'amplitude de probabilité pour que la particule 1 soit diffusée dans la direction (θ, ϕ) et la particule 2 dans la direction opposée $(\pi - \theta, \phi + \pi)$.

• Symétrie de l'état stationnaire de diffusion (référentiel du centre de masse)

La fonction d'onde à deux particules doit être invariante (bosons) ou antisymétrique (fermions) sous la permutation $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$. En ignorant la partie spinorielle de la fonction d'onde pour simplifier, l'échange se traduit par la transformation $\vec{r} \leftrightarrow -\vec{r}$. La fonction d'onde doit donc satisfaire $\psi_{\text{bos/ferm}}(-\vec{r}) = \pm \psi_{\text{bos/ferm}}(\vec{r})$. Une fonction d'onde symétrisée peut être obtenue à partir d'une fonction non symétrisée $\psi(\vec{r})$ comme suit : $\psi_{\text{bos/ferm}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(\vec{r}) \pm \psi(-\vec{r})]$. Cela se traduit pour la partie angu-

laire, i.e. l'amplitude de diffusion dans le référentiel du centre de masse des deux bosons – resp. deux fermions – par :

$$f_{\text{bos/ferm}}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} [f(\theta, \phi) \pm f(\pi - \theta, \phi + \pi)] \quad \begin{cases} + & \text{bosons} \\ - & \text{fermions} \end{cases} \quad (11.20)$$

Exercices

11.1 (F) Soit un système de $N = 3$ particules identiques pouvant occuper 4 états individuels. Calculer la dimension des espaces de Hilbert pour des particules discernables, des bosons identiques et des fermions identiques de spin $1/2$ polarisés.

11.2 (MF) La nature bosonique/fermionique d'un noyau peut être déterminée expérimentalement par une expérience de collision, comme nous allons le voir dans le problème 11.2. Avant la découverte du neutron en 1932 par James Chadwick, les physiciens ont un temps pensé que les noyaux étaient constitués de protons et d'électrons. Montrer que cette hypothèse est incompatible avec la nature bosonique/fermionique des noyaux ayant un nombre de protons et de nucléons ayant des parités différentes, par exemple comme ${}^{13}_6\text{C}$ ou ${}^{14}_7\text{N}$.

11.3 (MF) Nous considérons la collision de deux bosons identiques en \vec{r}_1 et \vec{r}_2 (cf. annexe 11.A). Soit $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, décomposer la fonction d'onde $\psi_{\text{bos}}(\vec{r})$ dans le centre de masse sur les harmoniques sphériques. Quelle forme prend le développement (10.56) ?

Problèmes

11.1 Corrélations quantiques de la lumière

Nous étudions la diffusion de deux particules identiques par une lame séparatrice. 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

La lame semi-réfléchissante est décrite en utilisant le formalisme de l'annexe 5.A de la page 97 : 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 (figure 11.5). 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** : $|\phi_{\text{final}}\rangle = \mathcal{U}|\phi_{\text{initial}}\rangle$. Si $|\phi_{\text{initial}}\rangle = |\phi_1\rangle$, on peut alors écrire :

$$|\phi_1^{\text{final}}\rangle = \mathcal{U}|\phi_1\rangle = r|\phi_3\rangle + t|\phi_4\rangle \tag{11.21}$$

où r et t sont respectivement des amplitudes de probabilité de réflexion et de transmission.

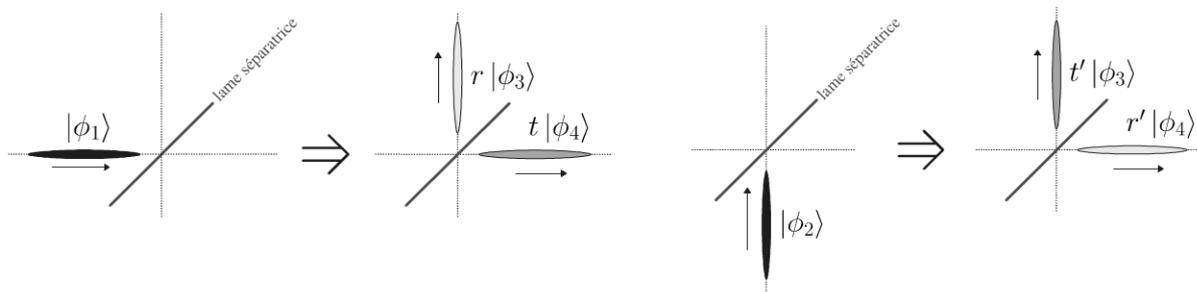


Figure 11.5 - Diffusion par une lame semi-réfléchissante.

Gauche : Diffusion d'une particule dans l'état $|\phi_1\rangle$. Les ellipses représentent des paquets d'onde. La partie droite de chaque figure représente la superposition quantique (11.21). Droite : Particule initialement dans l'état $|\phi_2\rangle$.

La particule peut également être injectée dans l'état $|\phi_{\text{initial}}\rangle = |\phi_2\rangle$, supposé *orthogonal* au précédent : $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = 0$. L'état final est alors

$$|\phi_2^{\text{final}}\rangle = \mathcal{U}|\phi_2\rangle = t'|\phi_3\rangle + r'|\phi_4\rangle \tag{11.22}$$

où r' et t' sont un autre couple d'amplitude de probabilité de réflexion et de transmission.

1) En admettant que $\langle \phi_3 | \phi_4 \rangle = 0$ montrer que la matrice $S = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix}$ est unitaire $S^\dagger S = 1$.

Par la suite nous considérons le problème à **deux particules identiques**. Soit deux bosons de spin nul. Soit deux fermions polarisés en spin (de même état de spin), ce qui nous autorise à **oublier le degré de liberté de spin**.

L'état initial décrit une particule dans l'état $|\phi_1\rangle$ et l'autre dans l'état $|\phi_2\rangle$.

2)

- a) Soit $|\Psi_{\text{in}}^{\text{B/F}}\rangle$ l'état initial à deux bosons/fermions. Donner son expression en terme des états individuels.
- b) Dédurre l'état final $|\Psi_{\text{fin}}^{\text{B/F}}\rangle = \mathcal{U}|\Psi_{\text{in}}^{\text{B/F}}\rangle$.

Remarque

Nous avons gardé la même notation, mais bien évidemment, l'opérateur d'évolution \mathcal{U} agit sur les deux particules de l'état $|\Psi_{\text{in}}^{\text{B/F}}\rangle$ (on aurait pu écrire $\mathcal{U} = \mathcal{U}^{(1)} \otimes \mathcal{U}^{(2)}$ où $\mathcal{U}^{(i)}$ agit sur la particule numéro i et dont l'action dans l'espace de Hilbert d'une particule est définie par les eqs. (11.21) et (11.22)).

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 $|\Psi\rangle$. Le signal mesuré par le couple de détecteurs est

$$\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{B/F}}} = \left| \frac{\langle \phi_3 | \otimes \langle \phi_4 | \pm \langle \phi_4 | \otimes \langle \phi_3 |}{\sqrt{2}} | \Psi_{\text{fin}}^{\text{B/F}} \rangle \right|^2 \quad \begin{cases} + & \text{pour des bosons} \\ - & \text{pour des fermions} \end{cases} \quad (11.23)$$

- c) *Cas fermionique.* Calculer $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{F}}}$. Interpréter ce résultat.
- d) *Cas bosonique.* Calculer $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{B}}}$. Expliquer la différence entre les cas bosonique et fermionique. Dans quel cas la coïncidence est-elle minimale ? Discuter les cas limites.

3) Lorsque les deux paquets d'onde arrivent à des instants trop éloignés, on peut oublier l'effet des corrélations quantiques et traiter les deux particules de manière classique.

- a) Analyser dans ce cas les différentes histoires possibles pour les deux particules et déduire la valeur de la probabilité classique d'une coïncidence π_{class} .
- b) L'expérience a été réalisée il y a quelques années avec des photons. Commenter la courbe obtenue expérimentalement (figure 11.6 ; explications dans la légende). Tracer l'allure de la courbe qu'on attendrait avec des fermions.

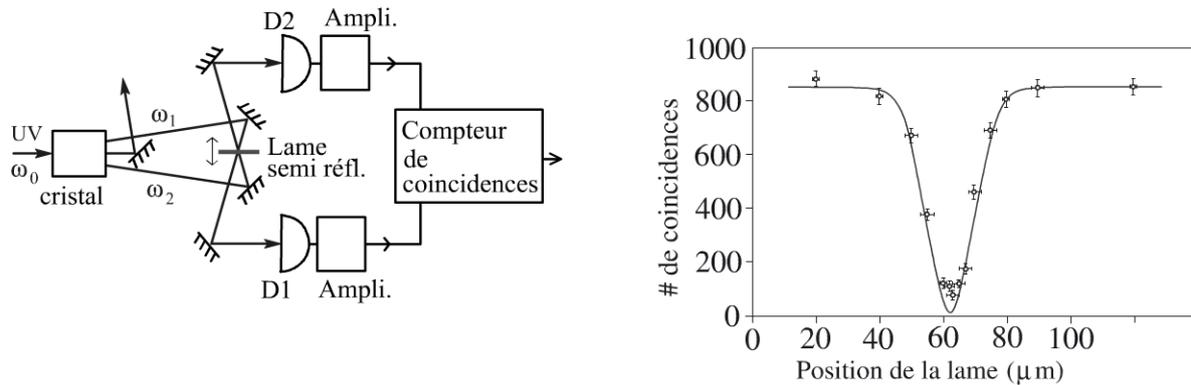


Figure 11.6 - Détection en coïncidence de deux photons.

À gauche : Dispositif expérimental. Un rayonnement UV de fréquence ω_0 est envoyé sur un cristal non-linéaire. Un photon incident donne naissance à deux photons, t.q. $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2$, diffusés par une lame semi-réfléchissante. Les signaux à la sortie des détecteurs de photons sont dirigés vers un analyseur de coïncidences comptant les arrivées simultanées. À droite : Nombre de coïncidences détectées pendant 10 min en fonction de la position de la lame semi-réfléchissante. Données tirées de Hong, Ou & Mandel, Phys. Rev. Lett. **59**, 2044 (1987).

11.2 Collisions entre noyaux de carbone

Nous étudions une expérience de collision entre noyaux de carbone qui montre les conséquences du postulat de symétrisation de manière très spectaculaire (le problème utilise l'annexe 11.A). Plusieurs expériences de collision sont réalisées mettant en jeu des noyaux de carbone ^{12}C (un boson de spin nul) et son isotope ^{13}C (un fermion de spin 1/2). Les noyaux interagissent par interaction coulombienne. Dans le référentiel du centre de masse, la collision peut s'interpréter comme la diffusion d'une particule fictive de masse $\mu \simeq 6m_p$ (précisément $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$) par un potentiel coulombien $V(r) = +Z^2 e^2/r$ où $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 14.4 \text{ eV}\cdot\text{Å}$ (cf. chapitre 12) et $Z = 6$ la charge du noyau de carbone.

- *Collision entre particules discernables*

Dans un premier temps, on réalise une collision (cf. § 10.5) mettant en jeu un noyau ^{12}C et un noyau ^{13}C , deux particules distinctes donc discernables. Si nous introduisons la longueur caractéristique $a_c = \frac{\hbar^2}{\mu Z^2 e^2}$ et le paramètre sans dimension $\kappa = \sqrt{\frac{2\hbar^2}{\mu Z^2 e^4} E}$, l'amplitude de diffusion s'écrit (§ 135 de [30]) :

$$f_R(\theta) = -\frac{a_c}{2\kappa^2} \frac{\Gamma(1 + i/\kappa)}{\sin^{2+2i/\kappa}(\theta/2)} \frac{\Gamma(1 - i/\kappa)}{\Gamma(1 - i/\kappa)} = \frac{Z^2 e^2}{4E} \frac{e^{i\varphi(\theta, E)}}{\sin^2(\theta/2)} \quad (11.24)$$

où $\varphi(\theta, E)$ est une phase. On retrouve la section efficace de Rutherford, i.e. le résultat classique :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Rutherford}} = |f_R(\theta)|^2 = \frac{Z^4 e^4}{16E^2 \sin^4(\theta/2)}. \quad (11.25)$$

Cette fonction décroît de façon monotone avec l'angle de diffusion, comme l'illustrent les données expérimentales (partie gauche de la figure 11.7).

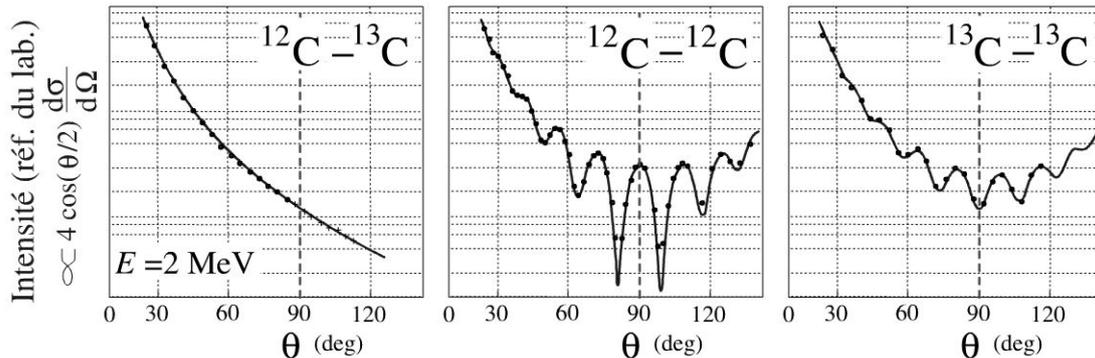


Figure 11.7 – Collisions entre noyaux de carbone.

Le flux de noyaux diffusés dans une direction θ' est mesuré dans le référentiel du laboratoire : il est proportionnel à la section efficace $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{\text{lab.}} = 4 \cos(\theta/2) \frac{d\sigma}{d\Omega}$, représentée en échelle logarithmique en fonction de l'angle de diffusion $\theta = 2\theta'$ dans le référentiel du centre de masse. L'énergie initiale est $E = \frac{1}{2}\mu v^2 = 2 \text{ MeV}$. À gauche : collision entre noyaux discernables $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$. Au milieu : collision entre bosons $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$. À droite : collision entre fermions $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$. Les courbes continues correspondent aux expressions obtenues dans le texte. Données tirées de G.-R. Plattner & I. Sick, Eur. J. Phys. 2, 109 (1981).

1/ Collisions entre noyaux $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$. L'expérience de collision est répétée avec deux bosons identiques de spin nul. Donner l'expression de l'amplitude de diffusion $f_{\text{bosons}}(\theta)$ décrivant la collision entre les deux bosons, en fonction de $f_R(\theta)$. Expliquer les oscillations de la section efficace différentielle de la partie centrale de la figure 11.7. Montrer que la section efficace présente un *maximum* local pour $\theta = \pi/2$.

2/ Collisions entre noyaux $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$. Dans une dernière expérience, la collision est réalisée avec des fermions identiques.

a) Dans un premier temps on ignore le spin des fermions (en pratique cela revient à supposer que les deux fermions sont dans le même état de spin). Quelle est l'expression de l'amplitude de diffusion $f_{\text{fermions}}(\theta)$ décrivant la collision ? Montrer qu'elle s'annule pour $\theta = \pi/2$.

b) Les données expérimentales (partie droite de la figure 11.7) montrent que la section efficace présente un *minimum* local pour $\theta = \pi/2$ mais ne s'annule pas. Comment pouvez-vous expliquer cela ? Justifier que l'amplitude des oscillations de $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{\text{fermions}}$ est plus petite que celles de $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{\text{bosons}}$, ce qu'on constate sur la figure.

3/ Les noyaux « sentent-ils » ou non le 7ème neutron ? Un point très important de la discussion est que, dans les trois expériences, les neutrons des noyaux ^{12}C et ^{13}C n'interviennent pas dans l'interaction, mais seulement pour déterminer la 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* : les deux noyaux ne sont sensibles qu'à leurs *charges électriques*, identiques, mais pas à leurs *charges hadroniques*, qui diffèrent. Justifier que les données expérimentales de la figure 11.8 confirment cette interprétation. Estimer la distance minimale d'approche entre les noyaux de carbone dans l'expérience de Plattner & Sick. Comparer avec la taille du noyau (i.e. la portée de l'interaction forte), donnée, dans le modèle de la goutte liquide, par $r_A \simeq A^{1/3} \times 1.25 \text{ fm}$, où A est le nombre de nucléons [47].

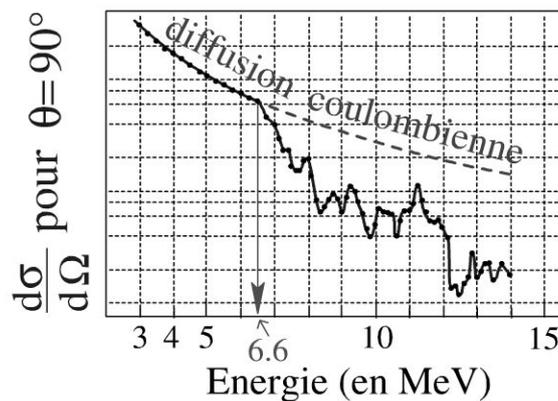


Figure 11.8 - Collisions entre deux noyaux de carbone ^{12}C .

Section efficace différentielle en fonction de l'énergie E . La ligne continue prolongée par les tirets représente le comportement $1/E^2$ caractéristique de la diffusion coulombienne, éq. (11.25) ou plutôt (B.36). Données tirées de D. A. Bromley, J. A. Kuehner & E. Almqvist, Phys. Rev. Lett. 4, 365 (1960).

ATOME D'HYDROGÈNE

12

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 dépasserons cette analyse qualitative pour faire des prédictions quantitatives (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, que nous ne mènerons pas, 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 fictive soumise à une force centrale en $1/r^2$. Nous verrons que l'équation de Schrödinger peut 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 oublierons le spin qui jouera peu de rôle dans ce chapitre). Nous notons \vec{r}_1, \vec{p}_1 (resp. \vec{r}_2, \vec{p}_2) la position et l'impulsion de l'électron (resp. du proton). L'hamiltonien du système est donné par :

$$H_{\text{atome}} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(r) \quad \text{où} \quad r = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\| \quad (12.1)$$

$V(r) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -e^2/r$ est le potentiel coulombien.

La première étape consiste à rendre le problème *séparable*. Pour cela nous introduisons deux couples de variables : d'une part la position et la vitesse du centre de masse

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad \text{et} \quad \vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \quad (12.2)$$

et d'autre part la coordonnée relative et la vitesse relative

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad \text{et} \quad \vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2. \quad (12.3)$$

Nous voyons que l'énergie cinétique s'exprime comme $\frac{1}{2}m_1\vec{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\vec{v}_2^2 = \frac{1}{2}M\vec{V}^2 + \frac{1}{2}\mu\vec{v}^2$ où $M = m_1 + m_2$ et $\frac{1}{\mu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ sont respectivement la masse totale et la masse réduite. Nous introduisons les moments conjugués correspondant

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad \text{et} \quad \frac{\vec{p}}{\mu} = \frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2}. \quad (12.4)$$

On vérifie que les couples de nouvelles variables satisfont des relations de commutation canoniques : $[R_x, P_x] = [r_x, p_x] = \dots = i\hbar$ et $[R_x, p_x] = [r_x, P_x] = \dots = 0$. Finalement 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* (le problème est *séparable*).

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. Utilisons 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 coulombien e^2 . Nous « fabriquons » des échelles de longueur, énergie, etc., à partir de ces trois ingrédients.

- *Constante de couplage*

La constante de couplage coulombien est :

$$e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 14.399\,644\,(1) \text{ eV } \text{Å} \quad (12.6)$$

Elle a la même dimension que le produit de constantes fondamentales :

$$\hbar c = 1973.269\,68\,(17) \text{ eV } \text{Å} \quad (12.7)$$

(il est commode de retenir $\hbar c \simeq 200 \text{ eV}\cdot\text{nm}$), ce qui permet d'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 § 14.1). Elle caractérise l'intensité de l'interaction électromagnétique. Sa faible valeur montre que l'interaction électromagnétique est dans un régime dit 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 fixés. 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 si $a = 2$ et $b = c = -1$. Cette échelle est appelée le rayon de Bohr

$$a_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\,177\,2108\,(18) \text{ \AA} \quad (12.9)$$

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 ($m_e c^2 \simeq 511 \text{ keV}$) :

$$R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_B} = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 = 13.605\,6923\,(12) \text{ eV} \quad (12.10)$$

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 la masse relative μ).

• *Vitesse*

Les valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle sont simplement reliées à l'énergie totale (mécanique) : $E = -\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}\langle E_p \rangle$ (théorème du viriel). 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 $E = -R$ est $v \sim \alpha c \approx 2200$ km/s. L'électron tourne vite.

• *Impulsion*

Nous pouvons obtenir une impulsion, soit en partant d'une longueur et en utilisant l'équation de Broglie, soit à partir de la vitesse. Nous aboutissons à $p \sim \hbar/a_B = \alpha m_e c$.

12.1.3 Résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel coulombien

Revenons à la résolution de l'équation de Schrödinger. 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 d'énergies $E < 0$.

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 (8.57) 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 effectif $V_\ell(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}$, caractérisé par une partie répulsive à $r \rightarrow 0$ (pour $\ell \neq 0$) et une partie attractive à $r \rightarrow \infty$.

a) Discussion qualitative et approximation harmonique

Avant de rentrer dans le vif (des calculs) analysons qualitativement le problème. 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 , il existe un spectre de valeurs propres (non dégénérées) 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). L'exercice ci-dessous propose d'obtenir une estimation de ce spectre en utilisant une approximation harmonique (chapitre 7).

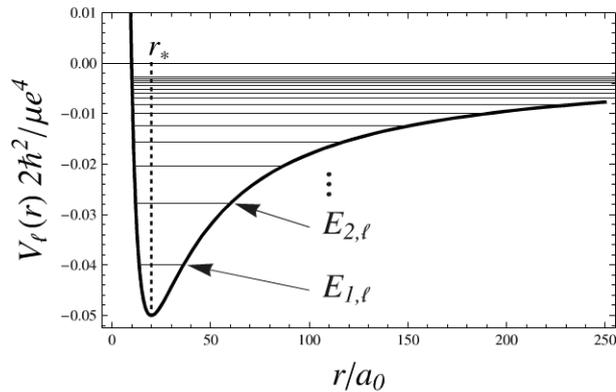


Figure 12.1 - Potentiel effectif $V_\ell(r)$.

À chaque valeur de ℓ correspond un spectre de valeurs propres $E_{p,\ell}$ avec $p \in \mathbb{N}^*$.

Exercice 12.1 (D) On note r_* la position du minimum du potentiel $V_\ell(r)$. Développer $V_\ell(r)$ au voisinage de son minimum. Utiliser une approximation harmonique pour trouver les premiers niveaux d'énergie. Discuter la validité de l'approximation et montrer que les niveaux sont donnés par

$$E_{p,\ell} \simeq \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left[-\frac{1}{\ell^2} + \frac{2p}{\ell^3} + \dots \right] \quad \text{avec } p \in \mathbb{N}^*. \quad (12.14)$$

Comparer avec le résultat exact obtenu plus bas.

b) Équation de quantification

Revenons à la résolution de l'équation différentielle (12.13). Nous suivons la démarche présentée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour l'oscillateur harmonique.

- Étape 1 : Nous introduisons des variables adimensionnées. La longueur caractéristique est

$$a_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (12.15)$$

qui diffère légèrement du rayon de Bohr, défini comme $a_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$: en effet, la masse du proton étant beaucoup plus grande que celle de l'électron, $m_p \simeq 1800m_e$, la masse

réduite μ est très proche de m_e . Nous définissons 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 :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) \chi(\rho) = \kappa^2 \chi(\rho). \quad (12.16)$$

• 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 comme¹ $R(r) \propto r^\ell$.

Si l'on considère le comportement à l'infini, on peut négliger les termes potentiels dans (12.17), donc $\chi(\rho) \propto e^{-\kappa\rho}$.

• 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 de Laguerre (cf. annexe A)

$$\rho y''(\rho) + 2(\ell+1 - \kappa\rho) y'(\rho) + 2[1 - \kappa(\ell+1)] y(\rho) = 0. \quad (12.18)$$

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 : $y_{p,\ell}(\rho) = L_{p-1}^{2\ell+1}(2\rho/(p+\ell))$.

• *Méthode alternative pour obtenir l'équation de quantification*

La structure de l'équation différentielle linéaire, une combinaison linéaire de polynômes (de degré 1) que multiplie 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

1. La 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 $\ell = 0$, la solution $\chi(\rho) \rightarrow \text{cte}$ pour $\rho \rightarrow 0$ est 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 (rappelons que $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})$, cf. annexe 2.B).

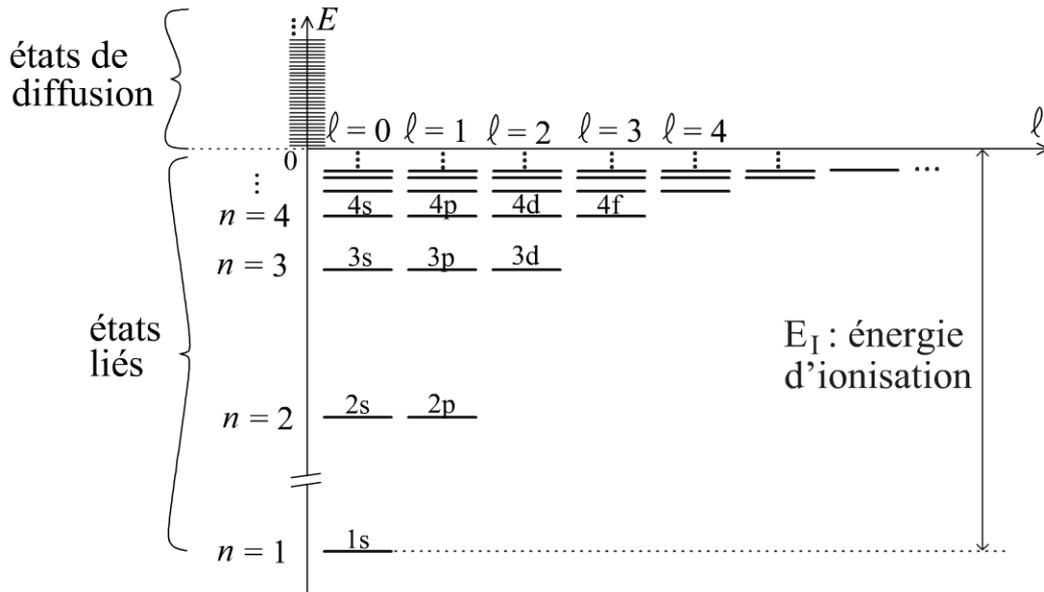


Figure 12.2 - Spectre des états liés de l'atome d'hydrogène.

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).

relation de récurrence sur les coefficients : $a_s = 2 \frac{\kappa(s+\ell)-1}{s(s+2\ell+1)} a_{s-1}$. 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 est donc ici $a_p = 0$, i.e. $\kappa(p + \ell) = 1$. Le paramètre $\kappa_{p,\ell} = 1/(p + \ell)$ est quantifié, et donc l'énergie est également quantifiée : $E_{p,\ell} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(p+\ell)^2}$ 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 $n = p + \ell$.

c) Nombres quantiques, dégénérescences et notations spectroscopiques

Nous introduisons $n = \ell + p$, appelé *nombre quantique principal*. Nous écrivons :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{pour } n \in \mathbb{N}^* \text{ et } \ell = 0, \dots, n-1 \quad (12.19)$$

Le spectre des énergies est représenté sur la figure 12.2.

Nous analysons maintenant les dégénérescences des niveaux d'énergie. Tout d'abord les énergies sont indépendantes du nombre quantique m , ce qui traduit l'invariance par rotation du problème. La dégénérescence des niveaux selon le nombre

quantique ℓ trouve son origine dans une symétrie propre au cas du potentiel central en $1/r$ (et de l'oscillateur harmonique isotrope 3D). Cette symétrie est associée à la conservation du vecteur de Laplace-Runge-Lenz $\vec{K} = \frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{\ell} - e^2 \frac{\vec{r}}{r}$. L'existence de cette loi de conservation était connue en astronomie (elle est liée à l'intégrabilité du problème dans un champ de force en $1/r^2$, i.e. à l'existence de trajectoires elliptiques fermées ; le vecteur de Lenz peut en effet être relié à l'excentricité de la trajectoire elliptique). La symétrie complète de l'hamiltonien est générée par les six opérateurs $\vec{\ell}$ et \vec{K} dont les composantes satisfont à l'algèbre de Lie du groupe SO(4), le groupe des rotations dans \mathbb{R}^4 (cf. exercice 12.4).

Finalement, la dégénérescence du niveau E_n est donnée par

$$d_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2, \tag{12.20}$$

ou plutôt $d_n = 2n^2$ si on prend en compte la dégénérescence de spin de l'électron.

Les fonctions d'onde complètes sont étiquetées par trois nombres quantiques :

$$\boxed{\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)} \tag{12.21}$$

Comme on a vu plus haut, la partie radiale de la fonction d'onde s'exprime en terme des polynômes de Laguerre (définis dans l'annexe A)

$$R_{n,\ell}(r) = \frac{2^{\ell+1}}{n^{\ell+2}} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{a_0^3 (n+\ell)!}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2r/na_0) e^{-r/na_0}. \tag{12.22}$$

Ces fonctions sont normalisées comme $\int_0^{\infty} dr r^2 R_{n,\ell}^2(r) = 1$. On peut calculer les premières fonctions radiales : $R_{1,0}(r) = 2e^{-r}$, $R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - r/2)e^{-r/2}$, $R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$ (on a fait $a_0 = 1$).

Pour désigner les différents niveaux (n, ℓ) , on utilise couramment les notations spectroscopiques données dans le tableau 12.1.

Tableau 12.1 - Notations spectroscopiques.

Dans la dernière colonne, nous indiquons le nombre maximal d'électrons occupant un niveau pour n et ℓ fixés.

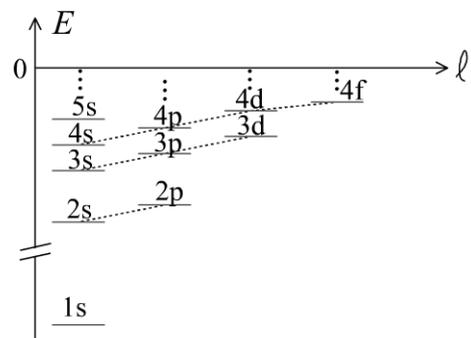
moment ℓ		notation	$2(2\ell + 1)$
0	→	s	2
1	→	p	6
2	→	d	10
3	→	f	14
⋮	⋮	⋮	

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 [44, 30, 37]). 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 l'exercice 8.9). 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.

Figure 12.3 – Spectre du potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$.

Allure schématique du spectre des états liés de l'hamiltonien pour le potentiel effectif vu par l'électron d'un atome.



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 $V_{\text{eff}}(r) \approx -e^2/r$. On pourrait écrire $V_{\text{eff}}(r) = -Z_{\text{eff}}(r)e^2/r$ où la charge effective $Z_{\text{eff}}(r)$ interpole entre 1 et $Z - 1$. Ce potentiel, qui décrit la distribution moyenne des charges électriques dans 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 quantique 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 12.3, le niveau 4s en dessous du niveau 3d ; le remplissage des orbitales se fait donc dans l'ordre : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, etc., comme on le voit sur le tableau périodique des éléments (figure 12.4).

Par exemple, 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 troisième électron occupe l'orbitale suivante $1s^2 2s^1$, etc.

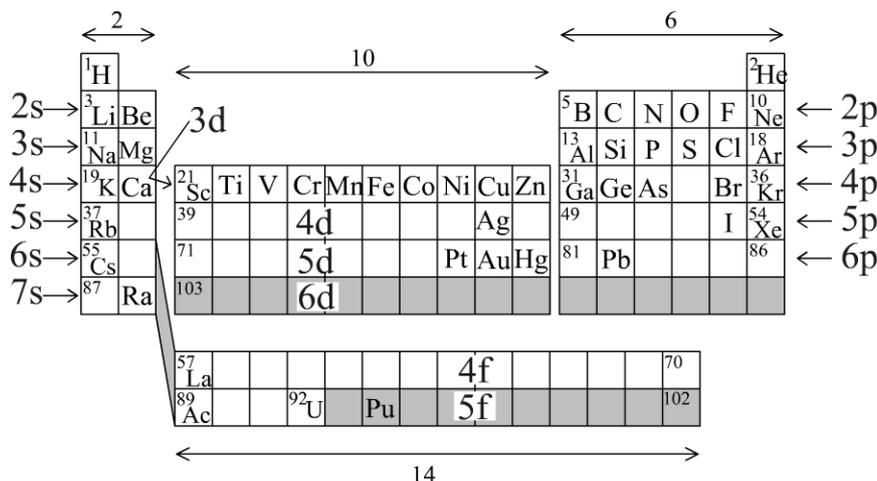


Figure 12.4 - Structure du tableau de Mendeleïev.

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^{2,3}. 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 plus stables. La figure 12.5, qui représente l'énergie de première ionisation (énergie pour arracher un électron) en fonction du numéro atomique, illustre ce point : l'énergie d'ionisation est maximale pour des couches pleines, par exemple pour les gaz nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe. *A contrario*, juste après les gaz rares, les atomes alcalins de la première colonne, Li, Na, K, Rb, Cs, sont caractérisés par des énergies d'ionisation très basses : l'électron de la couche s est peu lié à l'atome.

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'abrégier la description de la structure électronique

2. On pourrait arguer que je n'ai pas rendu assez hommage à la chimie dans ces notes. 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.

3. On trouvera le tableau à l'adresse : <http://www.webelements.com/webelements/index.html>

12.2. Atomes et classification de Mendeleïev

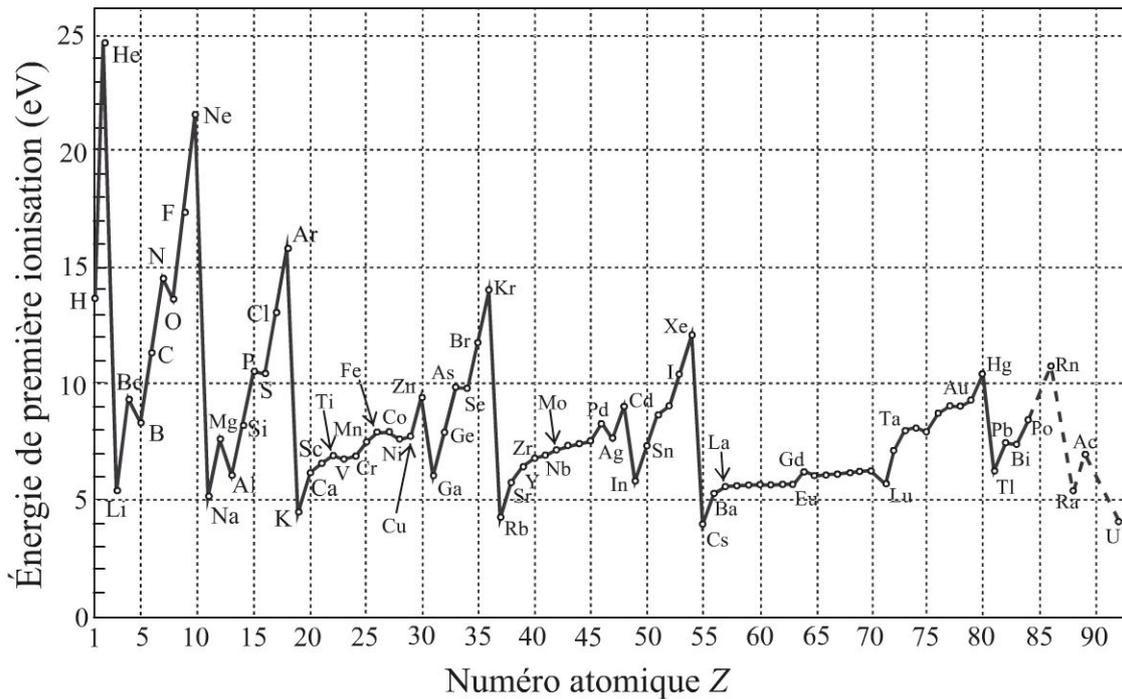


Figure 12.5 - Énergies de première ionisation des atomes.

Les pics correspondent aux atomes dont les couches sont pleines, donc plus stables. Données tirées de la référence [30].

en utilisant le gaz rare⁴ précédent l'élément. La structure du carbone sera notée $[C]=[He]2s^22p^2$.

Exceptions. Notons toutefois que le remplissage des couches électroniques en augmentant Z peut réserver des surprises, conséquences subtiles de l'interaction entre électrons. 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 simple : tout comme le cuivre, l'argent et l'or présentent un remplissage partiel de la couche s , $[Ag]=[Kr]4d^{10}5s^1$ pour l'argent, plus favorable énergétiquement que le remplissage $4d^95s^2$ auquel nous pourrions penser à la lecture du tableau de Mendeleïev. On 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 $4s$

4. Les premiers gaz rares sont : hélium $[He]=1s^2$, néon $[Ne]=[He]2s^22p^6$, argon $[Ar]=[Ne]3s^23p^6$, krypton $[Kr]=[Ar]3d^{10}4s^24p^6$, etc.

Tableau 12.2 – Première ligne des métaux de transition.

Structures électroniques de quelques métaux de transition : remplissage de la couche 3d.

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	cuiivre	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ *
30	zinc	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²

et 3d, il se peut que de petits effets plus subtils 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. Deux exemples de l'effet des corrélations électroniques sont discutés dans les problèmes 13.2 et 13.3.

On trouvera des discussions détaillées dans les ouvrages [30, 17] où d'autres effets très intéressants sont discutés.

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 connus est le plutonium ($Z = 94$), qui existe sous la forme de plusieurs isotopes, dont le plus stable est ²⁴⁴Pu, avec une demie-vie de 80 millions d'années (c'est l'isotope ²³⁹Pu (demie-vie de 24000 ans) qui est produit dans les centrales nucléaires).

Exercice 12.2 (MF) Taille des atomes

Comment définir la taille d'un atome ? Dépend-elle fortement du numéro atomique Z ?

• Propriétés chimiques des atomes

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, etc.) possèdent un électron peu lié sur leur couche externe et réagissent facilement avec les halogènes de l'avant dernière colonne (fluor, chlore, etc.) et forment des sels ioniques comme par exemple NaCl (le sel de table). Les atomes de la dernière colonne (hélium, néon, argon, krypton,

xénon etc.) 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).

Il est tout à fait remarquable que ce cours élémentaire sur l'atome d'hydrogène nous ait permis de comprendre l'origine de la classification périodique (notamment l'apparition des nombres « magiques » 2, 6, 10, etc., cf. figure 12.5). Rappelons que cette classification résulte de 100 ans (?) d'études des propriétés chimiques des éléments.

• *Une idée sur l'origine de la liaison chimique*

Lorsque des atomes s'approchent, ils peuvent avoir intérêt, énergétiquement, à mettre certains de leurs électrons en commun. En se délocalisant sur plusieurs atomes, les électrons forment la *liaison covalente* ou *liaison chimique* stabilisant la molécule.

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 il abaisse son énergie cinétique. La configuration de droite (figure 12.6) est donc plus favorable énergétiquement. Bien que très incomplète, cette discussion simplissime nous donne une idée de l'origine de la liaison chimique. 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 - Liaison chimique.

À gauche : état non lié. À droite : état lié (ion H_2^+). La zone grise représente la région explorée par l'électron (l'extension de la fonction d'onde).



À retenir

- Échelles atomiques typiques.
- 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).
- La structure des fonctions d'onde : $\psi_{n,\ell,m} = r^\ell \times (\text{polynôme en } r) \times e^{-r/na_0} Y_\ell^m(\theta, \varphi)$.

Pour en savoir plus

- Pour une analyse détaillée des fonctions d'onde des états liés et les états de diffusion : chapitre 19 de [4].

Exercice

12.3 (F) Ions hydrogénoïdes

Nous considérons l'atome du numéro atomique Z ionisé $Z - 1$ fois. L'énergie de l'électron s'écrit $H = \frac{1}{2\mu}\vec{p}^2 - \frac{Ze^2}{r}$. Donner le spectre des énergies. À partir de quelle valeur de Z les effets relativistes ne pourront-ils plus être négligés ?

12.4 (D) Symétries de l'atome H

Nous étudions l'origine de la symétrie particulière du spectre de l'atome d'hydrogène. Nous introduisons vecteur de Runge-Lenz est défini comme $\vec{K} = \frac{1}{\mu}\vec{p} \times \vec{\ell} - e^2\frac{\vec{r}}{r}$. Montrer que $[\vec{K}, H] = 0$. Calculer les commutateurs $[K_i, K_j]$ puis les commutateurs $[\ell_i, K_j]$. Déduire que les six opérateurs $\vec{\ell}$ et \vec{K} satisfont à l'algèbre de Lie des 6 générateurs du groupe $SO(4)$.

MÉTHODES D'APPROXIMATION

13

Jusqu'à présent nous avons étudié l'équation de Schrödinger dans des cas où il existait une solution analytique : boîte quantique, oscillateur harmonique, états propres du moment cinétique, atome d'hydrogène. Pour le mécanicien 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. Dans ce chapitre, nous décrivons plusieurs méthodes d'approximation : la méthode des perturbations, dans le cas d'une perturbation stationnaire (le cas où la perturbation dépend du temps sera discuté au chapitre 15). Dans une très brève section, nous donnons l'idée de la méthode variationnelle. Enfin nous décrivons rapidement la méthode JWKB (approximation semiclassique).

La méthode des perturbations, qui sera discutée le plus en détail, trouvera plusieurs applications (problèmes en annexe et chapitres ultérieurs).

13.1 MÉTHODE DES PERTURBATIONS – CAS STATIONNAIRE

13.1.1 Principe de la méthode

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

$$f(x, \epsilon) = 0 \quad (13.1)$$

où ϵ est un paramètre et x l'inconnue. Supposons que nous ne soyons 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 : $x_1 \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, 0) + \epsilon \frac{\partial f}{\partial \epsilon}(x_0, 0) = 0$. On trouve x_1 :

$$x_\epsilon = x_0 - \epsilon \frac{\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(x_0, 0)}{\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, 0)} + O(\epsilon^2). \quad (13.2)$$

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 (F) Résoudre l'équation $\epsilon x^3 + x^2 - 1 = 0$ dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$ en utilisant la méthode des perturbations. La méthode permet-elle ici d'obtenir toutes les solutions ?

13.1.2 Position du problème

Appliquons cette idée pour la recherche du spectre de valeurs propres d'un opérateur. Cherchons le spectre de l'hamiltonien $H = H_0 + W$, somme de l'hamiltonien H_0 dont le spectre est supposé connu et de la « petite » perturbation W (il faudra préciser ce que nous entendons par « petite »). 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 :

$$|\psi\rangle = |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \dots \quad (13.3)$$

$$E = \epsilon_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots \quad (13.4)$$

où « $|n\rangle = O(W^n)$ » et « $\epsilon_n = O(W^n)$ ». Nous utiliserons la notation « $O(W^n)$ » pour désigner un terme d'ordre n dans la perturbation W (plus précisément dans une échelle caractérisant la perturbation). Nous injectons ces développements dans l'équation aux valeurs propres $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$:

$$(H_0 + W)(|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \dots) = (\epsilon_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots)(|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \dots) \quad (13.5)$$

et identifions les termes d'ordre n dans la perturbation :

$$H_0 |0\rangle = \epsilon_0 |0\rangle \quad (13.6)$$

$$W |0\rangle + H_0 |1\rangle = \epsilon_1 |0\rangle + \epsilon_0 |1\rangle \quad (13.7)$$

$$W |1\rangle + H_0 |2\rangle = \epsilon_2 |0\rangle + \epsilon_1 |1\rangle + \epsilon_0 |2\rangle \quad (13.8)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

L'idée de la résolution est *réursive* : on résout l'équation à l'ordre 0. On utilise cette solution pour résoudre celle à l'ordre 1, etc.

13.1. Méthode des perturbations – cas stationnaire

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 le cas où la valeur propre est non dégénérée, puis le cas où elle est dégénérée.

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.

13.1.3 Valeur propre de H_0 non dégénérée

ε_0 correspond à 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 l'équation (13.7) par $\langle \varphi_m |$, 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 :

$$\langle \varphi_m | 1 \rangle = \frac{\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (13.10)$$

ce qui conduit à¹

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \text{ t.q. } m \neq n} |\varphi_m\rangle \frac{\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_m^0} + O(W^2) \quad (13.11)$$

En l'absence de dégénérescence, et puisque l'état propre de H est « proche » de celui de H_0 , nous pouvons indiquer les états propres de H 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. Finalement :

$$E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{m \text{ t.q. } m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + O(W^3) \quad (13.12)$$

1. Remarquons que la condition de normalisation nous a donné la condition $\text{Re}\langle 0|1\rangle = 0$. Nous justifions maintenant qu'il est toutefois possible de choisir le vecteur de telle sorte que $\langle 0|1\rangle = 0$. Imaginons que l'équation (13.11) contienne un terme $i\alpha|\varphi_n\rangle$ d'ordre W^1 . La normalisation impose $\alpha \in \mathbb{R}$. Un tel terme peut toujours être éliminé grâce à la multiplication du vecteur par une phase globale : $e^{-i\alpha} [|\varphi_n\rangle + i\alpha|\varphi_n\rangle + |1\rangle + O(W^2)] = |\varphi_n\rangle + |1\rangle + O(W^2)$. QED.

• *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 $\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle$, i.e. les couplages, sont plus petits que les différences d'énergies $E_n^0 - E_m^0$.

• *Illustration*

Considérons l'hamiltonien représenté par la matrice :

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} W_1 & W_{12} \\ W_{12}^* & W_2 \end{pmatrix} \quad (13.13)$$

Nous supposons que les éléments de matrice de W sont beaucoup plus petits que la différence $E_1^0 - E_2^0$. En utilisant (13.12) nous obtenons :

$$E_1 = E_1^0 + W_1 + \frac{|W_{12}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \dots \quad (13.14)$$

Ce résultat peut être comparé avec les expressions obtenues au chapitre 5 :

$$E_{\pm} = \frac{E_1^0 + W_1 + E_2^0 + W_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1^0 + W_1 - E_2^0 - W_2}{2}\right)^2 + |W_{12}|^2}. \quad (13.15)$$

Nous vérifions que pour $E_1^0 > E_2^0$, le développement de E_+ coïncide avec (13.14).

13.1.4 Valeur propre de H_0 dégénérée

Supposons maintenant que la valeur propre $\varepsilon_0 = E_n^0$ est dégénérée, associée à d_n vecteurs propres $|\varphi_{n,j}\rangle$, avec $j = 1, \dots, d_n$. 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 :

$$\Pi_n \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^{d_n} |\varphi_{n,j}\rangle \langle \varphi_{n,j}|. \quad (13.16)$$

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

13.1. Méthode des perturbations – cas stationnaire

au problème de la diagonalisation d'une matrice de dimension d_n . Nous notons $\varepsilon_{1,j}$ et $|\tilde{\varphi}_{n,j}\rangle$ les d_n couples de valeurs propres et vecteurs propres de la matrice $d_n \times d_n$ représentant l'opérateur $W^{(\mathcal{E}(E_n^0))} \stackrel{\text{def}}{=} \Pi_n W \Pi_n$. Les valeurs propres de H , à l'ordre 1 dans la perturbation, sont données par :

$$\boxed{E_{n,j} = E_n^0 + \varepsilon_{1,j} + O(W^2)} \quad (13.18)$$

On parle de *levée de dégénérescence* (partielle ou totale). Les nouveaux vecteurs propres $|\tilde{\varphi}_{n,j}\rangle$ sont obtenus à l'ordre 0 dans la perturbation, puisqu'ils sont vecteurs propres d'une matrice, $W^{(\mathcal{E}(E_n^0))}$, dont tous les éléments sont du même ordre.

• Illustration

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

$$H = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & E_1^0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & 0 & E_2^0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & E_3^0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & W_{12} & W_{13} & W_{14} & \cdots \\ W_{12}^* & 0 & W_{23} & W_{24} & \cdots \\ \hline W_{13}^* & W_{23}^* & 0 & W_{34} & \cdots \\ W_{14}^* & W_{24}^* & W_{34}^* & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (13.19)$$

où nous supposons que E_1^0 est la seule valeur propre dégénérée de H_0 . La restriction $\Pi_1 W \Pi_1$ de la perturbation dans le sous espace propre $\mathcal{E}(E_1^0)$ correspond au premier bloc 2×2 sur la diagonale. En utilisant la méthode des perturbations on obtient immédiatement les valeurs propres à l'ordre W^1 et les vecteurs propres correspondant (à l'ordre W^0)

$$E_{1,1} = E_1^0 - |W_{12}| + O(W^2) \quad \longrightarrow \quad |\tilde{\varphi}_{1,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\varphi_{1,1}\rangle - e^{-i\varphi}|\varphi_{1,2}\rangle] \quad (13.20)$$

$$E_{1,2} = E_1^0 + |W_{12}| + O(W^2) \quad \longrightarrow \quad |\tilde{\varphi}_{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\varphi_{1,1}\rangle + e^{-i\varphi}|\varphi_{1,2}\rangle] \quad (13.21)$$

$$E_2 = E_2^0 + O(W^2) \quad \longrightarrow \quad |\varphi_2\rangle \quad (13.22)$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

où $W_{12} = |W_{12}|e^{i\varphi}$.

• Conclusion

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 propres.

13.2 LA MÉTHODE VARIATIONNELLE

Reprenons l'analyse de l'équation (13.1) : l'idée générale de la méthode variationnelle consiste à proposer une forme approchée pour la solution $x_\epsilon^{\text{approx}} = \chi(\epsilon; \{\lambda_1, \dots, \lambda_n\})$, où la fonction test χ 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 χ 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 de ϵ (un élément d'un espace fonctionnel de dimension 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 illustration concrète en mécanique quantique.

Application : état fondamental pour un potentiel quartique

Nous cherchons l'énergie E_0 de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger pour un potentiel quartique

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{3}\alpha x^4 \quad (13.23)$$

(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 . Un critère d'optimisation naturel consiste à minimiser l'énergie de cet état $E_{\psi_{\text{test}}}(a) = \langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle$ (le théorème de Ritz nous assure que $E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0 \forall |\psi\rangle$ normalisé, où E_0 est l'énergie fondamentale que l'on cherche à approcher).

13.3. La méthode JWKB et l'approximation semiclassique

Il est facile de montrer que l'énergie de l'état est $E_{\psi_{\text{test}}}(a) = \frac{1}{2a^2} + \frac{1}{4}\alpha a^4$. Le premier terme cinétique est minimal lorsque l'état est délocalisé ($a \rightarrow \infty$); à l'inverse, le terme de confinement (énergie potentielle) est minimal lorsque l'extension de l'état est réduite ($a \rightarrow 0$). La valeur optimale de a qui minimise $E_{\psi_{\text{test}}}(a)$ correspond donc à un compromis entre ces deux contraintes : on obtient $a = \alpha^{-1/6}$, ce qui nous donne la valeur approchée de l'énergie

$$E_0^{\text{var}} = \frac{3}{4}\alpha^{1/3}. \quad (13.24)$$

On peut la comparer à la valeur trouvée numériquement $E_0 \simeq 0,7352\alpha^{1/3}$. Sur la figure 13.1, nous comparons la fonction d'onde variationnelle (gaussienne) avec la fonction d'onde obtenue numériquement. Même si les deux fonctions sont très proches, un examen attentif montre que la décroissance à grande distance est assez différente dans les deux cas.

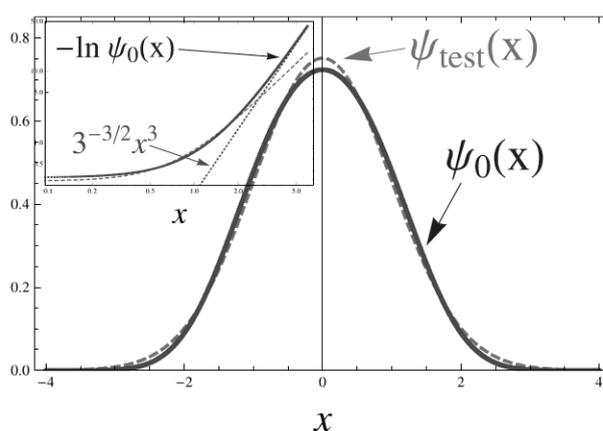


Figure 13.1- Méthode variationnelle.

Comparaison entre la fonction d'onde test (gaussienne en tirets) et la fonction d'onde obtenue numériquement. L'insert montre que le comportement asymptotique de cette dernière, $\psi_0(x) \sim \exp -|x/\sqrt{3}|^3$ (pointillés), est assez différent de la gaussienne.

13.3 LA MÉTHODE JWKB ET L'APPROXIMATION SEMICLASSIQUE

Une autre méthode d'approximation assez utile en mécanique quantique est la méthode *semiclassique*, ou méthode BKW ou WKB ou JWKB ou WKBJ, etc, du nom de quatre de ses promoteurs² Léon Brillouin (1889-1969), Harold Jeffreys (1891-

2. La méthode a des origines mathématiques plus anciennes datant de la première moitié du XIX^e 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).

1989), Hendrik Anthony Kramers (1894-1952) et Gregor Wentzel (1898-1978). La méthode cherche une solution approchée de l'équation de Schrödinger dans la limite *semiclassique*, i.e. 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.

Intéressons nous à l'équation de Schrödinger stationnaire dans une situation unidimensionnelle

$$E \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x), \quad (13.25)$$

que nous étudions dans la 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 :

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar} S(x)}. \quad (13.26)$$

Nous obtenons facilement l'équation satisfaite par $S(x)$:

$$[S'(x)]^2 - i\hbar S''(x) = 2m[E - V(x)]. \quad (13.27)$$

Il est commode d'introduire pour la suite la notation

$$p(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad \text{si } E > V(x) \quad \Rightarrow [S'(x)]^2 - i\hbar S''(x) = +p(x)^2 \quad (13.28)$$

$$\tilde{p}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2m[V(x) - E]} \quad \text{si } E < V(x) \quad \Rightarrow [S'(x)]^2 - i\hbar S''(x) = -\tilde{p}(x)^2. \quad (13.29)$$

Nous cherchons maintenant la solution de l'équation différentielle non linéaire (13.27) 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.

$$S_0(x) = \pm \int^x dx' p(x') \quad \text{si } E > V(x) \quad (13.30)$$

$$S_0(x) = \pm i \int^x dx' \tilde{p}(x') \quad \text{si } E < V(x). \quad (13.31)$$

À l'ordre 1 nous obtenons $2S'_1 = i\hbar S''_0/S'_0$ i.e $S_1 = \frac{1}{2}i\hbar \ln S'_0$

$$S_1(x) = \frac{1}{2}i\hbar \ln p(x) \quad \text{si } E > V(x) \quad (13.32)$$

$$S_1(x) = \frac{1}{2}i\hbar \ln \tilde{p}(x) \quad \text{si } E < V(x). \quad (13.33)$$

13.3. La méthode JWKB et l'approximation semiclassique

En conclusion, dans une région **autorisée classiquement**, la solution approchée de l'équation de Schrödinger est donnée par la superposition de deux fonctions propagatives

$$\psi^{\text{WKB}}(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[A e^{+\frac{i}{\hbar} \int^x dx' p(x')} + B e^{-\frac{i}{\hbar} \int^x dx' p(x')} \right] \quad \text{si } E > V(x) \quad (13.34)$$

alors que dans les régions **interdites classiquement**, elle combine deux solutions évanescentes

$$\psi^{\text{WKB}}(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{\tilde{p}(x)}} \left[C e^{+\frac{1}{\hbar} \int^x dx' \tilde{p}(x')} + D e^{-\frac{1}{\hbar} \int^x dx' \tilde{p}(x')} \right] \quad \text{si } E < V(x) \quad (13.35)$$

- **Validité**

La recherche d'une solution sous forme d'un développement $S(x) = S_0(x) + S_1(x) + S_2(x) + \dots$ se justifie si $S_0 \gg S_1 \gg S_2 \gg \dots$. En écrivant plutôt $S'_1 \ll S'_0$, nous obtenons $\hbar p'(x)/p(x) \ll p(x)$, i.e. $[\hbar/p(x)]' \ll 1$. Nous reconnaissons la longueur d'onde de Broglie $\lambda_{dB}(x) \stackrel{\text{def}}{=} h/p(x)$, ce qui permet d'obtenir la forme suggestive :

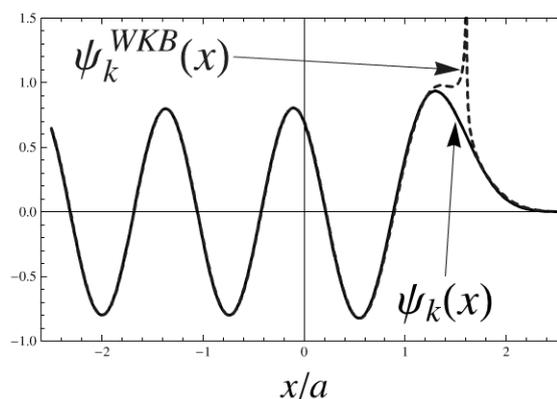
$$\left| \frac{d\lambda_{dB}(x)}{dx} \right| \ll 1. \quad (13.36)$$

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).

En particulier, les solutions semiclassiques ne permettent pas de discuter la dynamique de la particule au voisinage des points de rebroussement, ce qui est illustré sur un exemple sur la figure 13.2.

Figure 13.2 - Approximation JWKB.

Pour le potentiel $V(x) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} e^{2x/a}$, comparaison de la solution donnée par l'approximation JWKB (en tirets) avec l'état stationnaire exact $\psi_k(x) = \frac{1}{\pi} \sqrt{2ka} \text{sh}(\pi ka) K_{ika}(e^{x/a})$ d'énergie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (où $K_\nu(z)$ est une fonction de Bessel modifiée). L'écart entre les deux solutions est visible au voisinage du point de rebroussement en $x/a \simeq 1.6$.



• *Principe du raccordement des solutions propagatives et évanescentes*

Nous expliquons le principe de raccordement des solutions propagatives (13.34) et évanescentes (13.35). Au voisinage du point tournant, x_E tel que $V(x_E) = E$, le potentiel peut être linéarisé. L'équation différentielle $\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) \simeq V'(x_E)(x - x_E)\psi(x)$ est l'équation d'Airy. Considérons par exemple le cas d'un bord réfléchissant (par exemple le potentiel de la figure 1.8 au voisinage de $x = b$). La solution de l'équation d'Airy décroissant pour $x \rightarrow \infty$ doit être retenue, notée $\psi(x) \simeq \text{Ai}[V'(b)^{1/3}(x - b)]$. Le comportement $\text{Ai}(z \rightarrow +\infty) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}z^{1/4}} \exp -\frac{2}{3}z^{3/2}$ s'identifie avec (13.35) pour $C = 0$. L'analyse du comportement asymptotique de la fonction d'Airy (du côté autorisé classiquement), $\text{Ai}(z \rightarrow -\infty) \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi(-z)^{1/4}} \cos(\frac{2}{3}(-z)^{3/2} - \frac{\pi}{4})$ s'identifie avec (13.34) et nous montre que la phase relative entre les deux termes de (13.34) (phase due à la réflexion sur la barrière de potentiel) est $\pi/2$, i.e. $B = iA$.

13.3.1 Applications

a) Règle de quantification semiclassique

Une application importante de la méthode JWKB, i.e. des formules (13.34) et (13.35) 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 1.8 et cherchons une condition permettant de déterminer le spectre des états liés (de manière approchée). L'expression (13.34) 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 $\Delta\Phi_{\text{aller}} = \frac{1}{\hbar} \int_a^b dx p(x)$ 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 réflexions : celle-ci dépend de la nature des bords (figure 13.3). Par exemple nous venons de voir que la réflexion sur un bord « mou » produit une phase $\pi/2$. Lorsqu'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 $\Phi_{\text{réflexion}} = \pi$. Dans la situation de la figure 1.8 on a donc $\Delta\Phi_{\text{réflexions}} = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2}$. Au total, au cours d'une période, la phase accumulée est donc $\Delta\Phi_{\text{tot}} = \Delta\Phi_{\text{aller}} + \Delta\Phi_{\text{retour}} + \Delta\Phi_{\text{réflexions}}$. L'état lié correspond à une condition de *résonance*, i.e. $\Delta\Phi_{\text{tot}} = 2n\pi$ avec $n \in \mathbb{N}$.

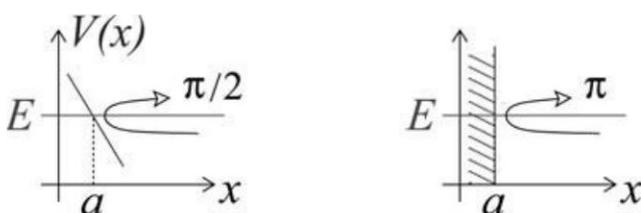


Figure 13.3 - Déphasage par une réflexion.

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).

13.3. La méthode JWKB et l'approximation semiclassique

Finalement nous obtenons la condition de quantification semiclassique :

$$2 \int_a^b dx p(x) = 2\pi\hbar \left(n + \frac{\nu}{4} \right) \quad \text{où} \quad \begin{cases} \nu = 2 & \text{pour deux bords mous} \\ \nu = 0 & \text{pour deux bords durs} \\ \nu = 1 & \text{pour un bord dur et un bord mou} \end{cases} \quad (13.37)$$

(ν est appelé « indice de Maslov »). Le lecteur ayant fait l'exercice 1.3 aura identifié le sens physique du membre de gauche. Nous pouvons réécrire cette équation d'une façon plus suggestive :

$$\boxed{2 \int_a^b dx \sqrt{2m[E_n - V(x)]} = 2 \mathcal{S}(b|a; E_n) = \text{Action sur une période} = h \left(n + \frac{\nu}{4} \right)} \quad (13.38)$$

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 $h = 2\pi\hbar$ (à l'indice de Maslov près).

Nous pouvons illustrer ce résultat sur l'exemple très simple de l'oscillateur harmonique $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$: l'action d'une période est donnée par $2 \mathcal{S}(b|a; E) = 2\pi E/\omega$ (on utilise $\int_0^1 dx \sqrt{1-x^2} = \pi/4$). L'indice de Maslov est dans ce cas $\nu = 2$ et l'équation (13.38) conduit bien au spectre $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ (dans ce cas l'approximation semiclassique est exacte car le potentiel est quadratique).

b) Densité d'états semiclassique

Nous pouvons utiliser (13.38) pour obtenir l'approximation semiclassique de la densité d'états dans la situation unidimensionnelle. En écrivant $\rho(E_n) \approx 1/\delta E_n$ où $\delta E_n \stackrel{\text{def}}{=} E_{n+1} - E_n$ est l'écart entre niveaux, nous voyons que la densité d'états est obtenue en dérivant (13.38) par rapport à l'énergie. Nous reconnaissons la période classique dont l'expression a été obtenue dans l'exercice 1.3 :

$$\boxed{\rho_{\text{Weyl}}(E) = \frac{1}{h} T_{\text{cl}}(E)} \quad (13.39)$$

Ce terme lisse de la densité d'états (en principe une superposition de δ) est appelé « terme de Weyl ».

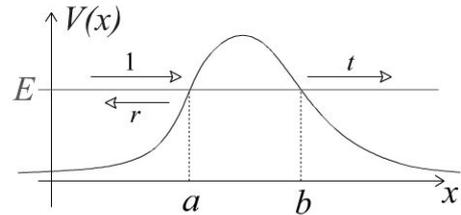
Ce résultat est réminiscent de l'inégalité de Heisenberg temporelle (2.40) : l'équation (13.39) se réécrit $\delta E_n T_{\text{cl}}(E_n) = h$, et relie la période classique à la distance entre niveaux.

c) Transmission 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 13.4). En raccordant les solutions WKB propagatives et évanescentes, nous obtenons l'amplitude de transmission à travers la barrière tunnel

$$t_{\text{WKB}} \sim \exp -\frac{1}{\hbar} \int_a^b dx \sqrt{2m[V(x) - E]} \tag{13.40}$$

Figure 13.4 - Transmission d'une particule d'énergie E à travers une barrière tunnel.



À retenir

- Méthode des perturbations : les résultats (13.11, 13.12, 13.18).

Pour en savoir plus

- Sur la méthode WKB : le chapitre 8 de [44] ou le chapitre VII de l'ouvrage [30].
- Sur la méthode variationnelle : le chapitre 8 de [44] ou le chapitre 14 de [33].

Exercices

13.2 (MF) Spectre semi-classique du potentiel quartique

Trouver le spectre approché du potentiel quartique (13.23) en utilisant la règle de quantification semiclassique (l'intégrale est donnée par la fonction β d'Euler, cf. annexe A).

13.3 (F) Transmission à travers une barrière parabolique

Calculer explicitement la transmission à travers une barrière quadratique $V(x) = -\frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ pour $E < 0$.

13.1 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{J} l'opérateur de moment cinétique et \vec{V} un opérateur vectoriel, i.e. dont les composantes obéissent aux relations de commutation (cf. chapitre 8) :

$$\begin{cases} [J_z, V_x] = i\hbar V_y \\ [J_z, V_y] = -i\hbar V_x \\ [J_z, V_z] = 0 \end{cases} \quad (13.41)$$

(les autres relations de commutation s'obtiennent par permutations circulaires des indices). Ces neuf relations peuvent être écrites de manière plus compacte $[J_i, V_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} V_k$ où ϵ_{ijk} est le tenseur totalement antisymétrique (chapitre 8). 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 :

$$\boxed{\vec{V}^{(\mathcal{E}_j)} = \frac{\langle \vec{V} \cdot \vec{J} \rangle_j}{\langle \vec{J}^2 \rangle_j} \vec{J}^{(\mathcal{E}_j)}} \quad (13.42)$$

$\langle \dots \rangle_j \equiv \langle j, m | \dots | j, m \rangle$ 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) On introduit la notation $V_{\pm} = V_x \pm iV_y$. Montrer que :

$$[J_z, V_z] = 0 \quad (13.43)$$

$$[J_z, V_{\pm}] = \pm \hbar V_{\pm} \quad (13.44)$$

$$[J_+, V_+] = [J_-, V_-] = 0 \quad (13.45)$$

$$[J_+, V_-] = -[J_-, V_+] = 2\hbar V_z \quad (13.46)$$

2) Règles de sélection.

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.

3) Dans cette partie on démontre le théorème. Pour cela on utilise les relations de commutation (13.43,13.44,13.45,13.46).

a) Montrer que :

$$\langle j, m | V_+ | j, m' \rangle = \alpha_+(j) \langle j, m | J_+ | j, m' \rangle \quad \forall m, m' \quad (13.47)$$

et

$$\langle j, m | V_- | j, m' \rangle = \alpha_-(j) \langle j, m | J_- | j, m' \rangle \quad \forall m, m' \quad (13.48)$$

b) Montrer successivement que $\langle j, m | V_z | j, m \rangle = m\hbar \alpha_+(j)$ et $\langle j, m | V_z | j, m \rangle = m\hbar \alpha_-(j)$.

c) Déduire le théorème (13.42).

B. Application : effet Zeeman et facteurs de Landé atomiques

On considère un atome de numéro atomique Z . L'énergie des électrons s'exprime comme :

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (13.49)$$

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 électronique $\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i$.

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 ?

2) **Corrections relativistes.** Nous notons $H_1 = H_0 + W_{\text{rel}}$ l'hamiltonien incluant les termes de corrections relativistes. Dans ce cas les valeurs propres de H_1 , notées E_{nLSJ} , sont repérées par quatre nombres quantiques : un nombre quantique principal, noté n , puis les nombres L , S et J . On note \mathcal{E}_J le sous espace propre associé. Pourquoi les valeurs propres de l'énergie ne dépendent-elles pas du nombre quantique M_J ?

3) **Effet Zeeman.** Dans cette question on traite l'effet d'un terme Zeeman (un champ magnétique dirigé suivant Oz) par la méthode des perturbations. L'hamiltonien complet est $H_{\text{tot}} = H_1 + W_Z$ avec

$$W_Z = -\gamma B(L_z + 2S_z) = \omega_B(L_z + 2S_z). \quad (13.50)$$

On a introduit $\gamma = \frac{q_e}{2m_e} (< 0)$ et $\omega_B = -\gamma B > 0$.

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. Même question pour \vec{S} .

b) Montrer que la dépendance en B des valeurs propres de H_{tot} est donnée par

$$E_{nLS;JM_J}^Z(B) = E_{nLSJ} + g_{LSJ} \hbar \omega_B M_J \quad (13.51)$$

où g_{LSJ} est le facteur de Landé du niveau E_{nLSJ} , qu'on exprimera en fonction de L , S et J .

c) Calculer g_{LSJ} pour $S = 0$ et justifier le résultat. Même question pour S fini et $L = 0$.

d) *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 .

13.2 Mécanisme d'échange - Interaction coulombienne dans l'atome d'hélium

Nous montrons que le principe de Pauli et l'interaction coulombienne sont responsables d'une interaction *effective* ferromagnétique entre les spins des deux électrons de l'atome d'hélium.

L'hamiltonien

$$H = \underbrace{\sum_{i=1,2} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{\|\vec{r}_i\|} \right)}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|}}_W \quad \text{avec } Z = 2 \quad (13.52)$$

décrit l'énergie des électrons dans l'atome d'hélium. Nous notons $\phi_a(\vec{r})$ un état stationnaire de l'ion He^+ $H_{\text{ion}} = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{\|\vec{r}\|}$, et E_a l'énergie correspondante.

1) États propres de H_0 . Dans cette question nous étudions le spectre des deux électrons, sans prendre en compte le terme d'interaction mutuelle W .

- Nous supposons que les deux électrons occupent deux orbitales $|\phi_a\rangle$ et $|\phi_b\rangle$ (un électron dans chaque orbitale). Construire les états stationnaires de H_0 factorisés orbite \otimes spin. Quel est l'intérêt de tels états ? Pourrait-on considérer des états stationnaires non factorisés ?
- Donner le spectre des valeurs propres de H_0 . Discuter les dégénérescences des deux premiers niveaux d'énergie.

2) État fondamental ($1s^2$). Exprimer la correction apportée par le terme d'interaction W à l'énergie du fondamental de H_0 . Estimer l'ordre de grandeur de la correction perturbative. Comparer le résultat perturbatif avec le résultat expérimental : la première ionisation ($\text{He} \rightarrow \text{He}^+$) correspond à une transition de longueur d'onde $\lambda = 1/19.831 \mu\text{m}$. Que pensez-vous de la validité de l'approche perturbative ?

3) Premier niveau excité ($1s2s$). Bien que les orbitales $2s$ et $2p$ soient dégénérées, les états $1s2s$ ont une énergie légèrement plus basse que les états $1s2p$ pour des raisons que nous ne discuterons pas. Nous oublierons donc ces derniers.

Montrer que l'énergie coulombienne lève la dégénérescence entre certains des états de $1s2s$. On exprimera les corrections perturbatives en terme de l'intégrale de Coulomb

$$C_{ab} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\phi_a(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} |\phi_b(\vec{r}_2)|^2 \quad (13.53)$$

et de l'intégrale d'échange

$$J_{ab} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_1)^* \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} \phi_a(\vec{r}_2)^*\phi_b(\vec{r}_2). \quad (13.54)$$

On admet que l'intégrale d'échange $J_{ab} > 0$ (on pourra essayer de le justifier). Faire un diagramme d'énergie. Donner un ordre de grandeur pour la différence d'énergie (l'expérience donne 0.796 eV). Justifier physiquement pourquoi l'état triplet de spin est l'état de plus basse énergie.

4) Hamiltonien effectif. Montrer que, dans le sous-espace $\mathcal{E}(1s2s)$, l'interaction coulombienne peut être décrite de manière effective par l'Hamiltonien

$$H_{\text{eff}} = B + A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (13.55)$$

Exprimer A et B en fonction de C_{ab} et J_{ab} . Pourquoi parle-t-on d'interaction ferromagnétique ? Comparer l'ordre de grandeur de cette interaction effective avec celui de l'interaction dipolaire magnétique.

13.3 Mécanisme de super-échange – Isolant de Mott et antiferromagnétisme

Au milieu des années 1980, la découverte par Berdnoz et Müller de céramiques présentant des propriétés supraconductrices à beaucoup plus haute température que dans les supraconducteurs conventionnels a constitué une avancée majeure de la matière condensée des trente dernières années. Cette découverte a relancé la recherche d'un état supraconducteur à haute température, passant l'année même de cette découverte de $T_c \approx 35$ K dans les oxydes de barium-lanthane-cuivre (LaBaCuO) étudiés par Berdnoz et Müller, à $T_c \approx 93$ K dans YBaCuO. Outre leurs propriétés supraconductrices fascinantes, observées à basse température et fort dopage (en trous ou en électrons), ces matériaux présentent une phase *isolante de Mott et antiferromagnétique* (pour des températures allant jusqu'à quelques 100 K) à dopage nul (un électron par site du réseau cristallin).

L'origine de la phase antiferromagnétique (i.e. de l'interaction entre moments magnétiques voisins tendant à les anti-aligner) n'est pas l'interaction dipolaire magnétique, qui est caractérisée par une échelle d'énergie beaucoup trop petite ($\sim 10^{-5}$ eV) comparativement aux échelles de température auxquelles est observée la phase antiferromagnétique. Elle trouve son origine dans plusieurs ingrédients : l'interaction coulombienne, le principe de Pauli et la délocalisation des électrons sur plusieurs sites du réseau cristallin.

L'objet du problème est de comprendre l'origine de cette interaction *effective* entre spins. Pour cela nous nous intéresserons à un problème beaucoup plus simple : **deux électrons pouvant se déplacer sur deux sites voisins équivalents**, supportant chacun une seule orbitale. Nous pouvons d'ores et déjà expliquer la physique du phénomène que nous étudierons en détail. À cause de l'interaction coulombienne ($\sim qq$ eV), la configuration où les deux électrons occupent des sites distincts est favorisée : c'est la raison pour laquelle le cristal est dans une phase isolante (on parle d'isolant de Mott pour désigner cette propriété induite par l'interaction coulombienne). Si les électrons sont dans un état triplet de spin, ils ne peuvent pas se placer sur la même orbitale (i.e. le même site), à cause du principe de Pauli. En revanche, lorsqu'ils se trouvent dans un état singulet de spin, un électron peut se délocaliser sur les deux orbitales. Cette

faible délocalisation (faible, afin de ne pas augmenter l'énergie coulombienne) suffit à abaisser légèrement l'énergie de l'état singulet, qui sera donc favorisé énergétiquement, comparativement à l'état triplet. Ce mécanisme, proposé en 1934 par Kramers, porte le nom de *super-échange*³.

Espace de Hilbert d'un électron. L'espace de Hilbert d'un électron est $\mathcal{H}_{e^-} = \mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$. Les deux états orbitaux possibles sont l'état $|\phi_a\rangle$ et l'état $|\phi_b\rangle$ décrivant respectivement un électron localisé sur le site a et b (deux atomes voisins équivalents du cristal).

1) Espace de Hilbert de 2 électrons. Construire une base d'états factorisés (non intriqués) orbite \otimes spin. Justifier l'introduction de tels états pour la recherche des états stationnaires du problème.

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) Justifier que le sous espace associé aux états triplet de spin n'est pas couplé à celui des états singulet.
- b) **Hamiltonien H_{cin} .** En l'absence d'interaction entre électrons le problème est séparable : $H_{\text{cin}} = h^{(1)} + h^{(2)}$ où $h^{(i)}$ est l'hamiltonien de l'électron i agissant sur les orbitales comme

$$\begin{cases} h^{(1)}|\phi_a\rangle &= -t|\phi_b\rangle \\ h^{(1)}|\phi_b\rangle &= -t|\phi_a\rangle \end{cases} \quad \text{avec } t \in \mathbb{R}^+ \quad (13.56)$$

Calculer l'action de H_{cin} sur les vecteurs de base construits à la question 1.

- c) **Hamiltonien H_{int} .** Nous faisons l'approximation que H_{int} est diagonal dans la base des orbitales localisées, $\{|\phi_i\rangle \otimes |\phi_j\rangle\}$ avec $i, j \in \{a, b\}$. L'énergie d'interaction vaut $U > 0$ lorsque deux électrons sont sur le même site et est nulle autrement. Déduire la matrice représentant H_{int} dans la base de vecteurs construits à la question 1.

3) Spectre de $H = H_{\text{cin}} + H_{\text{int}}$.

- a) **Analyse perturbative.** En pratique $U \gg t$. Discuter physiquement cette condition. Nous analysons le spectre de H en traitant le terme cinétique non diagonal par perturbation. Calculer la correction à l'énergie du fondamental de H_{int} . Donner la forme approchée du vecteur propre correspondant.

3. Le super-échange implique en principe une transition par un ion intermédiaire, complication ici éludée.

b) **Calcul exact.** Nous introduisons l'opérateur de réflexion, défini par son action sur les orbitales $\mathcal{R}|\phi_a\rangle = |\phi_b\rangle$ et $\mathcal{R}|\phi_b\rangle = |\phi_a\rangle$. Justifier que $[\mathcal{R}, H] = 0$. Montrer que les états de parité différentes ne sont pas couplés par H . Utiliser cette observation pour simplifier la recherche du spectre de H . Tracer les valeurs propres de l'énergie en fonction du couplage t et analyser les dégénérescences.

4) Interaction effective. Lorsqu'on s'intéresse à la physique de basse énergie ($\ll U$) on peut oublier les états d'énergie d'ordre $E \sim U$. Montrer que l'hamiltonien suivant, décrivant une interaction *effective* entre spins électroniques, présente le même spectre que les états de basse énergie de H :

$$H_{\text{eff}} = B + A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (13.57)$$

Préciser les valeurs de A et B permettant d'assurer la coïncidence des spectres des deux hamiltoniens. Quelle est la nature de cette interaction effective (ferromagnétique, tendant à aligner les spins ou antiferromagnétique tendant à les anti-aligner) ?

5) Échange vs. Super-échange. Notons que le problème que nous avons étudié ici 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).

Dresser la liste des similitudes/différences entre la physique décrite dans le problème sur l'échange dans l'atome d'hélium et celui sur le super-échange pour la molécule d'hydrogène.

STRUCTURES FINE ET HYPERFINE DU SPECTRE DE L'HYDROGÈNE

14

Nous avons présenté dans le chapitre 12 une première théorie quantique de l'atome d'hydrogène. Lorsque les résultats de ce modèle (le spectre $E_n = -R/n^2$, $n \in \mathbb{N}^*$) sont confrontés aux expériences, on constate que les niveaux se scindent en sous niveaux sur des échelles d'énergies très inférieures au Rydberg. Notre modèle d'atome d'hydrogène doit donc être affiné et prendre en compte d'autres phénomènes physiques négligés jusque là :

- 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 $v \sim \alpha c$, où $\alpha \simeq 1/137$ est la constante de structure fine. En nous rappelant que l'expression de l'énergie d'une particule libre donnée par la relativité restreinte est $E = mc^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$, nous pouvons attendre des corrections relatives d'ordre¹ $(v/c)^2 \sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$. La prise en compte des effets relativistes donne naissance à une levée de dégénérescence partielle du spectre $E_n = -R/n^2$ appelée « structure fine » et qui sera étudiée dans la prochaine section.
- Lorsque la nature quantique du champ électromagnétique est prise en compte (dans le cadre de l'électrodynamique quantique), le couplage du champ électromagnétique à l'atome conduit à des déplacements des niveaux de l'atome, appelés « corrections radiatives ». Pour les états de moment $\ell = 0$ la correction est du même ordre de grandeur que la structure fine, mais beaucoup plus petite si $\ell \neq 0$.
- Le proton et l'électron sont deux particules de spin 1/2 dont les moments magnétiques sont couplés. Cette petite contribution à l'énergie est responsable d'une levée de dégénérescence appelée « structure hyperfine », qui sera discutée plus bas.
- Le proton et l'électron ont été jusqu'à présent traités comme deux particules ponctuelles. Nous savons aujourd'hui que le proton est un objet composite (composé de 3 quarks) qui a une extension de l'ordre du fermi (10^{-15} m). La distribution de charge du proton n'est donc pas localisée en un point et l'électron est soumis à un potentiel qui diffère du potentiel coulombien aux distances inférieures au fermi. Ceci affecte essentiellement l'énergie des ondes s. Cet effet ne sera pas discuté ici (cf. chapitre XI de [8]).

1. Dans les atomes, les électrons de cœur sont caractérisés par des vitesses $v \sim Z\alpha c$. Pour les grands numéros atomiques Z , les effets relativistes peuvent donc devenir très importants. (cf. exercice 12.3).

14.1 STRUCTURE FINE

La théorie quantique relativiste de l'électron a été développée en 1928 par Dirac. L'étude de l'équation de Dirac est très intéressante mais dépasse le cadre de ce cours. Nous décrivons ici les effets relativistes de façon approchée en étudiant les termes correctifs à l'énergie non relativiste, obtenus par un développement en puissances de $1/c$ de l'hamiltonien de Dirac. Ce développement prend la forme (cf. §33 et §34 de [31] ou chapitre XII de [8]) :

$$H = m_e c^2 + \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r)}_{H_0} - \underbrace{\frac{\vec{p}^4}{8m_e^3 c^2}}_{W_m} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}}_{W_{so}} \vec{\ell} \cdot \vec{S} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(r)}_{W_D} + O(1/c^4) \quad (14.1)$$

où $V(r) = -e^2/r$ est le potentiel coulombien. 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 $W_m \sim \alpha^4 m_e c^2$.

- *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 $\vec{M}_e = \gamma_e \vec{S}$:

$$W_{so} \sim -\gamma_e \vec{B}' \cdot \vec{S} = -\frac{1}{m_e c^2} \frac{dV(r)}{dr} (\vec{v} \times \vec{u}_r) \cdot \vec{S} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\ell} \cdot \vec{S}. \quad (14.2)$$

Notons que cet argument simple rate un facteur 1/2 ; des références discutant ce point sont données dans [8]. Par commodité nous introduisons la notation :

$$W_{so} = \xi(r) \vec{\ell} \cdot \vec{S} \quad \text{avec} \quad \xi(r) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3}. \quad (14.3)$$

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 suivante : 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 forme² : $f(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + b\lambda_c^2 \Delta \delta(\vec{r}) + \dots$ (où b est un coefficient sans dimension, dépendant du choix précis de la fonction). Le deuxième terme $\lambda_c^2 \Delta V(\vec{r})$ coïncide avec le terme de Darwin W_D .

Pour le potentiel coulombien, nous utilisons $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})$ (cf. exercice 2.12), ce qui conduit à :

$$W_D = \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\vec{r}). \quad (14.4)$$

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 :

$$W_m \sim W_{\text{so}} \sim W_D \sim \alpha^4 m_e c^2. \quad (14.5)$$

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,

2. Un exemple d'un 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 $f_a(x) = \delta(x) + a^2 \delta''(x) + O(a^4)$.

associées aux états $|n, \ell, m\rangle \otimes |\pm\rangle$. L'application de la méthode des perturbations nous conduit donc à diagonaliser les restrictions des opérateurs W_m , W_{so} et W_D dans les sous espaces propres $\mathcal{E}(E_n)$.

• *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 : $\langle n, \ell, m | r^{-k} | n, \ell, m \rangle = \int d\vec{r} r^{-k} |\psi_{n,\ell,m}(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^{2-k} R_{n,\ell}(r)^2$, où les fonctions $R_{n,\ell}$ sont données au chapitre 12) :

$$\left\langle \frac{a_B}{r} \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^2} \tag{14.6}$$

$$\left\langle \left(\frac{a_B}{r} \right)^2 \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell + 1/2} \tag{14.7}$$

$$\left\langle \left(\frac{a_B}{r} \right)^3 \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell + 1)(\ell + 1/2)} \quad \text{pour } \ell > 0 \tag{14.8}$$

Le premier de ces éléments de matrice n'est rien d'autre que l'énergie potentielle moyenne, à un facteur près : $\langle E_p \rangle_{n,\ell} = \langle -\frac{e^2}{r} \rangle_{n,\ell} = 2E_n = -\frac{e^2}{a_B} \frac{1}{n^2}$.

14.1.1 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 : $\Delta E_{n,\ell}^m = \langle n, \ell, m | W_m | n, \ell, m \rangle$.

En écrivant que $W_m = -\frac{1}{2m_e c^2} (H_0 + \frac{e^2}{r})^2$, on montre que :

$$\Delta E_{n,\ell}^m = -\frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \left(\frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n^4} \right). \tag{14.9}$$

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 (12.22) et l'annexe A). On obtient :

$$\Delta E_{n,\ell}^D = \delta_{\ell,0} \frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{n^3}. \tag{14.10}$$

14.1.2 Couplage spin-orbite

Nous montrons qu'au sein du sous espace $\mathcal{E}(E_n)$, l'opérateur W_{so} est diagonal dans la base des états propres $|n, \ell; j, m\rangle$ de $\{H_0, \vec{\ell}^2, \vec{J}^2, J_z\}$: $\langle n, \ell; j, m | W_{\text{so}} | n, \ell'; j', m' \rangle \propto \delta_{\ell, \ell'} \delta_{j, j'} \delta_{m, m'}$. Ce résultat est démontré à l'aide des considérations (règles de sélection) suivantes :

- **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 $\vec{\ell}$.** Le moment cinétique orbital $\vec{\ell}$ ne génère pas de rotation du spin. Du point de vue des rotations orbitales (rotations engendrées par $\vec{\ell}$), W_{so} est une combinaison linéaire des composantes d'un opérateur vectoriel. 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.

QED.

En utilisant la relation $\vec{\ell} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{S}^2)$ nous obtenons immédiatement les valeurs propres de la restriction de W_{so} dans le sous-espace propre

$$\Delta E_{n, \ell, j}^{\text{so}} = \frac{\hbar^2 \xi_{n, \ell}}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4] \quad (14.11)$$

où $\xi_{n, \ell} \stackrel{\text{def}}{=} \langle n, \ell, m | \xi(r) | n, \ell, m \rangle = \int_0^\infty dr r^2 \xi(r) R_{n, \ell}(r)^2$. On aboutit finalement à $\Delta E_{n, 0, 1/2}^{\text{so}} = 0$ et, en utilisant (14.8),

$$\Delta E_{n, \ell, j}^{\text{so}} = \frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{2n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(\ell+1/2)} \quad \text{pour } \ell > 0. \quad (14.12)$$

14.1.3 Conclusion

Nous regroupons les différentes corrections :

$$\Delta E_{n, j} = \Delta E_{n, \ell}^{\text{m}} + \Delta E_{n, \ell, j}^{\text{so}} + \Delta E_{n, \ell}^{\text{D}} \quad (14.13)$$

où l'absence de dépendance en ℓ est brièvement commentée plus bas.

Dressons 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 $2p_{3/2}$, etc.

Tableau 14.1 - Corrections relativistes aux niveaux. $n = 1, n = 2$ et $n = 3$ (en unité $\alpha^2 R = \frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2$).

	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
$\Delta E_{n,\ell}^m$	$-\frac{5}{4}$	$-\frac{13}{64}$	$-\frac{7}{192}$	$-\frac{7}{192}$					
$\Delta E_{n,\ell,j}^{so}$	0	0	$-\frac{1}{24}$	$+\frac{1}{48}$	0				
$\Delta E_{n,\ell}^D$	+1	$+\frac{1}{8}$	0	0		0	0	0	0
$\Delta E_{n,j}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{5}{64}$	$-\frac{5}{64}$	$-\frac{1}{64}$	$-\frac{1}{36}$	$-\frac{1}{36}$	$-\frac{7}{108}$	$-\frac{7}{108}$	$-\frac{1}{324}$

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. La somme des trois contributions est indépendante de ℓ et donnée par :

$$\Delta E_{n,j} = -\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \tag{14.14}$$

Cette propriété trouve son origine dans les symétries de l'équation de Dirac (l'invariance sous les rotations générées par le moment cinétique *total* $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{S}$), qui ont été partiellement perdues de vue en séparant les corrections d'ordre $1/c^2$ en trois termes dans le développement (14.1).

L'ordre de grandeur des corrections relativistes est donné par $\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 = \alpha^2 R \simeq 0.724$ meV, bien inférieur au Rydberg, d'où la dénomination de « structure fine ». Le spectre est représenté sur la figure 14.1.

14.2 CORRECTIONS RADIATIVES

Lorsque la nature quantique du champ électromagnétique est prise en compte, les fluctuations quantiques sont responsables de corrections aux énergies données par la théorie de Dirac, appelées corrections radiatives (ou déplacement de Lamb). Ces corrections sont importantes pour les états de moment orbital $\ell = 0$, du même ordre de grandeur que celles obtenues dans l'étude de la structure fine. Une estimation grossière donne [10] $\Delta E_{n,\ell}^{\text{radiat}} \sim \alpha^3 \frac{R}{n^3} \ln(1/\alpha) \delta_{\ell,0}$. On obtient en particulier une levée de dégénérescence entre les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$, la valeur précise étant $E(2s_{1/2}) - E(2p_{1/2}) \simeq 1058$ MHz (cf. figure 14.1).

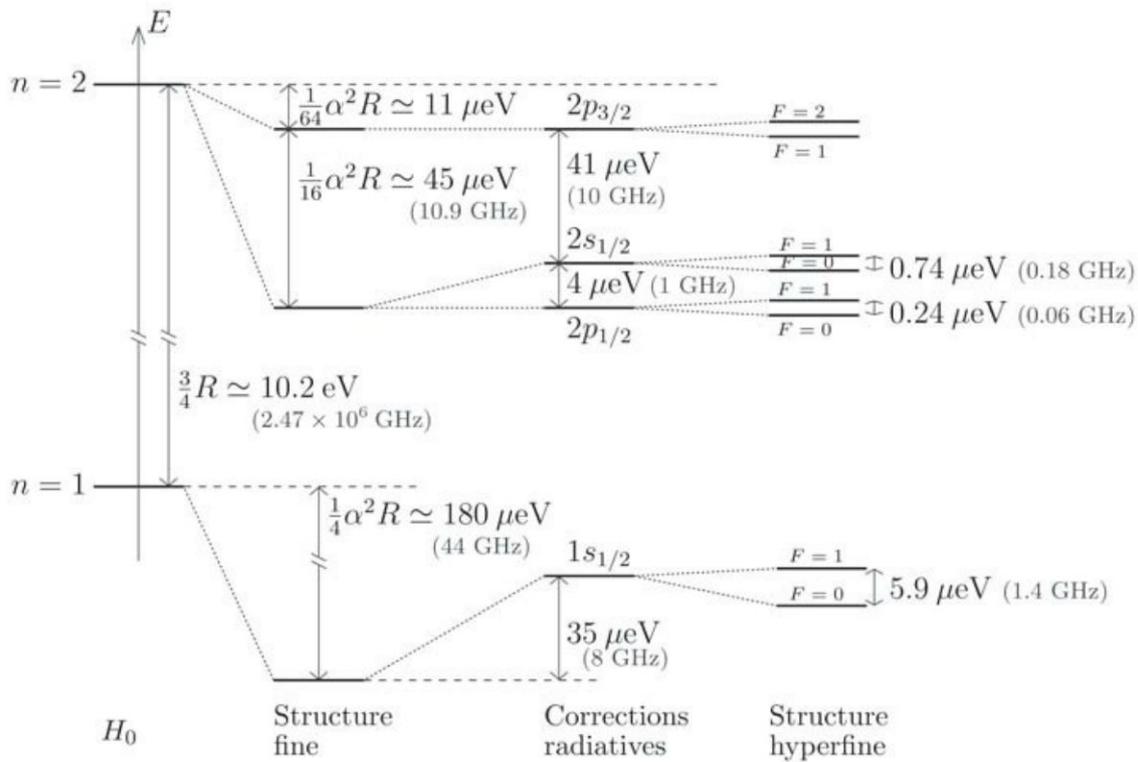


Figure 14.1- Premiers niveaux de l'atome d'hydrogène.

La première colonne correspond aux valeurs données par la théorie non-relativiste (équation de Schrödinger). La deuxième colonne représente les corrections relativistes (section 14.1). La troisième colonne montre les corrections radiatives dues à la quantification du champ électromagnétique (déplacement de Lamb). La dernière colonne représente la structure hyperfine (section 14.3). Attention, les échelles ne sont pas respectées.

14.3 STRUCTURE HYPERFINE DU NIVEAU $1s_{1/2}$

Nous discutons dans cette section une dernière correction ayant pour origine le couplage entre les moments magnétiques $\vec{M}_e = \gamma_e \vec{S}_e$ de l'électron et $\vec{M}_p = \gamma_p \vec{S}_p$ du proton. L'hamiltonien d'interaction entre deux moments magnétiques contient un terme dipolaire et un terme de contact (cf. § 5.7 de l'ouvrage [23]). Ce dernier est la seule contribution lorsque l'atome se trouve dans un état de symétrie s :

$$W_{\text{hf}}^{(\ell=0)} = -\frac{2}{3}\mu_0\gamma_e\gamma_p\delta(\vec{r})\vec{S}_e \cdot \vec{S}_p \quad (14.15)$$

où μ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$).

Commençons par estimer l'ordre de grandeur du couplage hyperfin. Comme nous l'avons déjà discuté plus haut (pour le terme de Darwin) la fonction δ peut être remplacée par la densité électronique à l'origine $\sim 1/a_0^3$. En remplaçant les spins par \hbar , nous obtenons

$$W_{\text{hf}} \sim g_e g_p \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 R \quad (14.16)$$

où $R = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2$ est le Rydberg. Le produit des facteurs gyromagnétiques nous fait perdre un facteur $g_e g_p \frac{m_e}{m_p} \approx 0.006$ par rapport à la structure fine, caractérisée par l'échelle $\alpha^2 R$.

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 : $\langle W_{\text{hf}} \rangle_{1s} = \frac{\mathcal{A}}{\hbar^2} \vec{S}_e \cdot \vec{S}_p$ où $\mathcal{A} = \frac{4}{3} g_e g_p \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 R$. Si on introduit le moment cinétique total, $\vec{F} = \vec{S}_e + \vec{S}_p$, nous voyons que, dans le sous espace propre, W_{hf} est diagonal dans la base des états $|S_e, S_p; F, M\rangle$. Nous obtenons la correction perturbative :

$$\Delta E_{1s_{1/2}, F} = \frac{\mathcal{A}}{2} \left(F(F+1) - \frac{3}{2} \right). \quad (14.17)$$

L'état singulet ($F = 0$) est l'état fondamental et l'état triplet a une énergie \mathcal{A} au-dessus. La valeur de cette différence d'énergie est $\Delta E_{1s_{1/2}, F=1} - \Delta E_{1s_{1/2}, F=0} = \mathcal{A} \approx 6 \mu\text{eV}$ (rappelons la structure fine est caractérisée par l'échelle $\alpha^2 R \approx 700 \mu\text{eV}$).

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, de longueur d'onde $\lambda \approx 21 \text{ cm}$, et a permis des observations très importantes.

À retenir

- Le problème sur la structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$ est un exercice simple et important.

Pour en savoir plus

- Sur la théorie quantique relativiste (équation de Dirac) on pourra consulter le chapitre XX de [37] ou [31].
- Sur les corrections radiatives on pourra consulter le chapitre III de l'ouvrage [10]. Le calcul précis du déplacement de Lamb dans l'atome d'hydrogène est décrit dans la chapitre 7 de : C. Itzykson & J.-B. Zuber, *Quantum Field Theory*, McGraw-Hill (1980).
- Sur l'importance de la structure hyperfine de l'atome d'hydrogène, cf. chapitre 13 de [5].

PROBLÈMES DÉPENDANTS DU TEMPS

15

Dans de nombreuses situations physiques, le système d'intérêt est sondé en étudiant sa réponse à une perturbation extérieure. C'est par exemple le cas dans les expériences de spectroscopie : on étudie alors comment le système, un atome par exemple, absorbe et émet du rayonnement. Si nous avons jusqu'à présent admis que l'atome peut effectuer des transitions entre états stationnaires par absorption/émission d'énergie, nous n'avons pas encore dressé le cadre permettant de décrire le processus d'absorption/émission lui-même. Nous donnons ici une présentation simplifiée du problème.

15.1 MÉTHODE DES PERTURBATIONS

Une approche des problèmes dépendant du temps est fournie par la méthode des perturbations. Considérons un problème décrit par un hamiltonien décomposé sous la forme

$$H(t) = H_0 + W(t). \quad (15.1)$$

L'hamiltonien H_0 décrit par exemple un atome isolé ; son spectre, noté $\{|\varphi_n\rangle, E_n\}$, est supposé connu. $W(t)$ est supposé être « petit » de façon à pouvoir être traité par la méthode des perturbations (ce pourra être par exemple l'hamiltonien décrivant le couplage à une onde lumineuse). Dans le cas où l'hamiltonien dépend du temps, l'analyse spectrale perd de son intérêt : déterminer le spectre des valeurs propres et vecteurs propres de $H(t)$ à un instant t ne nous permet pas d'obtenir l'opérateur d'évolution. Nous revenons plutôt à l'analyse du comportement temporel de l'état quantique. Nous supposons que le système se trouve initialement dans un état propre de H_0 : $|\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$. En l'absence de la perturbation, l'évolution de l'état quantique est donnée par $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}|\varphi_i\rangle$, i.e. $|\langle\varphi_i|\psi(t)\rangle|^2 = 1$. Comprendre comment la présence du terme $W(t)$ affecte la dynamique du système sera formulé commodément en terme de probabilité de transition : quelle est la probabilité pour effectuer une transition de l'état $|\varphi_i\rangle$ vers un autre état $|\varphi_f\rangle$ sous l'effet de la perturbation après un temps t ? L'objectif du prochain paragraphe est donc de déterminer la probabilité de transition entre deux états propres de l'hamiltonien non perturbé :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2 \quad \text{pour } |\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle. \quad (15.2)$$

La logique est la même que celle exposée dans la section 13.1, mais cette fois appliquée à l'équation de Schrödinger temporelle (5.1), au lieu de l'équation de Schrödinger stationnaire. Nous décomposons le vecteur propre sur la base des états propres de l'hamiltonien non perturbé :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle \quad (15.3)$$

et résolvons l'équation de Schrödinger avec la condition initiale $c_n(0) = \delta_{n,i}$. Si nous projetons l'équation de Schrödinger sur le vecteur $|\varphi_n\rangle$ nous obtenons

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_m \langle \varphi_n | W(t) | \varphi_m \rangle c_m(t) \quad (15.4)$$

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

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots \quad (15.5)$$

où le terme $c_n^{(k)}(t)$ est d'ordre W^k . En injectant cette forme dans l'équation (15.4) et en identifiant les contributions aux différents ordres nous obtenons les équations :

$$i\hbar \dot{c}_n^{(0)}(t) = E_n c_n^{(0)}(t) \quad (15.6)$$

$$i\hbar \dot{c}_n^{(k)}(t) = E_n c_n^{(k)}(t) + \sum_m \langle \varphi_n | W(t) | \varphi_m \rangle c_m^{(k-1)}(t) \quad \text{pour } k \geq 1. \quad (15.7)$$

La résolution de ces équations différentielles peut être mise en œuvre assez simplement de manière récursive, au moins en principe. Nous insérons la solution à l'ordre 0,

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{n,i} e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}, \quad (15.8)$$

dans l'équation différentielle pour $c_n^{(1)}(t)$. Nous obtenons¹ l'amplitude de probabilité pour observer une transition après un temps t vers un état $|\varphi_n\rangle$:

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \int_0^t dt' \langle \varphi_n | W(t') | \varphi_i \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_i) t'} \quad (15.9)$$

L'amplitude de probabilité a donc la forme d'une transformée de Fourier de l'élément de matrice de la perturbation, à la fréquence de Bohr $\omega_{ni} = (E_n - E_i)/\hbar$. La probabilité de transition à l'ordre le plus bas est donnée par $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \simeq |c_f^{(1)}(t)|^2$.

1. L'équation différentielle $\dot{c}(t) = a c(t) + b(t)$ a pour solution $c(t) = c(0) e^{at} + \int_0^t dt' e^{a(t-t')} b(t')$ (méthode de variation de la constante).

15.1.1 Cas d'une perturbation constante

Il sera utile pour la suite de considérer le cas où la perturbation est « allumée » à l'instant initial $W(t) = W_0 \theta_H(t)$, où $\theta_H(t)$ est la fonction de Heaviside. L'intégrale sur le temps de (15.9) se calcule facilement :

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_f t} e^{\frac{i}{2} \omega_{fi} t} \frac{\sin(\omega_{fi} t/2)}{\omega_{fi}/2} W_{fi} \quad \text{où } W_{fi} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle \quad (15.10)$$

où $\omega_{fi} \stackrel{\text{def}}{=} (E_f - E_i)/\hbar$. La probabilité de transition vers l'état final $|\varphi_f\rangle$ est donc

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |c_f(t)|^2 \simeq \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} f(t, \omega_{fi}) \quad (15.11)$$

où nous avons introduit la fonction (figure 15.1)

$$f(t, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\sin(\omega t/2)}{\omega/2} \right)^2. \quad (15.12)$$

La probabilité de transition est d'autant plus importante que l'écart d'énergie $\hbar\omega_{fi}$ est faible.

15.1.2 Cas d'une perturbation sinusoïdale

Le cas où la dépendance temporelle est une fonction harmonique est important. Il correspond par exemple à la situation d'un atome soumis à une onde lumineuse monochromatique. Écrivons

$$W(t) = W_0 \cos(\omega t) \quad (15.13)$$

Le calcul de l'intégrale temporelle dans (15.9) conduit cette fois à

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_f t} \frac{1}{2} \left(e^{\frac{i}{2} \omega_+ t} \frac{\sin(\omega_+ t/2)}{\omega_+/2} + e^{\frac{i}{2} \omega_- t} \frac{\sin(\omega_- t/2)}{\omega_-/2} \right) W_{fi} \quad (15.14)$$

où

$$\omega_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{E_f - E_i}{\hbar} \pm \omega = \omega_{fi} \pm \omega. \quad (15.15)$$

La probabilité de transition est donc donnée par

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \simeq \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{1}{4} [f(t, \omega_+) + f(t, \omega_-)] \quad (15.16)$$

où nous avons négligé le terme croisé $\sin(\omega_+ t/2) \sin(\omega_- t/2)$ du développement de $|e^{\frac{i}{2} \omega_+ t} \frac{\sin(\omega_+ t/2)}{\omega_+/2} + e^{\frac{i}{2} \omega_- t} \frac{\sin(\omega_- t/2)}{\omega_-/2}|^2$, ce que nous justifions plus bas et ce qui explique que l'on ne retrouve que la moitié de (15.11) en faisant $\omega = 0$ dans (15.16).

• Règles de sélection

L'examen de (15.11) et (15.16) montre que la transition $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle$ n'est possible que si l'élément de matrice W_{fi} est non nul, ce qui donne lieu à des règles de sélection, nous en verrons une illustration concrète plus bas.

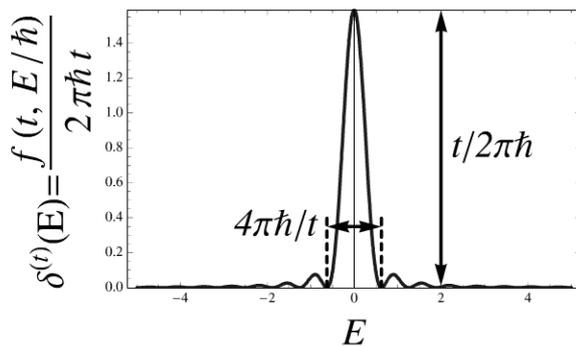


Figure 15.1 - Fonctions $f(t, \omega)$ et $\delta^{(t)}(E)$.

• Résonance : émission et absorption

La probabilité de transition (15.16) est une fonction oscillante du temps. L'analyse de $f(t, \omega_{\pm})$ comme fonction de ω (figure 15.1) fait apparaître des conditions de résonance : choisissant $\omega > 0$ par convention, le terme $f(t, \omega_{+}) = f(t, \omega_{fi} + \omega)$ est résonant pour $\hbar\omega = E_i - E_f$ (si $E_i > E_f$). On interprète la transition entre les deux états stationnaires comme un processus d'émission d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$. Le terme $f(t, \omega_{-}) = f(t, \omega_{fi} - \omega)$ est résonant pour $\hbar\omega = E_f - E_i$ (si $E_f > E_i$), i.e. un processus d'absorption. Nous comprenons maintenant la raison pour laquelle nous avons négligé le terme croisé $\sin(\omega_{+}t/2)\sin(\omega_{-}t/2)$ puisqu'il ne peut satisfaire à la fois les deux conditions de résonance.

La condition de résonance est imposée par les fonctions $f(t, \omega_{\pm})$ qui, étant de largeur finie $\delta\omega \sim 1/t$, autorisent un léger désaccord entre $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ et $\hbar\omega$, inversement proportionnel au temps d'observation $\delta E \sim \hbar/t$. Nous retrouvons ici l'inégalité de Heisenberg temporelle.

• Validité de (15.16)

Nous pouvons écrire la condition de validité du développement perturbatif $|c_n^{(1)}(t)| \ll 1$. Hors résonance, nous obtenons la condition

$$\frac{|W_{fi}|}{\hbar|\omega \pm \omega_{fi}|} \ll 1 \quad \text{si } \omega \neq |\omega_{fi}|. \quad (15.17)$$

Si la fréquence de la perturbation coïncide avec la fréquence de la transition entre deux niveaux, $\omega = |\omega_{fi}|$, une des deux fonctions $f(t, \omega_{\pm})$ croît comme t^2 et l'équa-

tion (15.16) ne peut être valable que pour des temps suffisamment courts

$$\frac{|W_{fi}|t}{\hbar} \ll 1 \quad \text{si } \omega = |\omega_{fi}|. \quad (15.18)$$

15.1.3 Couplage de $|\varphi_i\rangle$ à un continuum d'états $|\varphi_f\rangle$: règle d'or de Fermi

Une situation intéressante (et courante) est celle où l'état final $|\varphi_f\rangle$ appartient à un continuum d'états. Un exemple de situation physique est l'ionisation d'un atome : si un atome d'hydrogène dans son état fondamental est éclairé avec un rayonnement d'énergie supérieure à son énergie d'ionisation, l'état final appartient au continuum des états de diffusion, proton-électron non liés. (cf. figure 12.2).

Nous commençons par considérer le cas de la perturbation indépendante du temps (la généralisation au cas d'une perturbation sinusoïdale ne présente aucune difficulté). Intéressons-nous à la probabilité $\mathcal{P}_{\varphi_i}(t) \stackrel{\text{def}}{=} 1 - |c_i(t)|^2$ pour que le système quitte son état initial :

$$\mathcal{P}_{\varphi_i}(t) = \sum_{f(\neq i)} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \simeq \frac{1}{\hbar^2} \sum_{f(\neq i)} |W_{fi}|^2 f\left(t, \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)\right). \quad (15.19)$$

La somme (15.19) est dominée par les états d'énergies $E_f \sim E_i$, lorsque la condition de résonance est satisfaite, ce qui maximise la fonction $f(t, \omega_{fi}) \rightarrow f(t, 0) = t^2$. Toutefois le nombre d'états pour lesquels la condition de résonance est satisfaite (approximativement) est proportionnel à la largeur en énergie de la fonction $f(t, (E_f - E_i)/\hbar)$, donnée par $\delta E_f \sim \hbar/t$ (figure 15.1). La sommation sur les états finals conduit donc à une probabilité qui croît *linéairement* avec le temps : $\mathcal{P}_{\varphi_i}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{f(\neq i)} |W_{fi}|^2 f(t, \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)) \sim \frac{1}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 f(t, 0) \delta E_f \sim |W_{fi}|^2 t/\hbar$. Pour rendre plus précis l'argument, nous introduisons la fonction

$$\delta^{(t)}(E) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{f(t, E/\hbar)}{2\pi\hbar t} = \frac{t}{2\pi\hbar} \left(\frac{\sin(Et/2\hbar)}{Et/2\hbar} \right)^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \delta(E). \quad (15.20)$$

Cette fonction de largeur \hbar/t et de hauteur t/\hbar (figure 15.1) vérifie la propriété $\int_{-\infty}^{+\infty} dE \delta^{(t)}(E) = 1$ (d'après (A.3) de l'annexe A). La probabilité pour quitter l'état s'exprime donc comme

$$\mathcal{P}_{\varphi_i}(t) \simeq \frac{2\pi}{\hbar} t \sum_{f(\neq i)} |W_{fi}|^2 \delta^{(t)}(E_f - E_i). \quad (15.21)$$

Puisque les états finals appartiennent à un continuum, nous admettons que le temps t est assez long pour que nous puissions substituer $\delta^{(t)}(E)$ par $\delta(E)$. La probabilité de quitter l'état se comporte linéairement avec le temps

$$\mathcal{P}_{\varphi_i}(t) \simeq \Gamma_{\varphi_i} t \quad \text{pour } t \ll 1/\Gamma_{\varphi_i}, \quad (15.22)$$

où le taux de probabilité pour quitter l'état $|\varphi_i\rangle$ est donné par

$$\Gamma_{\varphi_i} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f(\neq i)} |W_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (15.23)$$

Ce résultat porte le nom de « **règle d'or de Fermi** »². On peut montrer que pour les temps plus longs $\mathcal{P}_{\varphi_i}(t) \simeq 1 - e^{-\Gamma_{\varphi_i}t}$, i.e. $|c_i(t)|^2 \simeq e^{-\Gamma_{\varphi_i}t}$ [10].

a) Illustration : modèle très simplifié de désintégration

Nous revenons sur le problème étudié en entrée du chapitre 10 : considérons deux particules interagissant par l'intermédiaire du potentiel radial représenté sur la figure 10.3, présentant un puits, assurant l'existence d'état(s) lié(s) stable(s) d'énergie(s) $E < 0$, et une barrière de potentiel, responsable de l'existence d'états métastables d'énergies $E > 0$. Notons que le problème n'est pas complètement académique. G.A. Gamow a proposé en 1929 un tel modèle afin de décrire la désintégration α de certains noyaux : un puits modélisant l'interaction forte entre le noyau et la particule α , et une barrière coulombienne (cf. [47] par exemple).

Nous nous intéressons dans le paragraphe uniquement aux états métastables du problème, aussi nous le simplifions encore en considérant uniquement l'effet de la barrière et étudions l'équation de Schrödinger sur \mathbb{R}^+ avec une barrière en $x = L$:

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + \lambda \delta(x - L)\right) \psi(x) = k^2 \psi(x) \quad \text{pour } x > 0 \text{ avec } \psi(0) = 0. \quad (15.24)$$

Lorsque $\lambda \rightarrow +\infty$, le segment $[0, L]$ est découplé du demi-axe infini $[L, \infty[$. Pour $\lambda = \infty$ nous avons donc deux problèmes découplés :

- L'intervalle $[0, L]$ associé au spectre de la boîte quantique $E_n = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$ et $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ (en posant $\hbar = 2m = 1$ pour simplifier).
- Le demi-axe infini associé à un continuum d'états $\psi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin k(x - L)$ d'énergie $\mathcal{E}_k = k^2$ avec $k \in \mathbb{R}^+$.

Lorsque λ est fini, les états discrets du puits se couplent au continuum d'états. Nous appliquons la règle d'or de Fermi (15.23) afin de déterminer avec quelle probabilité la particule, initialement dans le puits dans un état $|\varphi_n\rangle$, sort du puits vers un état $|\psi_k\rangle$ du continuum. L'amplitude de probabilité pour traverser la barrière se comporte

2. **Règle d'or de Dirac ?** La règle d'or de Fermi est en fait due à Dirac : P. A. M. Dirac, *The quantum theory of the emission and absorption of radiation*, Proc. Roy. Soc. London A114, 243 (1927). Voir aussi [14].

comme $t_\delta \simeq -2ik/\lambda$ dans la limite $\lambda \rightarrow \infty$, nous attendons donc un couplage entre les états liés et les états du continuum de la forme $\langle \psi_k | W | \varphi_n \rangle \approx \chi(\mathcal{E}_k, E_n)/(\lambda \sqrt{L})$, où $\chi(\mathcal{E}_k, E_n)$ est une fonction des deux énergies (la présentation est heuristique : *stricto sensu* les deux états $|\psi_k\rangle$ et $|\varphi_n\rangle$ vivent dans deux intervalles distincts, ce qui rend le calcul de l'élément de matrice difficile à définir ici). L'application de (15.23) conduit à l'expression du taux de fuite

$$\Gamma_{\varphi_n} \sim \sum_{\psi_k} |\langle \psi_k | W | \varphi_n \rangle|^2 \delta(\mathcal{E}_k - E_n) \sim \int_0^\infty dk \frac{\chi(\mathcal{E}_k, E_n)^2}{L\lambda^2} \delta(\mathcal{E}_k - E_n) = \frac{1}{L\lambda^2} \frac{\chi(E_n, E_n)^2}{2\sqrt{E_n}}. \quad (15.25)$$

Si nous n'avons pas déterminé la dépendance du taux dans l'énergie, nous avons au moins identifié les dépendances en L et dans le couplage λ . Cette expression peut être comparée au résultat de l'exercice 10.2 dans lequel nous avons obtenu $\Gamma_{\varphi_n} \simeq 4E_n^{3/2}/(L\lambda^2)$.

b) Forme généralisée de la règle d'or de Fermi

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, si nous pensons au problème de désintégration α , le paramètre Ω_f représente la direction dans laquelle la particule α est émise.

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. Nous sommes (15.11) sur les énergies : $\Gamma_{\varphi_i \rightarrow \Omega_f} = \frac{1}{t} \sum_f \text{avec } \Omega_f \text{ fixe } \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \rightarrow \frac{1}{t} \int dE_f \rho(E_f, \Omega_f) \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t)$, où $\rho(E_f, \Omega_f)$ est la densité d'états, à Ω_f fixé. Finalement :

$$\Gamma_{\varphi_i \rightarrow \Omega_f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_f = E_i, \Omega_f | W_0 | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E_f = E_i, \Omega_f) \quad (15.26)$$

Remarque

la présence de la densité d'états dans (15.26) est liée au choix de normalisation des états du continuum.

15.2 INTERACTION ATOME-RAYONNEMENT

Nous discutons quelques aspects du problème de l'interaction entre un atome et le champ électromagnétique. Dans un premier temps le champ électromagnétique sera décrit classiquement. Puis nous terminerons ce chapitre par l'analyse du problème d'émission spontanée, qui requiert une description quantique du champ électromagnétique.

Considérons un atome soumis à une onde électromagnétique monochromatique. Plaçons nous dans une jauge telle que le potentiel vecteur est donné par $\vec{A}(\vec{r}, t) = \text{Re}[\vec{A}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}]$ où \vec{A}_0 est un vecteur perpendiculaire à \vec{k} . L'hamiltonien d'un atome d'hydrogène soumis à cette onde est

$$\hat{H}(t) = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\vec{p}} - q_e \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right)^2 - \frac{e^2}{\hat{r}} \simeq \hat{H}_{\text{atome}} - \frac{q_e}{m_e} \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \cdot \hat{\vec{p}}. \quad (15.27)$$

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, ce qui justifie de négliger le terme quadratique (diamagnétique) dans le potentiel vecteur (cf. exercice 15.1). Notons que nous avons fait implicitement une autre hypothèse simplificatrice en oubliant les degrés de liberté associés aux variables du centre de masse : en particulier nous oublions que l'absorption/émission de lumière s'accompagne non seulement d'échange d'énergie mais aussi d'échange d'impulsion (cette observation est importante : elle est utilisée pour manipuler des atomes avec de la lumière, par exemple dans les techniques de refroidissement et de confinement des gaz atomiques [10]).

15.2.1 Approximation dipolaire électrique

Nous nous intéressons au problème d'interaction entre l'atome et la lumière pour des fréquences comparables aux énergies de liaison des atomes, i.e. typiquement quelques eV. Dans ce cas la longueur d'onde typique du rayonnement est donnée par $\lambda \sim \hbar c/R$, où $R = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \simeq 13.6 \text{ eV}$ est le Rydberg. Nous obtenons $\lambda \sim a_0/\alpha$ où $\alpha \simeq 1/137$ est la constante de structure fine et a_0 le rayon de Bohr. Autrement dit la longueur d'onde associée aux transitions entre niveaux de l'atome d'hydrogène est beaucoup plus grande que la distance typique électron-proton, $kr \sim \alpha \ll 1$, ce qui justifie de négliger la dépendance en \vec{r} de l'onde plane dans le terme de perturbation. Cette approximation porte le nom d'*approximation dipolaire-électrique*. Finalement, l'hamiltonien de perturbation se simplifie en

$$\hat{W}(t) \stackrel{(\text{approx. DE})}{\simeq} -\frac{q_e}{m_e} \hat{\vec{p}} \cdot \text{Re}[\vec{A}_0 e^{-i\omega t}]. \quad (15.28)$$

La discussion se généralise aisément au cas d'un atome de numéro $Z > 1$: l'impulsion dans l'équation (15.28) doit être remplacée par la somme des impulsions de tous les électrons $\vec{p} \rightarrow \sum_i \vec{p}^{(i)}$.

Nous écrivons l'amplitude du champ sous la forme $\vec{A}_0 = \frac{1}{i\omega} \mathcal{E}_0 \vec{\epsilon}_{\vec{k}}$ où $\vec{\epsilon}_{\vec{k}}$ est un vecteur unitaire supposé réel spécifiant l'état de polarisation et \mathcal{E}_0 l'amplitude du champ électrique. En utilisant $\frac{1}{m_e} \vec{p} = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{r}]$ nous pouvons écrire l'élément de matrice sous

la forme suggestive

$$W_{fi} \stackrel{\text{(approx. DE)}}{\simeq} -q_e \mathcal{E}_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}} \cdot \vec{r} | \varphi_i \rangle. \quad (15.29)$$

L'expression permet de discuter les *règles de sélection* associées aux transitions dipolaires électriques : la nature vectorielle de l'opérateur de perturbation, \vec{p} dans (15.28) ou \vec{r} dans (15.29), nous montre que les moments orbitaux des deux états initial et final doivent satisfaire $\Delta\ell = 0, \pm 1$, où $\Delta\ell = \ell_{\varphi_f} - \ell_{\varphi_i}$ désigne la différence des moments orbitaux associés aux deux états. De plus puisque, l'opérateur de position (et l'impulsion) est un opérateur impair, nous obtenons finalement

$$\boxed{\Delta\ell = \pm 1} \quad (15.30)$$

Une illustration de ces règles de sélection a été discutée lors de l'étude du spectre de sodium (cf. figure 8.6).

15.2.2 Absorption et émission stimulée

En pratique l'atome n'est jamais irradié par une onde strictement monochromatique, mais soumis à un rayonnement ayant une certaine largeur spectrale $\Delta\omega$ finie. Nous notons $\nu(\omega)$ la distribution spectrale du rayonnement incident, reliée à l'intensité à fréquence ω comme $\nu(\omega) = I(\omega) / \int d\omega' I(\omega')$. Le taux de probabilité de transition est donnée par intégration de (15.16) :

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_{i \rightarrow f} &= \frac{1}{t} \int d\omega \nu(\omega) \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \\ &\simeq \frac{2\pi}{\hbar} \int d\omega \nu(\omega) |W_{fi}|^2 \frac{1}{4} \left[\delta^{(t)}(\hbar\omega + \hbar\omega_{fi}) + \delta^{(t)}(\hbar\omega - \hbar\omega_{fi}) \right] \end{aligned} \quad (15.31)$$

où $\omega_{fi} \stackrel{\text{def}}{=} (E_f - E_i)/\hbar$. Nous pouvons supposer le temps d'irradiation suffisamment long, $t \gg 1/\Delta\omega$, afin de remplacer les fonctions $\delta^{(t)}(E)$ par des distributions $\delta(E)$ de Dirac. Si $E_i > E_f$, nous obtenons le taux d'émission $\bar{\Gamma}_{i \rightarrow f}^{\text{em.stim.}} \simeq \frac{\pi}{2\hbar^2} \nu(\omega_{if}) |W_{fi}|^2$. Ce taux est proportionnel à l'intensité lumineuse (à fréquence $\omega = \omega_{if}$) c'est pourquoi on parle d'**émission stimulée** (par le champ électromagnétique). Si $E_i < E_f$, nous obtenons un taux d'**absorption** $\bar{\Gamma}_{i \rightarrow f}^{\text{abs}} \simeq \frac{\pi}{2\hbar^2} \nu(\omega_{fi}) |W_{fi}|^2$. En utilisant (15.29), et en supposant le vecteur de polarisation réel, nous aboutissons finalement à

$$\boxed{\bar{\Gamma}_{i \rightarrow f}^{\text{em.stim.}} = \bar{\Gamma}_{f \rightarrow i}^{\text{abs}} \simeq \frac{\pi}{2\hbar^2} \nu(\omega_{if}) \left(\frac{\omega_{if}}{\omega} \right)^2 (q_e \mathcal{E}_0)^2 \left| \langle \varphi_f | \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}} \cdot \vec{r} | \varphi_i \rangle \right|^2} \quad (15.32)$$

Cette description semi-classique de l'interaction atome-rayonnement (le champ a été décrit classiquement) montre qu'il y a donc équilibre entre absorption et émission

(stimulée). Nous allons maintenant voir que la nature quantique du champ électromagnétique est responsable d'un déséquilibre entre absorption et émission³.

15.2.3 Émission spontanée

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la présence d'un champ électromagnétique permet d'induire des transitions entre niveaux atomiques. Nous montrons dans ce paragraphe que l'atome dans le vide et initialement dans un état excité retombe nécessairement dans un état de plus basse énergie en émettant un photon, à cause du couplage au champ électromagnétique. Ce phénomène, appelé **émission spontanée**, est une conséquence de la quantification du champ électromagnétique.

a) Quantification du champ électromagnétique

Dans l'introduction du chapitre 7, nous avons observé que la nature quadratique de l'énergie du champ électromagnétique, $H_{\text{em}} = \int d\vec{r} (\frac{\epsilon_0}{2} \vec{\mathcal{E}}^2 + \frac{1}{2\mu_0} \vec{\mathcal{B}}^2)$, suggère un problème d'oscillateurs harmoniques sous-jacent. La « quantification » du champ électromagnétique conduit à remplacer le potentiel vecteur par un opérateur de champ (re-chapeautons les opérateurs un instant) :

$$\hat{\vec{A}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, \sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \text{Vol} \omega_{\vec{k}}}} \left[\hat{a}_{\vec{k}, \sigma} \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}, \sigma} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}, \sigma}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right]. \quad (15.33)$$

La somme porte sur tous les modes du champ électromagnétique et sur les deux états de polarisation, indicés par σ (avec $\vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}, \sigma} \perp \vec{k}$). La pulsation du mode est notée $\omega_{\vec{k}} = \|\vec{k}\|c$. Le volume au dénominateur vient de la condition de normalisation des ondes planes. À chaque mode (\vec{k}, σ) 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 ; l'hamiltonien s'écrit $\hat{H}_{\text{em}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \hbar \omega_{\vec{k}} (\hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}, \sigma} + \frac{1}{2})$. Un **photon** est défini comme une excitation du mode (\vec{k}, σ) : un état du champ pour lequel « l'oscillateur » de pulsation $\omega_{\vec{k}}$ est dans son n ème état excité s'interprète comme un état à n photons. L'opérateur $\hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger$ crée un photon (\vec{k}, σ) et $\hat{a}_{\vec{k}, \sigma}$ en détruit un. Nous

3. Einstein avait observé en 1917 que la cohérence avec la physique statistique impose un déséquilibre entre les processus d'émission et d'absorption : $\bar{\Gamma}_{i \rightarrow f}^{\text{em}} > \bar{\Gamma}_{f \rightarrow i}^{\text{abs}}$ (afin d'assurer que le rapport des populations des atomes dans les deux états satisfasse $\pi_i/\pi_f = e^{-\hbar\omega_{if}/k_B T}$). Einstein introduit alors la notion d'*émission spontanée* et obtient le taux d'émission spontanée en utilisant la condition d'équilibre entre matière et rayonnement (et la loi de Planck) ; cf. le chapitre 17 de [5], le chapitre 21 de [4], ou l'article d'Einstein reproduit dans [16].

utiliserons en particulier (cf. chapitre 7) :

$$\langle n \text{ photons } \vec{k} | (\hat{a}_{\vec{k},\sigma}^\dagger)^n | \text{vide} \rangle = \sqrt{n!}. \quad (15.34)$$

b) Taux d'émission spontanée

Nous considérons un atome dans un état excité |atome e ⟩ en l'absence de tout rayonnement électromagnétique. L'hamiltonien décrivant le couplage atome-champ a la forme (15.28) :

$$\hat{W}_0 \stackrel{(\text{approx. DE})}{\simeq} -\frac{q_e}{m_e} \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}(\vec{0}); \quad (15.35)$$

le potentiel vecteur est maintenant représenté par l'opérateur (15.33). D'après (15.34) l'état $|\varphi_i\rangle = |\text{atome } e\rangle \otimes |\text{vide de photon}\rangle$ est couplé à l'état désexcité de l'atome en présence d'un photon $|\varphi_f\rangle = |\text{atome } g\rangle \otimes |\text{photon } \vec{k}\rangle$. Les énergies des deux états sont $E_i = E_e$ et $E_f = E_g + \hbar\omega_{\vec{k}}$. Nous pouvons calculer explicitement l'élément de matrice couplant les deux états

$$\langle \varphi_f | \hat{W}_0 | \varphi_i \rangle = -\frac{q_e}{m_e} \langle g; \vec{k} | \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}(\vec{0}) | e; \text{vide} \rangle \simeq iq_e \omega_{eg} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \text{Vol} \omega_{\vec{k}}}} \langle g | \hat{\vec{r}} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^* | e \rangle, \quad (15.36)$$

où $\omega_{eg} \stackrel{\text{def}}{=} (E_e - E_g)/\hbar$. L'état du photon appartient à un continuum d'états pour une densité d'états finals donnée par la densité de modes du photon :

$$\rho(E_f, \Omega_f) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{k},\sigma} \delta(\epsilon - \hbar\|\vec{k}\|c) = \text{Vol} \frac{\epsilon^2}{4(\pi\hbar c)^3} \quad (15.37)$$

où le facteur $1/(4\pi)$ tient compte du fait que la direction est fixée. L'application de (15.26) nous donne le taux de probabilité pour que l'atome retombe dans son fondamental par émission d'un photon dans la direction $\Omega \equiv (\theta, \varphi)$:

$$\Gamma_{e \rightarrow (g,\Omega)} = \frac{e^2 \omega_{eg}^3}{2\pi\hbar c^3} \sum_{\sigma} \left| \langle e | \hat{\vec{r}} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma} | g \rangle \right|^2 \quad (15.38)$$

c) 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 $m = 0$. En remarquant, d'une part

que $\langle 2, 1, 0 | r_i | 1, 0, 0 \rangle \propto \delta_{i,3}$ et d'autre part que $\sum_{\sigma} (\vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma})_i (\vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma}^*)_j$ est le projecteur $\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}$, nous obtenons la relation

$$\sum_{\sigma} \left| \langle 2, 1, 0 | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k},\sigma} | 1, 0, 0 \rangle \right|^2 = |\langle 2, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle|^2 \sin^2 \theta, \quad (15.39)$$

où θ repère la direction du vecteur \vec{k} . L'élément de matrice peut être calculé exactement à l'aide des fonctions d'onde données dans le chapitre 12 : $\langle 2, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle = \frac{2^8}{3^5 \sqrt{2}} a_B$ où a_B est le rayon de Bohr. Finalement nous obtenons le taux de probabilité d'émission du photon dans la direction $\Omega \equiv (\theta, \varphi)$:

$$\Gamma_{2p_z \rightarrow (1s, \Omega)} = \frac{2^5}{3^7 \pi} \frac{m_e e^{10}}{\hbar^6 c^3} \sin^2 \theta = \frac{2^6}{3^7 \pi} \alpha^3 \frac{R}{\hbar} \sin^2 \theta \quad \text{où } R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \quad (15.40)$$

est le Rydberg et $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ la constante de structure fine. 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 :

$$\Gamma_{2p} = \int d\Omega \Gamma_{2p_z \rightarrow (1s, \Omega)} = \left(\frac{2}{3}\right)^8 \alpha^3 \frac{2R}{\hbar} \quad (15.41)$$

(l'intégrale s'exprime à l'aide de la fonction beta d'Euler, cf. annexe A). Un atome dans son état excité $2p$ retombe dans son état fondamental après un temps d'ordre $1/\Gamma_{2p}$. L'application numérique donne $\Gamma_{2p} \approx 0.66 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. L'atome d'hydrogène dans le vide a donc typiquement besoin d'une nanoseconde pour se désexciter.

d) Largeur intrinsèque des niveaux d'énergie

Puisque l'électron ne reste jamais plus longtemps que $\Delta t \sim 1/\Gamma_{\varphi_n}$ dans le niveau, où Γ_{φ_n} est le taux de probabilité donné par la règle d'or de Fermi, la relation d'incertitude temporelle nous montre que l'énergie du niveau E_n ne peut pas être définie avec une précision meilleure que $\delta E_n \sim \hbar \Gamma_{\varphi_n}$. On appelle $\hbar \Gamma_{\varphi_n}$ 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 également due à plusieurs phénomènes extrinsèque (par exemple l'effet Doppler dans un gaz atomique) mais ne peut pas être réduite en-deçà de la largeur intrinsèque $\hbar \Gamma_{\varphi_n}$.

À retenir

- Savoir retrouver l'éq. (15.9). L'application au cas d'une perturbation sinusoïdale, éq. (15.31).
- La règle d'or de Fermi (15.23).
- Absorption et émission stimulée, émission spontanée.

Pour en savoir plus

- Les ouvrages [8] (chapitre 13), [5] (chapitre 17), [44] (chapitre 11), [33] (chapitre 14), discutent la question de l'interaction atome-lumière. Un ouvrage plus avancé est [10].
- On trouvera de nombreux ouvrages sur la quantification du champ électromagnétique : [44, 9, 31, 37] ou des ouvrages de théorie quantique des champs, par exemple l'ouvrage très pédagogique [43].

Exercices

15.1 (F) 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).

15.2 (F) Comparer le temps de vie du niveau $2p$ à la période de rotation de l'électron dans le niveau $n = 2$.

15.3 (MF) Théorie de perturbation au 2^{ème} ordre

En utilisant les résultats de la section 15.1, calculer le terme $c_f^{(2)}(t)$, d'ordre 2 en $W(t)$, de l'amplitude de probabilité de transition $c_f(t)$ (i.e. avec $c_f(0) = \delta_{f,i}$).

15.4 (TD) Transition $2s \rightarrow 1s$ dans l'atome d'hydrogène

Si l'atome est initialement dans son état $2s$, les règles de sélection interdisent la transition dipolaire électrique ($\langle 2s | \vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k},\sigma} | 1s \rangle = 0$). Quel mécanisme peut assurer la transition $2s \rightarrow 1s$? Sur quelle approximation doit-on revenir? Une piste : justifier que $\langle 2s | \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k},\sigma} \cdot \hat{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | 1s \rangle = 0$.

15.5 (D) Rayonnement par un dipôle classique

On considère un dipôle classique $\vec{d}(t) = \text{Re} [\vec{d}_\omega e^{-i\omega t}]$. Dans l'approximation dipolaire électrique, le champ rayonné est donné par $\vec{A}(\vec{r}, t) \simeq -i\omega \frac{\mu_0}{4\pi r} \vec{d}_\omega e^{i\omega r/c - i\omega t}$ et les

champs électrique et magnétique $\vec{\mathcal{E}} = \text{Re}[i\omega\vec{A}]$ et $\vec{\mathcal{B}} \simeq \frac{1}{c}\vec{u}_r \times \vec{\mathcal{E}}$. On note \vec{I}^{moy} la moyenne temporelle du vecteur de Poynting $\vec{I} = \frac{1}{\mu_0}\vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{B}}$.

- Calculer la puissance rayonnée dans la direction $\Omega \equiv (\theta, \varphi)$ par unité d'angle solide, $\frac{dP}{d\Omega} = r^2 \vec{u}_r \cdot \vec{I}^{\text{moy}}$, pour un dipôle aligné sur l'axe vertical, $\vec{d}_\omega = q_e a \vec{u}_z$, où a est une longueur.
- Déduire l'expression de la puissance totale rayonnée $P_{\text{ray}} = \int d\Omega \frac{dP}{d\Omega}$ en fonction de l'accélération $\ddot{r}^2 \equiv \omega^4 a^2$.
- Atome de Rutherford.** On donne une analyse classique de la désexcitation de l'atome d'hydrogène. Sans prendre en compte l'émission, l'électron décrit une orbite fermée, que nous supposons *circulaire*. Nous admettons que l'énergie rayonnée pendant une révolution est très petite devant l'énergie (mécanique), i.e. que l'électron spirale « doucement », de façon à pouvoir considérer que l'orbite reste quasiment circulaire pendant un tour. Déduire une équation différentielle pour le rayon de l'orbite. Calculer le temps nécessaire pour que le rayon varie de $r(0) = 4a_0$ à $r(\tau_{2p \rightarrow 1s}^{\text{class}}) = a_0$. Comparer au résultat quantique obtenu dans le cours (à $1/\Gamma_{2p}$). Quel est le problème de ce modèle ?

15.6 (MF) Oscillations de Rabi dans un atome

On considère un atome irradié par un champ monochromatique ayant une fréquence proche d'une des transitions atomiques $\omega \sim \omega_{ab}$. On modélise l'atome comme un **système à deux niveaux**, $|a\rangle$ et $|b\rangle$. On suppose que les deux états sont couplés par un terme de la forme $W(t) = W_0 \cos \omega t$ où W_0 est réelle symétrique dans la base $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ et n'a pas d'élément sur la diagonale. En utilisant les résultats du problème 15.1 sur la résonance magnétique, exprimer la probabilité de transition $\mathcal{P}_{a \rightarrow b}(t)$. Comparer au résultat perturbatif (15.16).

Problème

15.1 Résonance magnétique dans un jet moléculaire

Nous étudions la dynamique d'un spin soumis à un champ magnétique $\vec{B}(t)$ tournant à pulsation ω :

$$\vec{B}(t) = B_1 (\vec{u}_x \cos \omega t + \vec{u}_y \sin \omega t) + B_0 \vec{u}_z, \quad (15.42)$$

Ce problème est au cœur d'une technique expérimentale proposée à la fin des années 1930 par Rabi et ses collaborateurs : molecular-beam magnetic-resonance method

(figure 15.2). Cette méthode permet une mesure très précise du facteur gyromagnétique γ (la constante de couplage entre le spin et le champ magnétique) par un phénomène de résonance.

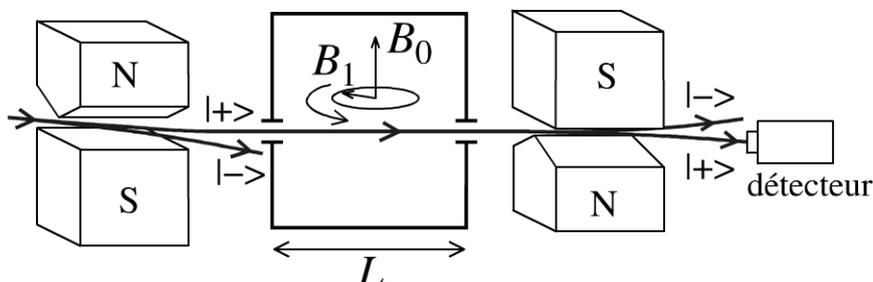


Figure 15.2 - Résonance magnétique dans un jet moléculaire.

Un Stern et Gerlach est suivi d'une cavité de longueur L dans laquelle règne un champ magnétique tournant. On dispose un second Stern et Gerlach à la sortie de la cavité.

1) Préliminaire. Décrire qualitativement la dynamique d'une particule soumise à un champ magnétique uniforme et constant (on discutera les cas d'une particule portant une charge électrique et d'une particule neutre).

Dans la suite du problème, nous étudions une particule neutre de spin $S = 1/2$ (atome ou molécule par exemple) et nous nous concentrons sur la dynamique de son spin.

2) Hamiltonien pour un champ magnétique tournant. La dynamique du spin \hat{S} de la particule est décrite par l'hamiltonien

$$\hat{H}(t) = -\vec{B}(t) \cdot \hat{\mathcal{M}} \tag{15.43}$$

où $\hat{\mathcal{M}} = \gamma \hat{S}$ est le moment magnétique de l'atome et γ est le rapport gyromagnétique. Nous écrivons le vecteur d'état dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des états propres de \hat{S}_z : $|\chi(t)\rangle = \chi_+(t)|+\rangle + \chi_-(t)|-\rangle$, où le doublet (χ_+, χ_-) est appelé un *spineur*. Écrire les équations d'évolution pour les deux composantes $\chi_{\pm}(t)$ du spineur.

3) Référentiel tournant.

a) Donner l'interprétation physique du changement de variables

$$\varphi_{\pm}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \chi_{\pm}(t) e^{\pm i\omega t/2}. \tag{15.44}$$

b) Montrer que les nouvelles variables obéissent à un système d'équations différentielles

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \varphi_+(t) \\ \varphi_-(t) \end{pmatrix} = \tilde{H} \begin{pmatrix} \varphi_+(t) \\ \varphi_-(t) \end{pmatrix} \tag{15.45}$$

où \tilde{H} est indépendant du temps. Pourquoi \tilde{H} est-il indépendant du temps ?

4) **Diagonalisation de \tilde{H} .** Calculer les valeurs propres et vecteurs propres de \tilde{H} .

5) **Oscillations de Rabi.** L'état de spin de l'atome est initialement $|\chi(0)\rangle = |+\rangle$.

a) Calculer $\varphi_{\pm}(t)$, puis $\chi_{\pm}(t)$.

b) Calculer la probabilité $\mathcal{P}_{+\rightarrow-}(t)$ pour que le spin se retourne à l'instant t .

c) Étudier la probabilité hors résonance $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$ et à résonance $\omega = \omega_0$. Sur une même figure, représenter le résultat dans ces deux cas limites. Commentaire ?

6) **Résonance magnétique dans un jet moléculaire.** On envoie un jet de molécules de vitesse v dans le dispositif représenté sur la figure 15.2. La longueur L de la zone où 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) La figure 15.3 montre le résultat d'une expérience menée en 1939 par Rabi et ses collaborateurs avec un jet de molécules HD (hydrogène-deutérium) : on a tracé l'intensité du faisceau de molécules détectées fonction de B_0 , à ω et B_1 fixés. Expliquer l'allure de la courbe. À quoi correspond le creux ?

c) On admet que la résonance est due à la rotation du spin du proton. En utilisant les données de la figure, déduire la valeur du facteur gyromagnétique et du facteur de Landé du proton. On rappelle que $m_p = 1.67 \times 10^{-27}$ kg et que 10 000 Gauss = 1 Tesla. Pourquoi l'expérience a-t-elle utilisé des molécules de dihydrogène (ou plutôt son isotope HD) ?

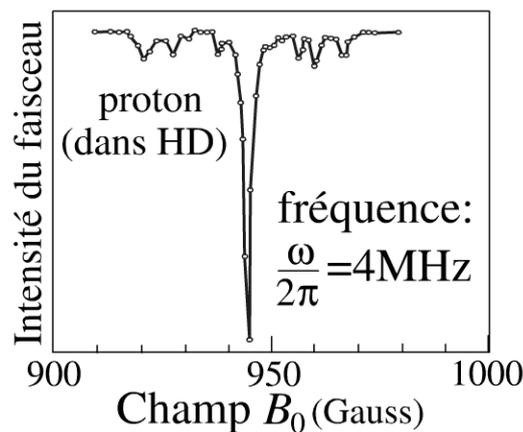


Figure 15.3 - Résonance magnétique.

Intensité d'un faisceau de molécules HD (hydrogène-deutérium) en fonction de la composante statique B_0 du champ magnétique. Le creux correspond à une résonance associée à la rotation du spin du proton. Données tirées de la référence : J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey & J. R. Zacharias, Phys. Rev. **56**, 728 (1939).

PARTICULE CHARGÉE DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

16.1 INTRODUCTION

Le champ magnétique a été introduit dans l'équation de Schrödinger au chapitre 8 afin 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 (en particulier lorsque celle-ci est chargée), à l'exception très notable de l'analyse de l'expérience de Stern et Gerlach (§ de la section 8.2.3).

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

$$H = \frac{1}{2} m_* \vec{v}^2 = \frac{1}{2m_*} [\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r})]^2, \quad (16.1)$$

(nous oublierons le spin). La masse sera notée m_* dans ce chapitre pour éviter une confusion avec le moment orbital. Dans un premier temps nous analysons la dynamique d'un électron soumis à un champ magnétique uniforme \vec{B} . Contrairement au cas des équations du mouvement classiques, qui ne dépendent que des *champs* électrique et magnétique, l'équation de Schrödinger est gouvernée par les *potentiels* scalaire et vecteur. Cette remarque soulève diverses questions. La première, d'ordre fondamental, est de savoir si la dynamique quantique de la particule est sensible au potentiel (comme les équations du mouvement) ou seulement au champ. Nous étudierons dans la section 16.3 une situation dans laquelle la particule explore des régions où le champ magnétique est nul mais où le potentiel vecteur ne l'est pas, 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 invariante de jauge).

16.2 CHAMP MAGNÉTIQUE HOMOGENÈ

Nous discutons dans cette section la dynamique 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, de pulsation

$$\omega_c = \frac{qB}{m_*} \quad (16.2)$$

où $\omega_c/(2\pi)$ est appelée la *fréquence cyclotron*. Puisqu'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 ($T \lesssim 1$ K) et fort champ magnétique ($B \gtrsim 1$ 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 (figure 16.2) et en 1998 à Robert Laughlin, Horst Störmer et Daniel 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 q_e^2/h avec une extrême précision, permet aujourd'hui de définir le standard de résistance électrique.

16.2.1 Problème de Landau bidimensionnel

Nous étudions dans cette section le spectre de l'Hamiltonien (16.1) pour un champ magnétique homogène : on parle de « problème de Landau ».

a) Analyse classique

On résout la relation fondamentale de la dynamique pour la force de Lorentz est $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$. La force étant perpendiculaire à la vitesse, i.e. l'accélération étant purement normale $m_* \frac{v^2}{R} = qvB$, le module de la vitesse reste constant $\|\vec{v}\| = \text{cste}$. Le mouvement est circulaire uniforme pour une pulsation $\omega_c = v/R = qB/m_*$. L'énergie cinétique E_c étant donnée, le rayon cyclotron est donc

$$R_c = \frac{\sqrt{2m_*E_c}}{qB} = \ell_B \sqrt{\frac{2E_c}{\hbar\omega_c}} \quad \text{où } \ell_B \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{\hbar}{qB}}; \quad (16.3)$$

l'introduction de la constante de Planck nous a permis de définir une longueur caractéristique associée au champ magnétique, la longueur magnétique ℓ_B (nous supposons que $qB > 0$).

b) Spectre des énergies

Nous commençons notre étude par le calcul du commutateur des composantes de la vitesse $\vec{v} = \frac{\vec{p}-q\vec{A}}{m_*}$. En utilisant $B = \partial_x A_y - \partial_y A_x$, nous obtenons :

$$[\hat{v}_x, \hat{v}_y] = \frac{i\hbar q}{m_*^2} B(\vec{r}). \tag{16.4}$$

La relation est valable très généralement pour un champ magnétique inhomogène $B(\vec{r})$. Lorsque le champ est homogène $B(\vec{r}) = B = \text{cste}$, elle nous rappelle la relation de commutation entre variables canoniquement conjuguées (i.e. l'analogie de $[x, p_x] = i\hbar$). Puisque l'Hamiltonien est quadratique dans les deux composantes de la vitesse $H = \frac{1}{2}m_*(v_x^2 + v_y^2)$, la remarque nous suggère assez directement la forme du spectre des énergies : celui d'un oscillateur harmonique. Pour rendre la remarque plus précise, nous introduisons les opérateurs adimensionnés $\hat{V} \stackrel{\text{def}}{=} m_* \frac{1}{\sqrt{\hbar q B}} \vec{v}$ en terme desquels l'hamiltonien s'exprime comme

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hbar \omega_c (\hat{V}_x^2 + \hat{V}_y^2) \quad \text{avec } [\hat{V}_x, \hat{V}_y] = i. \tag{16.5}$$

Nous pourrions reprendre l'analyse du problème de l'oscillateur harmonique unidimensionnel (chapitre 7) : nous obtiendrions que le spectre des énergies est

$$E_n = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N} \tag{16.6}$$

Les niveaux d'énergie sont appelés les « niveaux de Landau ».

c) États stationnaires pour la jauge asymétrique et dégénérescences

Pour déterminer les états stationnaires nous choisissons une jauge asymétrique (dite jauge de Landau) : $\vec{A} = (0, Bx)$. Puisqu'il ne dépend pas de la coordonnée y , l'hamiltonien $\hat{H} = \frac{1}{2m_*} \hat{p}_x^2 + \frac{1}{2m_*} (\hat{p}_y - qB\hat{x})^2$ commute avec \hat{p}_y . Les états propres sont de la forme

$$\psi(x, y) = \phi(x) e^{iky}. \tag{16.7}$$

Nous vérifions facilement que la fonction $\phi(x)$ obéit à une équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique unidimensionnel

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_*} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m_* \omega_c^2 (x - x_c)^2 \right] \phi(x) = E \phi(x) \quad \text{avec } x_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar k}{qB} = k \ell_B^2 \tag{16.8}$$

dans lequel le vecteur d'onde k de l'onde plane dans la direction \vec{u}_y joue le rôle du centre de l'oscillateur harmonique x_c selon \vec{u}_x .

Nous pouvons à nouveau faire appel aux résultats du chapitre 7 : le spectre des énergies est donné par (16.6). Les fonctions propres sont $\phi_{n,k}(x) = \varphi_n(x - x_c)$ où $\varphi_n(x) = (\text{gaussienne}) \times (\text{polynôme d'Hermite})$ sont les fonctions propres de l'oscillateur harmonique unidimensionnel centré sur l'origine, équation (7.25). Finalement les fonctions d'onde du problème bidimensionnel sont

$$\psi_{n,k}(x, y) = \varphi_n(x - k\ell_B^2) \frac{e^{iky}}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N} \text{ et } k \in \mathbb{R} \quad (16.9)$$

Nous avons assuré la condition d'orthonormalisation des états $\langle \psi_{n,k} | \psi_{n',k'} \rangle = \delta_{n,n'} \delta(k - k')$. Notons que les fonctions d'onde ont une structure très asymétrique, complètement délocalisées dans la direction \vec{u}_y , fortement localisées sur une distance $\sim \sqrt{n} \ell_B$ autour de $x_c = k\ell_B^2$ dans la direction \vec{u}_x .

Les niveaux de Landau (16.6) sont donc **infinitement dégénérés** puisque les énergies ne dépendent que du nombre quantique n mais pas du paramètre continu k . L'origine physique de cette dégénérescence provient de l'invariance par translation du problème : une orbite cyclotron de rayon R_c donné peut être déplacée sans coût énergétique, i.e. deux états $\psi_{n,k}(x, y)$ et $\psi_{n,k'}(x, y)$ centrés sur $x_c = k\ell_B^2$ et $x'_c = k'\ell_B^2$ ont la même énergie E_n . Nous pouvons caractériser plus précisément cette dégénérescence en considérant que la particule se déplace dans un rectangle de surface finie $\text{Surf} = \mathcal{L}_x \mathcal{L}_y$. Par simplicité nous imposons des conditions aux limites périodiques selon la direction \vec{u}_y , ce qui conduit à la quantification du nombre quantique $k = 2\pi m / \mathcal{L}_y$ avec m entier. Cet entier est toutefois borné : le centre de la fonction d'onde doit se trouver dans le rectangle, i.e. $0 \lesssim x_c = \frac{2\pi m}{\mathcal{L}_y} \ell_B^2 \lesssim \mathcal{L}_x$ d'où $m = 1, 2, \dots, d_{\text{LL}}$ où la dégénérescence du niveau est

$$d_{\text{LL}} = \frac{\mathcal{L}_x \mathcal{L}_y}{2\pi \ell_B^2} = \frac{B \text{Surf}}{\phi_0} \quad \text{où} \quad \phi_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h}{q} \quad (16.10)$$

est le quantum de flux magnétique. La dégénérescence correspond donc au flux total en unité de quantum de flux. Ce résultat est un cas particulier du « *théorème Aharonov-Casher* » : l'hamiltonien de Pauli (8.90) pour $g_e = 2$ avec $V = 0$ et une configuration de champ magnétique quelconque possède un nombre d'états d'énergie nulle donné par la partie entière de $\frac{1}{\phi_0} \int d\vec{r} B(\vec{r})$. Ce théorème trouve son origine dans la supersymétrie du problème, éq. (8.91).

16.2.2 Pourquoi la dimension $d = 2$ est-elle intéressante ?

a) Physique en deux dimensions

Expérimentalement, on sait aujourd'hui geler le degré de liberté des charges selon 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 semi-conducteurs. 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 régulière entre deux semi-conducteurs de natures différentes. Un cas important (utilisé dans les diodes lasers) est celui de l'interface entre un semi-conducteur d'Arсениure de Gallium (GaAs) et le même dopé en aluminium (GaAl_xAs_{1-x}). La différence de nature entre ces deux semi-conducteurs est responsable d'un puits de potentiel électrostatique 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 $H = -\frac{\hbar^2}{2m_*}\Delta + V_{\text{conf}}(z)$, 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 : $[-\frac{\hbar^2}{2m_*} \frac{d^2}{dz^2} + V_{\text{conf}}(z)]\phi_n(z) = \epsilon_n \phi_n(z)$, 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 effectivement bidimensionnelle.

b) Champ magnétique en 2D

Revenons à la question : « en présence du champ magnétique, pourquoi la dimension $d = 2$ est-elle particulière ? » Le lecteur a probablement noté que l'introduction du champ magnétique dans la situation bidimensionnelle nous fait échapper à la règle que nous avons édictée dès le début du cours : « états liés = spectre discret et états de diffusion = spectre continu ». Nous avons en effet montré que 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 traduire librement dans le plan. Cette propriété est spécifique à la dimension $d = 2$: nous vérifions que dans la situation tridimensionnelle nous retrouvons un spectre continu (exercice 16.2).

En présence d'un champ magnétique homogène, la dimension $d = 2$ offre donc ceci de particulier que le spectre présente des gaps entre états infiniment dégénérés, ce qui permet de geler l'énergie cinétique des électrons (si la température est petite devant le gap de Landau $\hbar\omega_c$).

16.3 VORTEX MAGNÉTIQUE

« À moi, Vortex ! Giaour ! »

La damnation de Faust, H. Berlioz.

Après avoir considéré la situation où le champ est uniforme, nous considérons la situation opposée où le champ magnétique est concentré en un point

$$B(\vec{r}) = \phi \delta(\vec{r}), \quad (16.11)$$

ce qui décrit un solénoïde infiniment fin traversé d'un flux ϕ . Dans cette section nous considérons toujours la dynamique d'une particule se déplaçant dans un plan ; le champ magnétique est alors représenté seulement par sa composante perpendiculaire au plan $B(\vec{r}) \equiv B_z(\vec{r})$. Puisque $B(\vec{r}) = 0$ partout (sauf à l'origine), classiquement les trajectoires sont les trajectoires libres, rectilignes uniformes et la présence du solénoïde n'affecte pas la dynamique de la particule. Si le champ magnétique est nul, le potentiel vecteur ne l'est en revanche pas. En faisant un choix de jauge symétrique¹ nous obtenons :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\phi}{2\pi r} \vec{u}_\theta \quad (16.12)$$

où \vec{u}_θ est le vecteur unitaire perpendiculaire à \vec{r} en ce point. Nous pouvons vérifier que la circulation est $\oint_C d\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \phi$, lorsque le circuit C entoure une fois l'origine dans le sens direct.

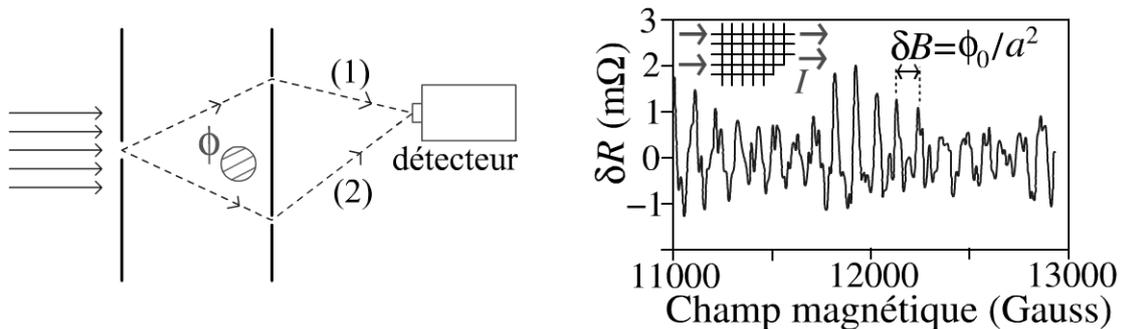


Figure 16.1 - Effet Aharonov-Bohm.

À gauche : Principe d'une expérience d'interférence d'Young en présence d'un flux magnétique ϕ . La figure d'interférence est sensible au flux. À droite : Oscillations Aharonov-Bohm de la résistance électrique d'un réseau métallique carré de fils d'argent en fonction du champ magnétique (à $T = 400$ mK). La période des oscillations correspond à un quantum de flux par plaquette, $\delta B = \phi_0/a^2$ (pas du réseau $a = 0.64 \mu\text{m}$). Données tirées de : F. Schopfer, F. Mallet, D. Mailly, C. Texier, G. Montambaux, C. Bäuerle & L. Saminadayar, Phys. Rev. Lett. **98**, 026807 (2007); (données de la figure de couverture).

1. Notons que nous pourrions aussi choisir une jauge asymétrique $\vec{A} = \phi \theta_H(x) \delta(y) \vec{u}_y$.

16.3.1 Effet Aharonov-Bohm

Nous avons vu dans l'exercice 2.15 que lors d'un changement de jauge la fonction d'onde est affectée par une phase. Autrement dit, si $\psi(\vec{r})$ obéit à l'équation de Schrödinger pour un potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$, la fonction transformée $\tilde{\psi}(\vec{r}) = \psi(\vec{r})e^{-i\chi(\vec{r})}$ obéit à l'équation de Schrödinger pour un potentiel vecteur $\tilde{\vec{A}}(\vec{r}) = \vec{A}(\vec{r}) - \frac{\hbar}{q}\vec{\nabla}\chi(\vec{r})$. Notons qu'à première vue il semblerait possible d'éliminer le potentiel vecteur (16.12) en choisissant $\chi(\vec{r}) = \alpha\theta$, où

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\phi}{\phi_0} \quad (16.13)$$

est le flux en unité de quantum de flux $\phi_0 = h/q$. En effet, $\vec{A}(\vec{r}) - \frac{\phi}{2\pi}\vec{\nabla}\theta = 0$ si $\vec{r} \neq 0$. Toutefois cette transformation n'est autorisée que pour $\alpha \in \mathbb{Z}$, sinon la fonction $\tilde{\psi}(\vec{r})$ est « multivaluée » : $e^{i\chi(\vec{r})} = e^{i\alpha\theta}$ ne reprend pas sa valeur après un tour. Nous retirons toutefois l'idée que lorsque la particule chargée fait un tour autour du flux, elle accumule une phase proportionnelle au flux magnétique $\frac{q}{\hbar} \oint_C d\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = q\phi/\hbar = 2\pi\alpha$. Le problème est donc **périodique en fonction du flux magnétique**. La phase magnétique de la fonction d'onde peut être mise en évidence par une expérience d'interférométrie du type expérience d'Young (figure 16.1) : bien que la particule n'explore que des régions de l'espace où le champ magnétique est nul, les deux trajectoires représentées sur la figure sont déphasées de $e^{iq\phi/\hbar} = e^{2i\pi\alpha}$. Il est donc possible de déplacer la figure d'interférences en variant le flux magnétique. On appelle ce phénomène *l'effet Aharonov-Bohm*. Cette expérience a été réalisée dans un anneau métallique de taille micrométrique² dans les années 1980 (cf. figure 16.1 pour une expérience récente sur une grille métallique).

16.3.2 Diffusion d'un électron par le vortex

Nous pouvons étudier plus avant l'effet du vortex magnétique en obtenant le spectre de l'hamiltonien (16.1) pour le potentiel vecteur (16.12). La dérivée covariante prend la forme $\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}) \rightarrow -i\hbar\left[\vec{u}_r\frac{\partial}{\partial r} + \vec{u}_\theta\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i\alpha\right)\right]$. Le choix de la jauge symétrique nous permet de rechercher les états stationnaires états propres du moment orbital ℓ_z , i.e de la forme $\psi(\vec{r}) = \phi(r)e^{im\theta}$. La fonction radiale obéit donc à une équation différentielle très similaire à celle obtenue dans le problème libre (équation (10.32) de la section 10.4.1) :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d}{dr} + \frac{(m-\alpha)^2}{r^2}\right)\phi(r) = k^2\phi(r) \quad (16.14)$$

2. Sean Washburn & Richard A. Webb, *Aharonov-Bohm effect in normal metal. Quantum coherence and transport*, Adv. Phys. 35, 375 (1986).

où nous avons posé $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, avec $k \in \mathbb{R}^+$. Nous reconnaissons l'équation de Bessel (annexe A). Finalement les états propres associés au spectre continu sont donnés par³

$$\psi_{k,m}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{k}{2\pi}} J_{|m-\alpha|}(kr) e^{im\theta}, \quad (16.15)$$

où le préfacteur assure la condition de normalisation $\langle \psi_{k,m} | \psi_{k',m'} \rangle = \delta(k - k') \delta_{m,m'}$. Ces états nous permettent de définir les déphasages caractérisant le problème de diffusion par le vortex magnétique : en utilisant le comportement asymptotique des fonctions de Bessel, éq. (A.31), nous obtenons

$$\eta_m = \frac{\pi}{2} (|m| - |m - \alpha|). \quad (16.16)$$

Ces déphasages sont indépendants de l'énergie, ce qui traduit l'invariance d'échelle du problème. De plus ils ne décroissent pas avec m , ce qui est dû à la portée infinie de l'interaction. Ils nous permettent d'obtenir l'amplitude de diffusion (10.48) caractérisant la diffusion d'une onde plane par le vortex. Le calcul de la série donne⁴

$$f_{AB}(\theta) = -\frac{e^{i\theta/2} \sin \pi\alpha}{\sqrt{2i\pi k} \sin(\theta/2)}. \quad (16.17)$$

Nous retrouvons la périodicité du problème en fonction du flux magnétique. La section efficace totale diverge, conséquence de la portée infinie du potentiel.

Bien que la présence du flux magnétique brise la symétrie par réflexion où par renversement du temps⁵ la section efficace est symétrique sous $\theta \rightarrow -\theta$ ou $\alpha \rightarrow -\alpha$:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{\sin^2 \pi\alpha}{\pi k (1 - \cos \theta)}. \quad (16.18)$$

Il est toutefois possible de trouver des quantités physiques sensibles à l'asymétrie du problème sous le renversement du champ magnétique $\alpha \rightarrow -\alpha$ ou $\alpha \rightarrow 1 - \alpha$ (cf. exercice 16.5).

3. En écrivant ces solutions nous avons fait un choix implicite de fonctions régulières à l'origine. Par exemple lorsque $0 < \alpha < 1$, la fonction $J_{-\alpha}(kr)$ est une solution normalisable, divergeant à l'origine comme $r^{-\alpha}$. Le choix de ne retenir que la solution régulière $J_{|\alpha|}$ correspond à la physique d'un vortex impénétrable. On pourra trouver davantage d'informations dans A. Comtet, S. Mashkevich & S. Ouvry, *Magnetic moment and perturbation theory with singular magnetic fields*, Phys. Rev. D 52, 2594 (1995) et une petite revue dans : C. Texier, *Quelques aspects du transport quantique dans les systèmes désordonnés de basse dimension*, thèse de l'Université Paris VI (1999).

4. Ce résultat a été obtenu pour la première fois dans l'article historique : Y. Aharonov & D. Bohm, *Significance of electromagnetic potentials in the quantum mechanics*, Phys. Rev. 115, 485 (1959).

5. $x \rightarrow x$ & $y \rightarrow -y$ est équivalent à changer le signe du flux magnétique.

16.1 (F) Ordres de grandeur

a) Calculer le quantum de flux en Gauss. μm^2 (1 T = 10000 Gauss).

Il est possible de piéger les électrons dans un plan à l'interface de deux semi-conducteurs GaAs et GaAlAs. Dans cette situation, la masse dans l'Hamiltonien est une « masse effective » $m_* = 0.067m_e$ où $m_e \simeq 10^{-30}$ kg est la masse d'un électron « nu ».

b) L'écart entre les deux premiers niveaux d'énergie caractérisant le confinement transverse est typiquement $\epsilon_1 - \epsilon_0 \simeq 10$ meV (§ 16.2.2.a). En dessous de quelle température peut-on considérer la physique des électrons piégés à l'interface strictement bidimensionnelle ?

c) Pour un champ magnétique $B = 1$ T, calculer la valeur de ℓ_B (en nm) et $\hbar\omega_c$ (en eV). Convertir cette énergie en Kelvin.

16.2 (MF) Densité d'états du problème de Landau 2D et 3D

Calculer la densité d'états $\rho^{(3D)}(E)$ de l'Hamiltonien décrivant une charge soumise à un champ magnétique uniforme dans l'espace tridimensionnel. Tracer l'allure de $\rho^{(3D)}(E)$ et la comparer à celle du problème bidimensionnel $\rho^{(2D)}(E)$.

16.3 (MF) Problème de Landau dans la jauge symétrique

Nous reprenons l'analyse du problème d'une particule chargée dans un plan et soumise à un champ magnétique uniforme perpendiculaire au plan, en nous plaçant dans la jauge symétrique. L'intérêt de cette étude est de souligner le rôle de la symétrie sous les rotations. On considère l'Hamiltonien (16.1) pour le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$.

a) Montrer que le Hamiltonien peut se mettre sous la forme : $H = \frac{\vec{p}^2}{2m_*} + \frac{m_*}{2}\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2\vec{r}^2 - \frac{\omega_c}{2}\ell_z$ où $\ell_z = xp_y - yp_x$ est le moment cinétique.

b) Nous introduisons deux couples d'oscillateurs création/annihilation $a_x, a_x^\dagger, a_y, a_y^\dagger$, définis de la manière usuelle : $a_x \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{m_*\omega_c}{4\hbar}}x + \frac{i}{\sqrt{m_*\hbar\omega_c}}p_x$, etc. Écrire ℓ_z puis H en terme de ces opérateurs.

c) On introduit deux nouveaux couples, combinaisons linéaires des précédents : $a \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y)$ et $b \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y)$. 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. Exprimer ℓ_z puis H en terme de ces opérateurs. Retrouver le spectre de Landau.

- d) Montrer que les fonctions d'onde du premier niveau de Landau sont de la forme : $\psi_0(z, \bar{z}) = f(z) e^{-\frac{m_* \omega_c}{4\hbar} z \bar{z}}$ où $f(z)$ est une fonction holomorphe quelconque de la variable complexe $z = x + iy$. Si $f(z) = z^m$, vérifier que m est le moment orbital.

16.4 (MF) Barre de Hall et états de bord

On considère un électron soumis à un champ magnétique uniforme et confiné selon la direction Ox par un potentiel harmonique $V_{\text{conf}}(x) = \frac{1}{2} m_* \omega_0^2 x^2$. En choisissant la jauge de Landau, l'Hamiltonien est $H = \frac{1}{2m_*} p_x^2 + \frac{1}{2m_*} (p_y - qBx)^2 + \frac{1}{2} m_* \omega_0^2 x^2$.

- a) *Analyse classique* : résoudre les équations du mouvement classique. Montrer que la vitesse de dérive v_d selon Oy est contrôlée par la position moyenne x_c selon Ox .

Dans les questions suivantes, on analyse le problème quantiquement.

- b) L'invariance par translation dans la direction Oy permet de chercher les états quantiques sous la forme $\psi(x, y) = e^{iky} \phi(x)$. Montrer que $\phi(x)$ obéit à une équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique 1D. Déduire le spectre des énergies.
- c) Calculer la vitesse moyenne v_y associée à un état stationnaire. Retrouver la relation entre v_d et x_c . Où circule le courant ?
- d) Dans la limite où le confinement est faible ($\omega_0 \ll \omega_c$), montrer que le spectre des énergies est de la forme $E_{n,x_c} \approx \hbar \omega_c (n + \frac{1}{2}) + V_{\text{conf}}(x_c)$. Si on considère un potentiel confinant arbitraire, à quelle condition cette relation reste-t-elle valable ? Que peut-on dire sur le courant porté par les états quantiques ?

16.5 (TD) Courant permanent induit par un vortex magnétique

On considère la situation étudiée dans la section 16.3.

- a) Calculer le courant à travers une ligne semi-infinie issue de l'origine associé à l'état stationnaire (16.15) : $I_m(k) \stackrel{\text{def}}{=} q \int_0^\infty dr \vec{u}_\theta \cdot \vec{J}_{\psi_{k,m}}(\vec{r})$. On utilisera l'intégrale $\int_0^\infty \frac{dx}{x} J_\nu^2(x) = \frac{1}{2\nu}$ (formule [6.574].2 de Gradshteyn & Ryzhik, *Table of integrals, series and products*).
- b) Le courant total des états d'énergie dans $[E, E + dE[$ est $dI(E; \phi) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} I_m(k) dk$. Une estimation naïve de la somme pourrait être $\infty - \infty = 0...$ ou -1 si on singularisait la contribution de $m = 0$. Ces deux résultats sont incorrects : différentes régularisations de la somme dans ce contexte conduisent à $\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \text{sign}(m - \alpha) = 2\alpha - 1$. Déduire le courant total d'un gaz d'électrons dégénéré $I_{\epsilon_F}(\phi) = \int_0^{\epsilon_F} dI(E; \phi)$.
- c) Dans cette dernière question on discute une relation avec les propriétés de diffusion. Vérifier que $I_m(E) \stackrel{\text{def}}{=} I_m(k) \frac{dk}{dE} = +\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial \phi} \eta_m$ où η_m est le déphasage obtenu dans la section 16.3.2. En utilisant la règle de somme de Krein-Friedel, déduire une relation entre le courant permanent des états d'énergie E , $dI(E; \phi)$, et la matrice S (i.e. les déphasages).

Problème

16.1 Conductivité Hall d'un gaz d'électrons 2D

Nous étudions des électrons confinés dans un plan et étudions l'effet d'un champ électrique $\mathcal{E}\vec{u}_x$ (dans le plan) en sus du champ magnétique (perpendiculaire au plan), cf. figure 16.2.

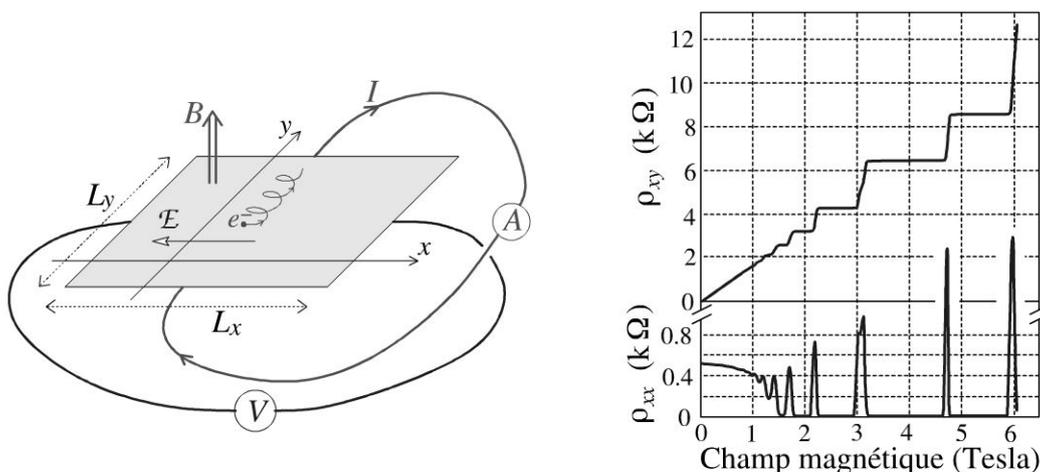


Figure 16.2 - Effet Hall quantique.

À gauche : schéma du dispositif pour la mesure de la résistivité Hall ρ_{xy} : un gaz d'électrons dans un plan est soumis à un champ magnétique $B\vec{u}_z$ et à un champ électrique $\mathcal{E}\vec{u}_x$. On mesure le courant transverse. À droite : Résistivités transverse (ρ_{xy}) et longitudinale (ρ_{xx}) d'un gaz d'électrons bidimensionnel (à une température de $T \simeq 8$ mK). Données tirées de la conférence Nobel de Klaus von Klitzing, Rev. Mod. Phys. 58, 519 (1986).

1) Champ magnétique et champ électrique perpendiculaires. Un électron est soumis à un champ électrique dans la direction \vec{u}_x . L'hamiltonien est :

$$H_{\mathcal{E}} = \frac{p_x^2}{2m_*} + \frac{(p_y - q_e Bx)^2}{2m_*} - q_e \mathcal{E}x. \tag{16.19}$$

On reprend l'analyse du cours : montrer que les états propres de $H_{\mathcal{E}}$ sont encore de la forme (16.7) et déduire comment l'équation (16.8) est modifiée. Trouver les nouvelles valeurs propres de l'énergie, notées $E_{n,k}$, qui dépendent maintenant du nombre quantique k .

2) Courant. La densité de courant moyennée spatialement est donnée par l'opérateur $\vec{j} = \frac{q_e}{S} \vec{v}$ où S est la surface du plan. On introduit le courant moyen associé à l'état propre de $H_{\mathcal{E}}$:

$$j_y^{(n,k)} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e}{S} \langle \psi_{n,k} | v_y | \psi_{n,k} \rangle. \tag{16.20}$$

- a) En écrivant que $E_{n,k} = \langle \psi_{n,k} | H_{\mathcal{E}} | \psi_{n,k} \rangle$, montrer que (théorème de Feynman-Hellmann, cf. exercice 5.8)

$$j_y^{(n,k)} = \frac{q_e}{S\hbar} \frac{\partial E_{n,k}}{\partial k} = \frac{1}{SB} \frac{\partial E_{n,k}}{\partial x_c} \quad (16.21)$$

où x_c a été défini dans le cours. 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 :

$$\sigma_{xy} = - \lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \frac{j_y}{\mathcal{E}}. \quad (16.22)$$

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 : $\sigma_{xy}^{LL} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_k \sigma_{xy}^{(n,k)}$. Donner la valeur de $1/\sigma_{xy}^{LL}$ en $k\Omega$ (en dimension 2 la conductivité a la dimension de l'inverse d'une résistance). Commenter la partie droite de la figure 16.2.

A.1 COMPLÉMENTS MATHÉMATIQUES

A.1.1 Quelques intégrales

L'intégrale gaussienne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\pi/a}. \quad (\text{A.1})$$

L'intégrale de la lorentzienne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{x^2 + a^2} = \frac{\pi}{a}. \quad (\text{A.2})$$

L'intégrale du sinus cardinal et de son carré :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 = \pi. \quad (\text{A.3})$$

A.1.2 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.

- *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 :

$$\Gamma(z) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^\infty dt t^{z-1} e^{-t} \text{ pour } \text{Re } z > 0. \quad (\text{A.4})$$

Dont on déduit facilement la propriété :

$$\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z) \quad (\text{A.5})$$

qui permet d'étendre la définition à l'autre partie du plan complexe, i.e. pour $\text{Re } z \leq 0$. Donnons les deux valeurs (faciles à retrouver) :

$$\Gamma(1) = 1 \quad \text{et} \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.6})$$

[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 :

$$\psi(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Gamma'(z)}{\Gamma(z)}. \quad (\text{A.7})$$

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

$$B(\mu, \nu) = \int_0^1 dt t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} = 2 \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^{2\mu-1} \theta \cos^{2\nu-1} \theta = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu + \nu)}. \quad (\text{A.8})$$

A.1.3 Polynômes orthogonaux

Reprenons brièvement quelques éléments de la théorie des polynômes orthogonaux. L'équation hypergéométrique¹

$$\sigma(z) y''(z) + \tau(z) y'(z) + \lambda y(z) = 0 \quad (\text{A.9})$$

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 :

$$\lambda_n = -n \tau'(z) - \frac{n(n-1)}{2} \sigma''(z) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}. \quad (\text{A.10})$$

Ces solutions peuvent être construites systématiquement de la manière suivante. Si nous introduisons

$$\rho(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sigma(z)} \exp \int^z dz' \frac{\tau(z')}{\sigma(z')}, \quad (\text{A.11})$$

les polynômes sont donnés par la formule de Rodrigues

$$\tilde{p}_n(z) = \frac{1}{\rho(z)} \frac{d^n}{dz^n} [\sigma(z)^n \rho(z)] \quad \text{et } p_n(z) = B_n \tilde{p}_n(z) \quad (\text{A.12})$$

1. La 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.9).

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

$$\int_a^b dz \rho(z) p_n(z) p_m(z) = \delta_{n,m} \|p_n\|^2, \quad (\text{A.13})$$

où $\|p_n\|$ est une constante désignant la norme du polynôme, reliée au choix de B_n .

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 calculer les polynômes $\tilde{p}_n(z)$:

$$\Phi(z, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \tilde{p}_n(z) = \frac{1}{\rho(z)} \oint_C \frac{ds}{2i\pi} \frac{\rho(s)}{s - z - \sigma(s)t} \quad (\text{A.14})$$

où le contour 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 :

$$\Phi(z, t) = \frac{\rho(s_0)}{\rho(z)} \frac{1}{1 - \sigma'(s_0)t} \quad \text{où } s_0 \text{ est solution de } s - z - \sigma(s)t = 0. \quad (\text{A.15})$$

Une fois cette fonction connue, ses dérivées successives de $\Phi(z, t)$ donnent les polynômes $\tilde{p}_n(z)$ (i.e. $p_n(z)$ 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

$$H_n''(z) - 2z H_n'(z) + 2n H_n(z) = 0. \quad (\text{A.16})$$

Cette équation apparaît dans l'étude de l'oscillateur harmonique unidimensionnel.

2. Les polynômes de Legendre, solutions de

$$(1 - z^2) P_n''(z) - 2z P_n'(z) + n(n + 1) P_n(z) = 0, \quad (\text{A.17})$$

interviennent dans le calcul des harmoniques sphériques (fonctions propres du moment orbital dans \mathbb{R}^3).

3. Les polynômes de Laguerre, solutions de

$$z [L_n^\alpha(z)]'' + (1 + \alpha - z) [L_n^\alpha(z)]' + n L_n^\alpha(z) = 0, \quad (\text{A.18})$$

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 potentiel en $-1/r$ (atome d'hydrogène).

Nom (p_n)	$\sigma(z)$	$\tau(z)$	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

$$H_n(z) = e^{z^2} \left(-\frac{d}{dz} \right)^n e^{-z^2} = n! \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2z)^{n-2k}}{k! (n-2k)!}. \tag{A.19}$$

Nous déduisons de cette expression la relation de récurrence

$$H_n(z) = \left(2z - \frac{d}{dz} \right) H_{n-1}(z). \tag{A.20}$$

Nous pouvons calculer la fonction génératrice

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(z) = e^{2zt - t^2}. \tag{A.21}$$

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

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2n-2k)!}{k!(n-k)!(n-2k)!} z^{n-2k}. \tag{A.22}$$

La fonction génératrice des polynômes de Legendre est

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n P_n(z) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2zt + t^2}}. \tag{A.23}$$

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

$$L_n^\alpha(z) = \frac{1}{n!} z^{-\alpha} e^z \frac{d^n}{dz^n} (z^{n+\alpha} e^{-z}) = \sum_{m=0}^n (-1)^m \binom{n+\alpha}{n-m} \frac{z^m}{m!} \tag{A.24}$$

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

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n L_n^\alpha(z) = \frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}} \exp -\frac{zt}{1-t}. \quad (\text{A.25})$$

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.1.4 Fonctions cylindriques

L'équation de Bessel apparaît naturellement dans les problèmes bidimensionnels à symétrie de révolution :

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d}{dz} + 1 - \frac{\nu^2}{z^2} \right) Z_\nu(z) = 0. \quad (\text{A.26})$$

Elle admet différentes bases de solutions. Une première base est fournie par les fonctions de Bessel (régulières à l'origine si $\nu \geq 0$)

$$J_\nu(z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(z/2)^{2n+\nu}}{n! \Gamma(\nu+n+1)} \quad (\text{A.27})$$

et les fonctions de Neumann (Bessel de seconde espèce), singulières à l'origine,

$$N_\nu(z) = \frac{\cos \pi \nu J_\nu(z) - J_{-\nu}(z)}{\sin \pi \nu} \text{ pour } \nu \notin \mathbb{N}. \quad (\text{A.28})$$

Lorsque $\nu = n \in \mathbb{N}$:

$$N_n(z) = \frac{1}{\pi} \left\{ 2 J_n(z) \ln \frac{z}{2} - (1 - \delta_{n,0}) \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k-1)!}{k!} \left(\frac{2}{z} \right)^{n-2k} - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (z/2)^{n+2k}}{k!(n+k)!} [\psi(n+k+1) + \psi(k+1)] \right\}. \quad (\text{A.29})$$

Pour des indices entiers, la représentation intégrale est utile

$$J_n(z) = i^{-n} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} e^{in\theta + iz \cos \theta}. \quad (\text{A.30})$$

Remarquons que pour un indice entier $J_{-n}(z) = J_n(z)$.

Les comportements asymptotiques de ces fonctions sont

$$J_\nu(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\simeq} \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{A.31})$$

$$N_\nu(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\simeq} \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin\left(z - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{A.32})$$

ce qui suggère qu'une autre base de fonctions intéressantes est donnée par les fonctions de Hankel (Bessel de troisième espèce)

$$H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) + i N_\nu(z) \quad (\text{A.33})$$

et $H_\nu^{(2)}(z) = J_\nu(z) - i N_\nu(z)$ (sa conjuguée si $z, \nu \in \mathbb{R}$). Le comportement asymptotique est

$$H_\nu^{(1)} \underset{z \rightarrow \infty}{\simeq} \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{i(z - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4})}. \quad (\text{A.34})$$

Le comportement limite de la fonction de Hankel d'indice $\nu = 0$ est également utile :

$$H_0^{(1)} \underset{z \rightarrow 0}{\simeq} \frac{2i}{\pi} \ln(ze^C/2) + 1 \quad (\text{A.35})$$

où $C \simeq -0.577215$ est la constante d'Euler-Mascheroni.

Finalement, la fonction de MacDonald (Bessel de troisième espèce modifiée) est définie par

$$K_\nu(z) = \frac{i\pi}{2} e^{\frac{i\pi}{2}\nu} H_\nu^{(1)}(iz). \quad (\text{A.36})$$

Elle présente le comportement asymptotique $K_\nu(z) \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z}$ pour $z \rightarrow \infty$. À l'origine, $z \rightarrow 0$, elle présente le comportement en loi de puissance $K_\nu(z) \simeq 2^{\nu-1} \Gamma(\nu) z^{-\nu}$ pour un indice non entier. Notons aussi que $K_0(z) \simeq \ln(2/z) - C$ pour $z \rightarrow 0$.

Pour en savoir plus

- Pour une présentation pédagogique de la théorie des fonctions hypergéométriques et l'étude des fonctions spéciales et des polynômes orthogonaux :
A. Nikiforov & V. Ouvarov, *Fonctions spéciales de la physique mathématique*, Mir, Moscou (1983).
- D'autres références classiques sur les fonctions spéciales :
M. Abramowitz & I. A. Stegun (editors), *Handbook of Mathematical functions*, Dover (1964).
I. S. Gradshteyn & I. M. Ryzhik, *Table of integrals, series and products*, Academic Press (1994).
- Le site « Digital Library of Mathematical Functions », <http://dlmf.nist.gov/>

A.2 CONSTANTES FONDAMENTALES

Les valeurs sont tirées du site <http://www.nist.gov/>.

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
- Proton $m_p = 1.672\,621\,637(83) \times 10^{-27}$ kg
- Neutron $m_n = 1.674\,927\,211(84) \times 10^{-27}$ kg

Constantes de couplage

- Interaction gravitationnelle : $G = 6.674\,2(10) \times 10^{-11}$ kg⁻¹m³s⁻²
- Interaction électromagnétique :

$$q_e = -1.602176487(40) \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$e^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.439\,964\,4(1) \text{ eV.nm}$$

$$\text{Constante de structure fine } \alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.035\,999\,11(46)}$$

- Quantum de résistance $\frac{h}{2q_e^2} = 12\,906.403\,7787(88) \Omega$
- 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

- $R \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 = 13.605\,6923(12) \text{ eV}$

SOLUTIONS DES EXERCICES ET PROBLÈMES

B

CHAPITRE 1

Exercice 1.1 Considérons une particule soumise à un potentiel $V(r) = -k/r$. Étudions une trajectoire circulaire ; la RFD nous donne $v = \sqrt{k/(mr)}$ et donc la période $T = 2\pi \sqrt{mr^3/k}$ (troisième loi de Kepler). L'action pendant une période est $S = T(\frac{1}{2}mv^2 - \frac{k}{r}) = -\pi \sqrt{mkr}$. On applique ce résultat aux deux situations.

- a) Terre autour du soleil : $S_{\odot} = -\pi M_{\odot} \sqrt{GM_{\odot} R_{t-s}}$, soit $S_{\odot} \approx -10^{75} \hbar$.
 b) $S_{\text{electron}} = -\pi \hbar$.

Exercice 1.2 Pour une particule non relativiste de masse m la relation entre énergie et impulsion est $E = p^2/(2m)$. En utilisant les relations d'Einstein et de Broglie nous obtenons la relation de dispersion $\omega = \hbar k^2/(2m)$. Dans le cas relativiste en partant de $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ nous obtenons $\omega = \sqrt{k^2 c^2 + m^2 c^4}/\hbar$.

Exercice 1.3 Considérons le mouvement sur une demie période, lorsque la particule va d'un point de rebroussement à l'autre (de $x = a$ à $x = b$) : à partir de $E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + V(x)$ nous obtenons $dt = dx/\sqrt{\frac{2}{m}[E - V(x)]}$ que nous intégrons $T_{cl}/2 = \int_a^b dx/\sqrt{\frac{2}{m}[E - V(x)]}$. QED. Nous remarquons que $T_{cl}(E) = \frac{\partial}{\partial E} \mathcal{S}(b|a; E)$, ce qui est la relation symétrique de $E = -\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{S}_{cl}(x_2, t|x_1, 0)$. Dans le cas de l'oscillateur harmonique, $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ on retrouve facilement que la période est indépendante de l'énergie, $T = 2\pi/\omega$, en utilisant $\int_{-1}^{+1} dx/\sqrt{1-x^2} = \pi$ (éq. (A.8)).

CHAPITRE 2

Exercice 2.1

- a) La solution est $y(x) = y(0) \exp - \int_0^x dx' K(x')$. Si $K(x)$ est discontinue mais bornée sur $[a, b]$, alors $\int_0^x dx' K(x')$ et donc $y(x)$ sont continues sur l'intervalle. De même si $K(x) \in C^n([a, b])$, alors $y(x) \in C^{n+1}([a, b])$.
- 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 $V(x) \in C^n([a, b])$, alors $\chi(x) \in C^{n+1}([a, b])$ et $\varphi(x) \in C^{n+2}([a, b])$. Conclusion : si le potentiel est borné (mais pas forcément continu), alors $\varphi(x)$ et $\varphi'(x)$ sont continues partout.

Remarque

Si $V(x_0) = \infty$, $\varphi'(x)$ est discontinue en x_0 mais $\varphi(x)$ est continue.

Exercice 2.2 Nous appliquons la formule $J_\varphi = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\varphi^* \frac{d\varphi}{dx}]$.

Nous appliquons cette formule pour $x < 0$: $J_\varphi = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [(e^{-ikx} + r^* e^{ikx})ik(e^{ikx} - r e^{-ikx})] = \frac{\hbar k}{m} \text{Re} [1 - |r|^2 - r e^{-2ikx} + r^* e^{2ikx}] = \frac{\hbar k}{m} (1 - |r|^2)$. 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, $J_\varphi = J_{\text{inc}} + J_{\text{refl}}$: un courant **incident** $J_{\text{inc}} = v_k$ et un courant **réfléchi** $J_{\text{refl}} = -v_k |r|^2$.

Dans l'intervalle $0 < x < a$ le courant prend la forme : $J_\varphi = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [(A^* e^{qx} + B^* e^{-qx})q(A e^{qx} - B e^{-qx})] = \frac{\hbar q}{m} \text{Im} [|A|^2 e^{2qx} - |B|^2 e^{-2qx} + B^* A - A^* B] = \frac{\hbar q}{m} 2 \text{Im}[B^* A]$.

Pour $x > 0$ on obtient le courant **transmis** $J_\varphi = J_{\text{trans}} = \frac{\hbar k}{m} |t|^2$.

Les coefficients sont tels que les trois expressions doivent être égales, i.e. $1 - |r|^2 = \frac{2q}{k} \text{Im}[B^* A] = |t|^2$.

Exercice 2.3 Effet tunnel

On impose la continuité de $\varphi(x)$ et $\varphi'(x)$ en $x = 0$ et $x = a$. On obtient :

$$\begin{cases} 1 + r = A + B \\ ik(1 - r) = q(A - B) \end{cases} \quad \begin{cases} A e^{qa} + B e^{-qa} = t e^{ika} \\ q(A e^{qa} - B e^{-qa}) = ik t e^{ika} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

On élimine A et B pour obtenir un couple d'équations pour r et t . La solution de ce système nous donne les amplitudes des ondes transmise et réfléchie

$$t = \frac{e^{-ika}}{\text{ch } qa + \frac{i}{2}(\frac{q}{k} - \frac{k}{q}) \text{sh } qa} \quad \text{et} \quad r = \frac{-\frac{i}{2}(\frac{q}{k} + \frac{k}{q}) \text{sh } qa}{\text{ch } qa + \frac{i}{2}(\frac{q}{k} - \frac{k}{q}) \text{sh } qa} \quad (\text{B.2})$$

On peut vérifier que dans la limite $k_0 \rightarrow \infty$ le coefficient de réflexion tend vers $r \rightarrow -1$ décrivant un mur impénétrable. On vérifie sans problème que $R + T = |r|^2 + |t|^2 = 1$ en utilisant $(\frac{q}{k} + \frac{k}{q})^2 = (\frac{q}{k} - \frac{k}{q})^2 + 4$.

Finalement lorsque la barrière est haute/épaisse, $qa \gg 1$, nous obtenons une amplitude de probabilité exponentiellement petite $t \simeq 2(1 - \frac{ik_0^2}{2kq})^{-1} e^{-qa-ika}$, i.e. $|t| \ll 1$.

Exercice 2.4 Le microscope à effet tunnel mesure le relief d'une surface sur laquelle la densité électronique est constante. Lorsque le cercle d'atomes de Fer est formé à la surface, ils confinent les électrons de surface du cuivre dans un disque. Les « vagues » correspondent aux ventres d'un bel état stationnaire à symétrie circulaire du disque.

Exercice 2.5 Lorsque $E > V_0$, la fonction d'onde dans la région $[0, a]$ est du type propagative $\varphi(x) = A e^{+iKx} + B e^{-iKx}$ où l'on a posé $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K^2 - k_0^2)$. En partant de la solution obtenue pour $E < V_0$, il suffit donc de procéder à la substitution $q \rightarrow iK$ dans la fonction d'onde, donc également dans les expressions de r et t obtenues dans l'exercice 2.3. La transmission est donc dans ce cas :

$$t = \frac{e^{-ika}}{\cos Ka + \frac{ik_0^2}{2Kk} \sin Ka} \quad (\text{B.3})$$

Nous vérifions que la probabilité de transmission tend vers $T \rightarrow 1$ à haute énergie $E/V_0 \rightarrow \infty$ (Fig. 2.4).

D'autre part lorsque $K = K_n = n\frac{\pi}{a}$, avec $n \in \mathbb{N}^*$, l'amplitude de transmission est $t = (-1)^n e^{-ik_n a}$ où $k_n^2 = K_n^2 + k_0^2$. À ces énergies la particule est transmise avec probabilité $T = 1$. On parle de « transparence » (ou de « résonance ») : figure 2.4. Ces valeurs de l'énergie correspondent à une situation où l'onde est en phase après un aller-retour au niveau de la barrière. Un phénomène analogue se produit en optique lorsqu'on considère la transmission d'une onde lumineuse à travers un film d'indice différent de celui de l'air.

Exercice 2.6 Les coefficients de Fourier sont $s_n = (-1)^n i \frac{L}{2\pi n}$, d'où $s(x) = -2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\sin k_n x}{k_n}$, où $k_n = 2n\pi/L$.

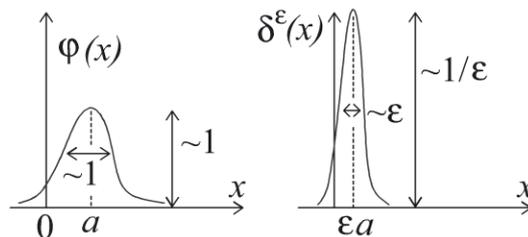
Exercice 2.7 La transformée de Fourier de la fonction porte est un sinus cardinal $\tilde{\pi}_a(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{sinc}(ka/2)$ où $\text{sinc}(u) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sin u}{u}$.

La fonction « toile de tente » a pour transformée de Fourier une Lorentzienne : $\tilde{t}_a(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{1+(ka)^2}$.

Les deux fonctions sont de largeur $\Delta x \sim a$ et de hauteur $f_a(0) \sim 1/a$ de telle sorte que $\int dx f_a(x) = 1$. Par conséquent leurs TF $\tilde{f}_a(k)$ sont de largeur $\Delta k \sim 1/a$ et de hauteur $\tilde{f}_a(k=0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

Exercice 2.8 On souhaite calculer $g_a * g_b$. Fourierisons, $\mathcal{F}[g_a * g_b] = \sqrt{2\pi} \tilde{g}_a(k) \tilde{g}_b(k)$, puis utilisons que la gaussienne est stable sous la transformation de Fourier $\tilde{g}_1 = g_1$, ou encore $\tilde{g}_a = \frac{1}{a} g_{1/a}$. Finalement $\mathcal{F}[g_a * g_b] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}k^2(a^2+b^2)} = \frac{1}{c} g_{1/c}$ avec $c \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{a^2 + b^2}$. Nous fourierisons inverse et arrivons à la loi de composition des gaussiennes sous la convolution $g_a * g_b = g_{\sqrt{a^2+b^2}}$.

Exercice 2.9



Exercice 2.10 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 2.11 $\mathcal{F}^\dagger[\mathcal{F}[\psi(x)]] = \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \int \frac{dx'}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx'} \psi(x') = \int dx' \delta(x - x') \psi(x') = \psi(x)$.

Exercice 2.12 On se propose d'utiliser un résultat bien connu de l'électrostatique : une charge placée à l'origine, i.e. une densité de charge $\rho(\vec{r}) = Q \delta(\vec{r})$ crée un potentiel électrostatique $V(\vec{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$. Puisque V et ρ satisfont l'équation de Poisson, nous obtenons l'équation désirée.

Annexe B • Solutions des exercices et problèmes

Une autre manière de démontrer cette propriété est d'utiliser le théorème de Green-Ostrogradsky pour $\Delta(-\frac{1}{r}) = \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_r}{r^2}$. Nous intégrons la divergence dans une boule de rayon R centrée sur l'origine $\int_{\text{boule}} d^3v \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_r}{r^2} = \int_{\text{sphere}} d^2\vec{\sigma} \cdot \frac{\vec{u}_r}{r^2} = 4\pi R^2 \frac{1}{R^2} = 4\pi$ indépendamment du rayon de la sphère. Par conséquent $\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_r}{r^2} = 4\pi\delta(\vec{r})$.

Exercice 2.13 $\int_{-A}^{+B} dx \mathcal{P}\mathcal{P}\frac{1}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-A}^{+B} dx \frac{x}{x^2 + \epsilon^2} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2} \ln \frac{B^2 + \epsilon^2}{A^2 + \epsilon^2} = \ln(B/A)$. QED.

Exercice 2.14 Conditions aux limites généralisées

Le courant de probabilité à l'origine, $J_\psi = \frac{\hbar}{m} \text{Im}[\psi^*(0)\psi'(0)] = \frac{\hbar}{m} |\psi(0)|^2 \text{Im}(\lambda)$. Rappelons qu'en une dimension $J_\psi = \text{cte}$ pour un problème stationnaire. Pour que la particule reste confinée sur \mathbb{R}^+ , le courant doit s'annuler, ce qui impose $\lambda \in \mathbb{R}$. Autrement dit, $\lambda \in \mathbb{R}$ assure que l'opérateur $-\frac{d^2}{dx^2}$ est auto-adjoint sur \mathbb{R}^+ , i.e. ses valeurs propres sont réelles et la probabilité $\int_0^\infty dx |\phi(x; t)|^2$ est conservée.

Écrivons la solution stationnaire sous la forme $\psi(x) = A(e^{ikx+2i\eta} + e^{-ikx})$. En imposant $\psi'(0) = \lambda\psi(0)$ on obtient $\tan \eta = -\lambda/k$. La solution est $\psi_k(x) = \sqrt{2/\pi} \cos(kx + \eta)$, normalisée pour que $\int_0^\infty dx \psi_k(x)\psi_{k'}(x) = \delta(k - k')$. La limite $\lambda = 0$ correspond à une condition de Neumann ($\eta = 0$ et $\psi'(0) = 0$) et $\lambda = \pm\infty$ à une condition de Dirichlet ($\eta = \pi/2$ et $\psi(0) = 0$).

Exercice 2.15 Invariance de jauge

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

$$\vec{J}_\psi = \frac{\hbar}{m} \text{Im}[\psi^* \vec{D}\psi] = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\vec{D}\psi) - (\vec{D}\psi)^* \psi] = \frac{\hbar}{m} \text{Im}[\psi^* \vec{\nabla}\psi] - \frac{q}{m} \vec{A} |\psi|^2. \quad (\text{B.4})$$

Transformation de jauge $\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) e^{-i\chi(\vec{r}, t)}$ donc $\partial_t \tilde{\psi}(\vec{r}, t) = e^{+i\chi(\vec{r}, t)} [\partial_t \psi(\vec{r}, t) + i\partial_t \chi(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)]$ et $\vec{\nabla} \tilde{\psi}(\vec{r}, t) = e^{+i\chi(\vec{r}, t)} [\vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) + i\vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)]$. 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 $\vec{\tilde{A}} = \vec{A} - \frac{\hbar}{q} \vec{\nabla} \chi$, 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.

Remarque

la dérivée \vec{D} est appelée « dérivée covariante » car elle varie de la même manière que la fonction d'onde : $\vec{D}\psi = e^{+i\chi} \vec{D}\tilde{\psi}$ où $\vec{D} = \vec{\nabla} - i\frac{q}{\hbar}\vec{A}$.

Exercice 2.16 Marche de potentiel

a) Le potentiel est non confinant, le spectre des énergies est donc continu, $E \in \mathbb{R}^+$. Pour chaque énergie de $E \in [0, V_0]$ l'état stationnaire décrit une onde incidente de la gauche et entièrement réfléchi. En revanche pour $E \in [V_0, \infty[$ il est possible de construire deux solutions à chaque énergie (par exemple un état incident de la gauche et un état incident de la droite).

b) En posant $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V_0 - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$ nous obtenons $\psi(x) = e^{+ikx} + re^{-ikx}$ pour $x < 0$ et $\psi(x) = Be^{-qx}$ pour $x > 0$. Nous assurons la continuité de $[\ln |\psi|]'$ en $x = 0$: $ik \frac{1-r}{1+r} = -q$ et

donc $r = \frac{k-iq}{k+iq}$. L'autre coefficient est donné par $\psi(0) = B = 1 + r = \frac{2k}{k+iq}$. Nous vérifions que $|r| = 1$, ce qui traduit que l'onde est entièrement réfléchiée sur la marche de potentiel, dans laquelle elle pénètre sur une longueur $\delta x \sim 1/q$. L'onde étant entièrement réfléchiée, l'état stationnaire décrit une situation où le courant est $J_\psi = 0$: la fonction d'onde peut donc être choisie réelle.

- c) Pour $E > V_0$ nous posons $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - V_0$. L'état stationnaire est $\psi(x) = e^{+ikx} + re^{-ikx}$ pour $x < 0$ et $\psi(x) = Be^{+iKx}$ pour $x > 0$. Les coefficients r et B sont donnés en faisant $iq \rightarrow K$ dans les expressions obtenues au b) : $r = \frac{k-K}{k+K}$ et $B = \frac{2k}{k+K}$. Nous calculons le courant de probabilité associé à cet état stationnaire : pour $x < 0$ nous obtenons $J_\psi = \frac{\hbar k}{m}(1-|r|^2) = J_{\text{inc}} + J_{\text{refl}}$. Pour $x > 0$: $J_\psi = \frac{\hbar K}{m}|B|^2 = J_{\text{trans}}$. Les probabilités de réflexion et de transmission sont données par (2.28), i.e. $T = \frac{K}{k}|B|^2 = \frac{4kK}{(k+K)^2}$ et $R = \left(\frac{k-K}{k+K}\right)^2$. On vérifie que $R + T = 1$. Dans la limite $E/V_0 \rightarrow \infty$ la particule est insensible à la marche de potentiel, $R \rightarrow 0$ et $T \rightarrow 1$. La limite $E \rightarrow V_0^+$ est plus intéressante à discuter : classiquement la particule est transmise avec probabilité $T_{\text{class}} = 1$ dès que $E > V_0$. Quantiquement nous voyons que lorsque $E \rightarrow V_0^+$, nous obtenons $R \rightarrow 1$ et $T \rightarrow 0$. La particule est totalement réfléchiée contrairement au cas classique.

C'est l'analogie de la réflexion d'une onde électromagnétique à l'interface entre milieux d'indices différents.

Exercice 2.17 Inégalité de Heisenberg

1) Une intégrale gaussienne nous donne $\Delta x_\varphi^2 = \int dx x^2 |\varphi(x)|^2 = a^2/2$, i.e. $\Delta x_\varphi = a/\sqrt{2}$. En utilisant que la fonction d'onde dans l'espace des impulsions est également une gaussienne $\tilde{\varphi}(p) = \left(\frac{a^2}{\pi\hbar^2}\right)^{1/4} e^{-p^2 a^2/2\hbar^2}$, nous obtenons $\Delta p_\varphi = \hbar/a\sqrt{2}$. La fonction d'onde gaussienne est donc un état de dispersion minimale $\Delta x_\varphi \Delta p_\varphi = \hbar/2$.

2) Nous obtenons $\langle x \rangle_{\psi_n} = a/2$. L'intégrale apparaissant dans le calcul de $\langle x^2 \rangle_{\psi_n}$ peut être calculée par dérivation sous le signe \int : $\int_0^{1/2} du u^2 \cos(2n\pi x) = \left[-\partial_a^2 \int_0^{1/2} du \cos(ax) \right]_{a=2n\pi}$.

On obtient finalement $\Delta x_{\psi_n} = a \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}}$. À la limite $n \rightarrow \infty$ le résultat correspond à une distribution de probabilité uniforme dans la boîte. Le calcul de Δp_{ψ_n} est plus simple : la particule est confinée, $\langle p \rangle_{\psi_n} = 0$. D'autre part dans le problème libre $\langle p^2 \rangle_{\psi_n} = (n\hbar\frac{\pi}{a})^2$. Finalement le produit $\Delta x_{\psi_n} \Delta p_{\psi_n} = n\hbar\pi \sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}}$ croît avec n (i.e. avec l'énergie), ce qui vient du comportement de $\langle p^2 \rangle_{\psi_n}$. Ce point se comprend en analysant la structure de la fonction d'onde : $\psi_n(x)$ est la superposition de deux ondes planes $e^{ik_n x}$ et $e^{-ik_n x}$ dans la boîte, i.e. $\tilde{\psi}_n(p)$ est donnée par deux pics centrés sur $\pm\hbar k_n$ et de largeur \hbar/a . Donc $\langle p^2 \rangle_{\psi_n} = (\hbar k_n)^2$ est dominé par la valeur de la position des pics et non par leur largeur.

Exercice 2.18 Dualité onde-corpuscule

- a) L'intensité reçue est $|u(x)|^2 = 4A^2 \cos^2 k \frac{d_1+d_2}{2} \cos^2 k \frac{d_1-d_2}{2} \simeq 4 \cos^2 kL \cos^2 \left(\frac{\pi a}{\lambda L} x\right)$, i.e. $i_f = \lambda L/a$.
- b) Si le photon passe par le trou du haut/bas, son impulsion varie de $\Delta p_{\gamma x} \simeq \mp \frac{\hbar a}{L}$. L'impulsion est transférée à la plaque : si elle se déplace vers le haut cela signale le passage du photon par le trou du haut. Réciproquement si la plaque se déplace vers le bas, le photon est passé par le trou du bas.

- c) Le principe de l'expérience requiert de mesurer l'impulsion de la plaque avec précision $\Delta P_p \lesssim \frac{\hbar a}{\lambda L}$. D'après l'inégalité de Heisenberg, la position de la plaque est alors connue à $\Delta X_p \gtrsim \hbar/\Delta P_p \gtrsim \lambda L/a = i_f$ près.
- d) Conclusion. (1) Point de vue corpusculaire : si on peut détecter par quel trou est passé le photon (questions b&c), la figure d'interférence est brouillée. (2) Point de vue ondulatoire (question a) : si on souhaite mesurer la longueur d'onde du photon, i.e. son impulsion, on bloque la plaque, on déduit la longueur d'onde de l'interfrange, mais on ne sait plus par quel trou est passé le photon.

CHAPITRE 3

Exercice 3.1 Soient $\psi(x) = \sum_n \psi_n u_n(x)$ et $\chi(x) = \sum_n \chi_n u_n(x)$. Le produit scalaire est $\langle \psi | \chi \rangle = \int dx \sum_n \psi_n^* u_n(x)^* \sum_m \chi_m u_m(x) = \sum_{n,m} \psi_n^* \chi_m \delta_{n,m} = \sum_n \psi_n^* \chi_n$.

Exercice 3.2 $\int_0^a dx \varphi_n(x) \varphi_m(x) = 2 \int_0^1 dy \sin n\pi y \sin m\pi y = \int_0^1 dy [\cos(n-m)\pi y - \cos(n+m)\pi y] = \delta_{n,m} - \delta_{n,-m} = \delta_{n,m}$ puisque $n, m \in \mathbb{N}^*$. QED.

Exercice 3.3 L'onde plane d'impulsion p est $\phi_p(x) = \mathcal{N} e^{ipx/\hbar}$. Calculons le produit scalaire de deux ondes planes $\langle \phi_p | \phi_{p'} \rangle = |\mathcal{N}|^2 \int_{\mathbb{R}} dx e^{i(p'-p)x/\hbar} = |\mathcal{N}|^2 2\pi \delta(\frac{p-p'}{\hbar}) = 2\pi \hbar |\mathcal{N}|^2 \delta(p-p')$. La condition d'orthonormalisation est satisfaite pour $\mathcal{N} = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$.

Exercice 3.4 L'onde plane d'impulsion p_0 est $\tilde{\phi}_{p_0}(p) = \delta(p-p_0)$, i.e. localisée dans l'espace des impulsions. L'état localisé spatialement est en revanche complètement délocalisé dans l'espace des impulsions : $\tilde{\xi}_{x_0}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx_0/\hbar}$.

Exercice 3.5 L'action des opérateurs position et impulsion sur les fonctions d'onde est respectivement $\hat{x} \rightarrow x \times$ et $\hat{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$. Donc $(\hat{H}\psi)(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x)$. L'équation $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = (\hat{H}\psi)(x, t)$ est donc une écriture de l'équation de Schrödinger (2.3).

Exercice 3.6 L'action des opérateurs position et impulsion dans l'espace des impulsions est $\hat{x} \rightarrow i\hbar \frac{d}{dp}$ et $\hat{p} \rightarrow p \times$. L'équation de Schrödinger dans l'espace des impulsions est donc explicitement $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(p, t) = \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p, t) + V(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}) \tilde{\psi}(p, t)$. Dans le cas libre ($V=0$) nous obtenons aisément la solution $\tilde{\psi}(p, t) = \tilde{\psi}(p, 0) \exp -\frac{ip^2 t}{\hbar 2m}$.

Exercice 3.7 Nous discutons l'analogie entre une espace de Hilbert de dimension 3 et \mathbb{C}^3 .

- a) La normalisation est donnée par $\mathcal{N}^2[|1|^2 + |-2i|^2] = 1$ d'où $\mathcal{N} = 1/\sqrt{5}$. Au ket nous faisons correspondre un vecteur colonne $|\psi\rangle \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -2i \end{pmatrix}$ et au bra le vecteur ligne dual $\langle \psi| \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{5}} (1 \ 0 \ +2i)$.

b) $\langle \psi | \chi \rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} (1 \ 0 \ +2i) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{i}{\sqrt{10}}$.

c) L'opérateur est associé à la matrice : $A \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 1 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}$. La première valeur propre est $\lambda_- = -1$ associée au vecteur propre $|\varphi_- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_1 \rangle + i|u_3 \rangle]$. La valeur propre $\lambda_+ = +1$ est dégénérée, associée aux deux vecteurs propres $|u_2 \rangle$ et $|\varphi_+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|u_1 \rangle - i|u_3 \rangle]$.

Exercice 3.8 La propriété de distributivité du commutateur se démontre aisément : $[AB, C] = ABC - CAB = A[B, C] + ACB - CAB = A[B, C] + [A, C]B$. Nous déduisons $[ABC, D] = [A, D]BC + A[B, D]C + AB[C, D]$ et $[AB, CD] = [A, C]DB + A[B, C]D + C[A, D]B + AC[B, D]$.

Exercice 3.9 Le bra devient un ket : $\alpha \langle \phi | A | \psi \rangle \langle \chi | B C \leftrightarrow \alpha^* \langle \psi | A^\dagger | \phi \rangle C^\dagger B^\dagger | \chi \rangle$; $[A, B]^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger]$.

Exercice 3.10 Si $|\varphi_n \rangle$ est vecteur propre de A , il est vecteur propre de toute fonction de A : $f(A)|\varphi_n \rangle = f(a_n)|\varphi_n \rangle$, d'où $f(A) = f(A) \sum_n |\varphi_n \rangle \langle \varphi_n| = \sum_n f(a_n) |\varphi_n \rangle \langle \varphi_n|$.

Exercice 3.11 Puisque l'extension de la fonction d'onde est $\Delta x \sim a$ l'énergie cinétique est $E_{\text{cin}} \sim \hbar^2/(ma^2)$. Le calcul précis donne $\mathcal{N} = (\pi a^2)^{-1/4}$ et $\langle \psi | H_{\text{cin}} | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int dx \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 = \frac{\hbar^2}{4ma^2}$.

Exercice 3.12 $P(\lambda) = \langle \psi | (\hat{x} - i\frac{\lambda}{\hbar} \hat{p})(\hat{x} + i\frac{\lambda}{\hbar} \hat{p}) | \psi \rangle = \langle \hat{x}^2 \rangle_\psi - \lambda + \lambda^2 \langle \hat{p}^2 \rangle_\psi / \hbar^2$. Puisque le polynôme est positif, son discriminant est négatif ou nul $1 - 4\langle \hat{x}^2 \rangle_\psi \langle \hat{p}^2 \rangle_\psi / \hbar^2 \leq 0$. D'où $\Delta x_\psi \Delta p_\psi \geq \hbar/2$. QED.

Exercice 3.13 Inégalité de Heisenberg généralisée

Les deux opérateurs $\tilde{A} \stackrel{\text{def}}{=} A - \langle A \rangle_\psi$ et $\tilde{B} \stackrel{\text{def}}{=} B - \langle B \rangle_\psi$ satisfont $[\tilde{A}, \tilde{B}] = iC$. On introduit le polynôme $P(\lambda) = \|(\tilde{A} + i\lambda\tilde{B})|\psi \rangle\|^2 = \lambda^2 \langle \tilde{B}^2 \rangle_\psi - \lambda \langle C \rangle_\psi + \langle \tilde{A}^2 \rangle_\psi$. Puisqu'il est positif son discriminant est négatif ou nul $\langle C \rangle_\psi^2 - 4\langle \tilde{A}^2 \rangle_\psi \langle \tilde{B}^2 \rangle_\psi \leq 0$, d'où la relation (3.54).

Exercice 3.14 Diagonalisations de matrices

1) Une matrice réelle symétrique est un cas particulier de matrice hermitique. D'après l'annexe (page 78) il existe une base orthonormée de vecteurs propres de \mathbb{C}^N : $S\psi^{(n)} = \lambda_n\psi^{(n)}$. Puisque la matrice est à coefficients réels on peut prendre la partie réelle de l'équation pour construire une base de vecteurs de \mathbb{R}^N : $S \text{Re} \psi^{(n)} = \lambda_n \text{Re} \psi^{(n)}$. La matrice de changement de base \mathcal{U} étant à coefficients réels, elle est orthogonale.

2) Le cas des matrices unitaires est traité en suivant la logique de l'annexe pour des matrices hermitiques. Partant de $\mathcal{U}\psi = \lambda\psi$ on conjugue l'équation $\psi^\dagger \mathcal{U}^\dagger = \lambda^* \psi^\dagger$. En utilisant l'unitarité $\mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U}^{-1}$ on obtient $\lambda^{-1} = \lambda^*$, d'où $\lambda = e^{i\theta}$ avec $\theta \in \mathbb{R}$. L'orthonormalisation des vecteurs propres est démontrée comme dans le cas des matrices hermitiques.

Puisque les valeurs propres de la matrice unitaire sont de la forme $\lambda_n = e^{i\theta_n}$ on peut écrire $\mathcal{U} = \mathcal{V}D_{\mathcal{U}}\mathcal{V}^\dagger = \mathcal{V}e^{iD_\theta}\mathcal{V}^\dagger = e^{i\mathcal{V}D_\theta\mathcal{V}^\dagger}$ où $D_{\mathcal{U}} = \text{diag}(e^{i\theta_1}, \dots, e^{i\theta_N})$ et $D_\theta = \text{diag}(\theta_1, \dots, \theta_N)$. Toute matrice unitaire peut donc s'écrire $\mathcal{U} = e^{i\Theta}$ où $\Theta = \mathcal{V}D_\theta\mathcal{V}^\dagger$.

Exercice 3.15 Boîte quantique 1D

Nous devons résoudre l'équation de Schrödinger libre bidimensionnelle $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \psi(x, y) = E\psi(x, y)$ dans le rectangle $[0, a] \times [0, b]$ avec des conditions aux limites

$\psi(0, y) = \psi(a, y) = 0 \forall y$ et $\psi(x, 0) = \psi(x, b) = 0 \forall x$. L'examen des conditions aux limites montre que le problème est *séparable* (les conditions aux limites dans la direction Ox sont indépendantes de y , etc). D'après le § 3.3.4 nous pouvons donc chercher les états stationnaires sous la forme $\psi(x, y) = \varphi(x)\chi(y)$. Il est alors facile de vérifier que chaque fonction, $\varphi(x)$ et $\chi(y)$, doit être solution d'un problème de boîte quantique unidimensionnelle (§ 1.5.3). Les états sont repérés par deux nombres quantiques (pour un problème bidimensionnel) $\psi_{n,m}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right)$ et $E_{n,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 \right]$ pour $n, m \in \mathbb{N}^*$.

Dégénérescences.

- (i) Le cas $a = 2b$. Nous obtenons le spectre $E_{n,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} (4n^2 + m^2)$ avec $n, m \in \mathbb{N}^*$. Certaines valeurs propres sont dégénérées, par exemple $E_{2,2} = E_{1,4}$. Ces dégénérescences ne sont liées à aucune propriété physique particulière, on parle de **dégénérescences accidentelles**.
- (ii) Le cas $a = b$. Dans le cas de la boîte carrée le spectre est donné par $E_{n,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n^2 + m^2)$ avec $n, m \in \mathbb{N}^*$. Nous obtenons dans ce cas un ensemble de dégénérescences $E_{n,m} = E_{m,n}$ dont nous voyons immédiatement l'origine physique : la symétrie du problème sous la réflexion $x \leftrightarrow y$. En sus de ces **dégénérescences liées à la symétrie de réflexion** le spectre possède également des dégénérescences accidentelles, par exemple $E_{5,5} = E_{1,7} (= E_{7,1})$.

CHAPITRE 4

Exercice 4.1 Soit $\{a_n, |\varphi_n\rangle\}$ le spectre de A . Si $[A, B] = 0 \Rightarrow (a_n - a_m)\langle \varphi_n | B | \varphi_m \rangle = 0$.

- Si aucune des valeurs propres de A n'est dégénérée : $n \neq m \Rightarrow \langle \varphi_n | B | \varphi_m \rangle = 0$, i.e. B est diagonale dans la base $\{|\varphi_n\rangle\}$. QED.
- Si les valeurs propres a_n sont dégénérées : notons $\mathcal{E}(a_n)$ le sous espace propre et d_n sa dimension. $a_n \neq a_m \Rightarrow \langle \varphi_n | B | \varphi_m \rangle = 0$, i.e. B n'a pas d'éléments de matrice entre sous espaces propres associés à des valeurs propres différentes, autrement dit B est diagonale par blocs dans la base des vecteurs propres de A . Dans un sous espace propre, A est proportionnelle à la matrice identité $A^{(\mathcal{E}(a_n))} = a_n \mathbf{1}_{d_n}$. Toute combinaison linéaire de vecteurs de $\mathcal{E}(a_n)$ est vecteur propre de A , donc il est toujours possible de choisir une base de vecteurs propres qui soient en même temps vecteurs propres de B . QED.

Exercice 4.2 Mesures

- a) La première chose consiste à préciser le spectre de A : les trois valeurs propres sont a et $\pm b$, associées respectivement aux vecteurs propres $|u_1\rangle, |v_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_2\rangle \pm |u_3\rangle)$. Le vecteur initial est $|\psi_{\text{ini}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}[|u_1\rangle + 2i|u_2\rangle]$. Il y a trois résultats de mesure possibles :
 - 1) $\text{Proba}[A \rightsquigarrow a] = |\langle u_1 | \psi_{\text{ini}} \rangle|^2 = \frac{1}{5}$, l'état après la mesure est $|\psi_{\text{fin}}\rangle = |u_1\rangle$.
 - 2&3) $\text{Proba}[A \rightsquigarrow \pm b] = |\langle v_\pm | \psi_{\text{ini}} \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2i}{\sqrt{5}} \right|^2 = \frac{2}{5}$, l'état après la mesure est $|\psi_{\text{fin}}\rangle = |v_\pm\rangle$.
 En moyenne $\langle A \rangle_{\psi_{\text{ini}}} = \langle \psi_{\text{ini}} | A | \psi_{\text{ini}} \rangle = \frac{a}{5}$. Les fluctuations sont $\Delta A_{\psi_{\text{ini}}} = \frac{2}{5} \sqrt{a^2 + 5b^2}$.
- b) Lorsque $b = a$, l'observable a deux valeurs propres dont une dégénérée : $+a$ est associée aux deux vecteurs propres $|u_1\rangle$ et $|v_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_2\rangle + |u_3\rangle)$. La valeur propre $-a$ a pour

vecteur propre $|v_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_2\rangle - |u_3\rangle)$. Les deux résultats de mesure sont :

1) $\text{Proba}[A \rightsquigarrow -a] = \frac{2}{5}$ (il est plus facile de commencer par la val. propre non dég.), l'état après la mesure est $|\psi_{\text{fin}}\rangle = |v_-\rangle$.

2) $\text{Proba}[A \rightsquigarrow +a] = \frac{3}{5}$. L'état final est obtenu en projetant $|\psi_{\text{ini}}\rangle$ dans le sous espace propre, i.e. $|\psi_{\text{fin}}\rangle \propto [|u_1\rangle\langle u_1| + |v_+\rangle\langle v_+|]|\psi_{\text{ini}}\rangle$. En écrivant $|\psi_{\text{ini}}\rangle \propto |u_1\rangle + i(|u_2\rangle + |u_3\rangle + |u_2\rangle - |u_3\rangle)$, nous voyons facilement que $|\psi_{\text{fin}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|u_1\rangle + i|u_2\rangle + i|u_3\rangle) = \frac{1}{\sqrt{3}}(|u_1\rangle + i\sqrt{2}|v_+\rangle)$.

Exercice 4.3 Polarisation de la lumière

- a) L'amplitude est $\langle \theta | G \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\theta}$. Le photon a donc une probabilité $|\langle \theta | G \rangle|^2 = \frac{1}{2}$ de traverser le filtre.
- b) L'amplitude de probabilité pour que le photon traverse le premier polariseur est $\langle x | G \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (proba = $\frac{1}{2}$). Après être passé le photon est dans l'état $|x\rangle$. L'amplitude de probabilité pour passer le deuxième polariseur est $\langle y | x \rangle = 0$.
- c) En introduisant un polariseur entre les deux polariseurs de la question précédente, on permet au photon de traverser le dispositif (ce qui semble paradoxal du point de vue de la physique classique). Amplitude pour passer le premier polariseur et état après : $\langle x | G \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et $|x\rangle$. Amplitude pour passer le deuxième polariseur et état après : $\langle \theta | x \rangle = \cos \theta$ et $|\theta\rangle$. Amplitude pour passer le troisième polariseur et état après : $\langle y | \theta \rangle = i \sin \theta$ et $|y\rangle$. Au total, la probabilité pour que le photon traverse le dispositif est $P_\theta = |i \sin \theta \cos \theta \frac{1}{\sqrt{2}}|^2 = \frac{1}{8} \sin^2 2\theta$. On vérifie que $P_0 = P_{\pi/2} = 0$ (ce qui nous ramène dans la situation de la question b). Lors que $\theta = \pi/4$ le signal de sortie est maximum.

CHAPITRE 5

Exercice 5.1 Diffusion par une lame séparatrice

- a) La conservation de la probabilité prend la forme de la conservation de la norme du vecteur : $(\Psi^{\text{out}})^\dagger \Psi^{\text{out}} = (\Psi^{\text{in}})^\dagger S^\dagger S \Psi^{\text{in}} = (\Psi^{\text{in}})^\dagger \Psi^{\text{in}}$. Ceci doit être vrai $\forall \Psi^{\text{in}}$, ce qui implique donc l'unitarité de la matrice $S^\dagger S = 1$, i.e. $S^{-1} = S^\dagger$. On a aussi $S S^\dagger = 1$.
- b) Une matrice 2×2 à coefficients complexes met en jeu 8 paramètres réels. L'unitarité $S^\dagger S = 1$ conduit à 2 équations réelles et une équation complexe, ce qui implique 4 contraintes. Le groupe $U(2)$ est donc un groupe à quatre paramètres réels.
- c) On vérifie très facilement que $S^\dagger S = 1$. La phase θ est la phase globale de la matrice S : en particulier $\det S = e^{2i\theta}$. Le paramètre $\tau \in [0, 1]$ a le sens d'une probabilité de transmission. La phase φ contrôle l'asymétrie $u \leftrightarrow d$. Plus difficile à ce stade : la phase χ contrôle l'asymétrie sous le renversement temporel (cela peut être une phase d'origine magnétique).

Pour en savoir plus

La paramétrisation (5.31) est appelée la représentation polaire. Cf. Ref. [36]

Exercice 5.2 Matrice S et matrice de transfert

- a) La matrice S relie les amplitudes sortantes aux amplitudes entrantes $\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$, donc $S = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix}$. La conservation du courant $|B|^2 + |C|^2 = |A|^2 + |D|^2$ impose l'unitarité $S^\dagger S = 1$, i.e. $|r|^2 + |t|^2 = |r'|^2 + |t'|^2 = 1$ et $\frac{r'}{r} = -(\frac{t}{t'})^*$. L'équation $S S^\dagger = 1$ conduit à $|r'|^2 + |t'|^2 = 1$ et $\frac{t}{t'} = -(\frac{r'}{r})^*$.

Remarque

l'ensemble de ces matrices (satisfaisant $S^\dagger S = 1$) forme un groupe noté $\mathbf{U}(2)$, le groupe des matrices unitaires 2×2 conservant la norme ayant pour signature $(+, +)$.

- b) Les matrices de transfert possèdent la loi de composition simple $M = M_1 M_2$ où M_1 et M_2 caractérisent le potentiel sur deux intervalles successifs. On peut ainsi construire facilement la solution de l'équation de Schrödinger (par des manipulations algébriques), à condition de connaître les matrices de transfert associées aux différents intervalles (on pourra par exemple obtenir M pour un potentiel $V(x) = V_0$ sur $[x_1, x_2]$ en utilisant l'exercice 2.3 ou 2.5).

La conservation du courant de probabilité est $|C|^2 - |D|^2 = |A|^2 - |B|^2$. On regroupe les amplitudes dans des vecteurs $\mathcal{A}_G = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$ et $\mathcal{A}_D = \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$. En introduisant la matrice $\sigma_z \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, on peut écrire la conservation du courant comme $\mathcal{A}_D^\dagger \sigma_z \mathcal{A}_D = \mathcal{A}_G^\dagger \sigma_z \mathcal{A}_G$, ce qui implique $M^\dagger \sigma_z M = \sigma_z$.

Remarque

l'ensemble des matrices satisfaisant cette condition forme le groupe des matrices 2×2 conservant la norme ayant pour signature $(+, -)$ (attention, ces matrices ne sont pas unitaires, comme on le montre plus bas). Ce groupe est appelé le groupe symplectique $\mathbf{Sp}(2)$.

- c) Pour obtenir la relation entre matrices S et M il suffit de partir de $B = rA + t'D$ et $C = tA + r'D$. Quelques manipulations conduisent à

$$M = \begin{pmatrix} t - r'r/t' & r'/t' \\ -r/t' & 1/t' \end{pmatrix} \tag{B.5}$$

En utilisant les équations du a) on obtient (5.35). On déduit $\det M = t/t'$. En particulier $|\det M| = 1$. En utilisant $|t| = |t'|$ on obtient que

$$M^\dagger M = -\mathbf{1}_2 + \frac{2}{|t|^2} \begin{pmatrix} 1 & -r^* \\ -r & 1 \end{pmatrix}. \tag{B.6}$$

Un exemple concret de matrice de transfert sera étudié dans l'exercice 6.10.

Exercice 5.3 Paquet d'ondes gaussien

La normalisation de $\tilde{\psi}(p, t) = \tilde{\psi}(p, 0)e^{-i\frac{p^2 t}{2m\hbar}}$ est immédiate. Dans l'espace réel, le calcul de $\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tilde{\psi}(p, 0)e^{i\frac{px}{\hbar} - i\frac{p^2 t}{2m\hbar}}$ est sans difficulté (encore une intégrale gaussienne). On aura intérêt à translater la variable d'intégration de p_0 . On obtient

$$\psi(x, t) \propto e^{i\frac{p_0 x}{\hbar} - i\frac{p_0^2 t}{2m\hbar}} \exp\left[-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{2(a^2 + i\frac{\hbar t}{m})}\right] \quad (\text{B.7})$$

Cette expression montre que la fonction d'onde est gaussienne, centrée sur $\langle x \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{m} p_0 t$ et de largeur $\Delta x_{\psi(t)} = \sqrt{a^2 + \left(\frac{\hbar t}{ma}\right)^2}$.

Remarque : Diffusion quantique ?

Il serait tentant d'interpréter l'équation de Schrödinger comme une équation de diffusion classique pour une « constance de diffusion complexe $D = \frac{i\hbar}{2m}$ ». Rappelons que la diffusion classique libre est décrite par l'équation $\frac{\partial}{\partial t} P(x; t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x; t)$ où $P(x; t)$ est la densité de probabilité. 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'ondes.

Exercice 5.4 Nous avons $\dot{r}_i = \frac{i}{\hbar}[H, r_i] = \frac{i}{2m\hbar}[\vec{p}^2, r_i] = \frac{1}{m} p_i$ et $\dot{p}_i = \frac{i}{\hbar}[H, p_i] = \frac{i}{\hbar}[V(\vec{r}), p_i] = -\nabla_i V(\vec{r})$. Nous retrouvons les équations de Hamilton de la mécanique classique (annexe 1.B page 32).

Exercice 5.5 Nous appliquons les résultats de l'exercice 5.4 à l'oscillateur harmonique : $\dot{x} = \frac{1}{m} p$ et $\dot{p} = -m\omega^2 x$. Ces équations sont *linéaires* dans les opérateurs : ceci nous permet d'obtenir un système d'équations différentielles pour les valeurs moyennes des opérateurs, qui coïncident donc avec les équations du mouvement classique : $\frac{d}{dt} \langle x \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{m} \langle p \rangle_{\psi(t)}$ et $\frac{d}{dt} \langle p \rangle_{\psi(t)} = -m\omega^2 \langle x \rangle_{\psi(t)}$. Ces équations sont élémentaires à résoudre : $\langle x \rangle_{\psi(t)} = x_0 \sin(\omega t + \phi)$ et $\langle p \rangle_{\psi(t)} = m\omega x_0 \cos(\omega t + \phi)$.

Exercice 5.6

- L'impulsion est conservée, i.e. $[H, p] = 0$ et donc $[H, f(p)] = 0$ quelle que soit f .
 $\frac{d}{dt} \langle f(p) \rangle_{\psi(t)} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, f(p)] \rangle_{\psi(t)} = 0$, donc $\langle f(p) \rangle_{\psi(t)} = \langle f(p) \rangle_{\psi(0)}$.
- $[H, x] = -\frac{i\hbar}{m} p$, d'où $\frac{d}{dt} \langle x \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{m} \langle p \rangle_{\psi(0)}$. Une intégration donne donc $\langle x \rangle_{\psi(t)} = \frac{t}{m} \langle p \rangle_{\psi(0)} + \langle x \rangle_{\psi(0)}$.
- $[H, x^2] = -\frac{i\hbar}{m}(xp + px)$ d'où $\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{m} \langle xp + px \rangle_{\psi(t)}$ (le membre de droite n'est pas constant).
- $[H, [H, x^2]] = \left(-\frac{i\hbar}{m}\right)^2 2p^2$. En utilisant à nouveau la question a : $\frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle_{\psi(t)} = \frac{2}{m^2} \langle p^2 \rangle_{\psi(0)}$.
- Une double intégration nous donne $\langle x^2 \rangle_{\psi(t)} = \frac{t^2}{m^2} \langle p^2 \rangle_{\psi(0)} + \frac{1}{m} \langle xp + px \rangle_{\psi(0)} t + \langle x^2 \rangle_{\psi(0)}$. Le résultat demandé s'en déduit trivialement.

Exercice 5.7 Inégalité de Heisenberg temporelle

Partant de $[H, B] = -i\hbar\dot{B}$ nous appliquons (3.54) : $\Delta B_\psi \Delta H_\psi \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \dot{B} \rangle_\psi|$. En remarquant que $\Delta B_\psi / |\langle \dot{B} \rangle_\psi| = \tau_\psi^B$ définit une échelle de temps caractérisant l'évolution de l'observable B , l'inégalité prend la forme $\tau_\psi^B \Delta H_\psi \geq \frac{\hbar}{2}$. Cette approche, proposée par Mandelstamm & Tamm en 1945, n'a de sens que si $\langle \dot{B} \rangle_\psi$ est non nulle et relativement « bien définie » $\Delta \dot{B}_\psi \ll |\langle \dot{B} \rangle_\psi|$.

Pour en savoir plus

Y. Aharonov & D. Bohm, *Time in the quantum theory and the uncertainty relation between time and energy*, Phys. Rev. 122, 1649 (1961).

Exercice 5.8 Théorème de Feynman-Hellmann

Dérivons une énergie : $\frac{\partial E_n(f)}{\partial f} = \frac{\partial}{\partial f} \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial f} | \phi_n \rangle + \frac{\partial \langle \phi_n |}{\partial f} \hat{H} | \phi_n \rangle + \langle \phi_n | \hat{H} \frac{\partial | \phi_n \rangle}{\partial f}$. On peut appliquer \hat{H} sur le ket du 2ème terme et le bra du 3ème : $\frac{\partial \langle \phi_n |}{\partial f} \hat{H} | \phi_n \rangle = -\langle \phi_n | \hat{X} | \phi_n \rangle + E_n \frac{\partial \langle \phi_n |}{\partial f} \langle \phi_n | \phi_n \rangle$. En utilisant que l'état est normalisé $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$, nous achevons de prouver le théorème.

L'intérêt de ce théorème est le suivant : étant connues les valeurs propres de l'énergie $\{E_n(f)\}$, une simple dérivation par rapport à f fournit la moyenne $\langle X \rangle_{\phi_n}$, sans avoir besoin de calculer un élément de matrice. Exemple d'application : dans un atome soumis à un champ électrique ($f \rightarrow \vec{E}$), la dérivation des énergies par rapport à celui-ci fournit le moment dipolaire électrique ($X \rightarrow \vec{d} = q \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i$ pour Z électrons).

Pour en savoir plus

Il est possible de généraliser le théorème de Feynman-Hellmann au cas d'un problème de diffusion caractérisé par un spectre continu. Dans ce cas les éléments de matrice des observables physiques peuvent être reliées à des dérivées de la matrice- S (matrice de diffusion introduite dans l'annexe 5.A et le chapitre 10) : cf. C. Texier & P. Degiovanni, *Charge and current distribution in graphs*, J. Phys. A : Math. Gen. 36, 12425-12452 (2003).

Exercice 5.9 Jonction Josephson

- a) On obtient les trois équations : $\dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2 = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin(\varphi_2 - \varphi_1)$, $\hbar \dot{\varphi}_1 = -\frac{1}{2} q_* V - K \sqrt{\rho_2 / \rho_1} \cos(\varphi_2 - \varphi_1)$ et $\hbar \dot{\varphi}_2 = +\frac{1}{2} q_* V - K \sqrt{\rho_1 / \rho_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$.
- b) Le courant est donc une fonction sinusoïdale de la différence de phase $\varphi \stackrel{\text{def}}{=} \varphi_2 - \varphi_1$:

$$I(\varphi) = I_c \sin \varphi \tag{B.8}$$

où $I_c = 2q_* K \sqrt{\rho_1 \rho_2} / \hbar$ est le courant maximal induit par la différence de phase. I est appelé « Supercourant ». Il est proportionnel à K , le couplage entre les deux régions supraconductrices (i.e. à la probabilité de traverser la barrière tunnel). En écrivant $\rho_1 / \rho_2 \simeq 1$, on

obtient l'équation pour la phase :

$$\dot{\varphi}(t) = q_* V / \hbar \quad \text{i.e.} \quad \varphi(t) = q_* V t / \hbar . \quad (\text{B.9})$$

- c) Si la tension est nulle, $V = 0$, le supercourant est constant (effet Josephson DC); c'est un courant de nature quantique, lié à la phase de la fonction d'onde. Si la jonction est polarisée par une tension continue, $V \neq 0$, la phase croît linéairement en fonction du temps $\varphi(t) = \varphi_0 + q_* V t / \hbar$, ce qui induit un courant périodique (effet Josephson AC), $I(t) = I_c \sin(\varphi_0 + q_* V t / \hbar)$, à pulsation $\omega = |q_* V / \hbar| = 2|q_e V / \hbar|$. La jonction tunnel permet donc de convertir un signal continu (DC), la tension, en signal alternatif (AC), le courant.

Pour en savoir plus

La relation tension-fréquence de Josephson, $\omega = 2|q_e V / \hbar|$ est vérifiée avec une telle précision, qu'elle est maintenant utilisée pour définir le standard de tension en métrologie. Pour cela, on utilise un réseau de SQUID (« Superconducting QUantum Interference Device »), une petite boucle formée par deux jonctions Josephson en parallèle. La *précision relative* obtenue pour définir la tension à l'aide de tels dispositifs est aujourd'hui de l'ordre de 10^{-17} , ce qui en fait très probablement la mesure la plus précise de la physique.

- Un excellent livre sur la supraconductivité : Michael Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, MacGraw-Hill, 2nd edition, 1996.
- Un article expérimental : I. Y. Krasnopolin, R. Behr & J. Niemeyer, *Highly precise comparison of Nb/Al/AlO_x/Al/AlO_x/Al/Nb Josephson junction arrays using a SQUID as a null detector*, Supercond. Sci. Technol. **15**, 1034 (2002).

CHAPITRE 6

Exercice 6.1 Sous groupes : $\{I, R_2\}$, $\{I, S_1\}$, $\{I, S_2\}$, etc. $\{I, R_1, R_2, R_3\}$, $\{I, S_1, S_2, R_2\}$ et $\{I, \Pi_1, \Pi_2, R_2\}$.

Exercice 6.2 Molécule NH₃

- a) Une matrice hermitique 2×2 est repérée par deux paramètres réels (\mathcal{H}_{11} et \mathcal{H}_{22}) et un paramètre complexe ($\mathcal{H}_{12} = \mathcal{H}_{21}^*$), i.e. quatre paramètres réels.
- b) $\mathcal{R}|\psi_G\rangle = |\psi_D\rangle$ et $\mathcal{R}|\psi_D\rangle = |\psi_G\rangle$ d'où $\mathcal{R} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ (à une phase ± 1 près).
- c) Le problème est symétrique sous la réflexion, donc $[\mathcal{H}, \mathcal{R}] = 0$. On déduit $\mathcal{H}_{11} = \mathcal{H}_{22}$ et $\mathcal{H}_{12} = \mathcal{H}_{21}$ i.e. $\mathcal{H}_{12} \in \mathbb{R}$. Des considérations de symétrie nous ont permis de réduire le nombre de paramètres réels indépendants du modèle de quatre à deux.
- d) L'état de plus basse énergie est l'état symétrique $|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi_G\rangle + |\psi_D\rangle]$ (fonction d'onde sans nœud) alors que l'état antisymétrique $|A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi_G\rangle - |\psi_D\rangle]$ est un état de plus haute énergie (fonction d'onde avec un nœud), i.e. $\mathcal{H}_{12} \in \mathbb{R}^-$. Pour un choix approprié de l'origine des énergies, on peut écrire $\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\hbar\omega_0 \mathcal{R}$ où $\omega_0 \in \mathbb{R}^+$ est la fréquence associée à la transition entre l'état fondamental et l'état excité.

Exercice 6.3 L'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde dans l'espace des impulsions est (exercice 3.6) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) + V(i\hbar \vec{\nabla}_p) \tilde{\psi}(\vec{p}, t)$. Il est facile de voir que $\tilde{\psi}_{\text{renv}}(\vec{p}, t) = \tilde{\psi}^*(-\vec{p}, -t)$ est solution de la même équation différentielle. QED.

Exercice 6.4 $\langle x | \psi' \rangle = \psi'(x) = \psi(x - a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-a \frac{d}{dx})^n \psi(x) = e^{-a \frac{d}{dx}} \psi(x) = \langle x | e^{-\frac{i}{\hbar} a \hat{p}} | \psi \rangle$, d'où $|\psi'\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} a \hat{p}} |\psi\rangle$. QED.

Exercice 6.5 \hat{p} commute avec les translations. Nous avons vu que $\hat{T}(a) \hat{x} \hat{T}(a)^\dagger = \hat{x} - a$ d'où $\hat{T}(na) \hat{H} \hat{T}(na)^\dagger = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\hat{x} - na)$. Puisque $V(x)$ est une fonction périodique, l'hamiltonien est bien invariant sous les translations d'un multiple entier de a .

Exercice 6.6 Masse effective

Les états de plus basse énergie correspondent aux petites valeurs du paramètre de Bloch, $K \rightarrow 0$. Nous avons noté la similitude entre le paramètre de Bloch et un vecteur d'onde. Pour obtenir une quantité dimensionnée, nous introduisons $k \stackrel{\text{def}}{=} K/a$. Lorsque $k \rightarrow 0$ l'énergie est quadratique $E(ka) \simeq (E_0 - 2A) + A(ka)^2$: nous avons retrouvé la relation de dispersion pour une particule libre de vecteur d'onde k pour une masse (effective) $m^* \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^2/(2Aa^2)$. Lorsque le couplage diminue $A \searrow$ la probabilité pour que la particule saute d'un site au voisin diminue, et donc la particule devient effectivement plus « lourde » $m^* \nearrow$. AN : Pour $A = 1 \text{ eV}$ et $a = 1 \text{ \AA}$, on obtient $m^* \simeq 3m_e \simeq 3 \times 10^{-30} \text{ kg}$.

Au voisinage de l'énergie maximale, $ka \sim \pm\pi$, le développement prend la forme $E(ka) \simeq (E_0 + 2A) - A(ka \pm \pi)^2$, qu'on peut interpréter comme l'apparition d'une masse effective négative $m_* = -\hbar^2/(2Aa^2)$. Cette observation est à l'origine de l'effet Hall anormal expliqué en 1931 par Peierls et Heisenberg (cf. annexe 1.A). L'apparition désagréable de masse négative est contournée grâce à l'introduction de la notion d'anti-particule (dans un solide l'anti-électron est appelé un « trou »).

Exercice 6.7 Nous avons vu que la définition $\hat{\mathcal{P}}|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle$ implique $\hat{\mathcal{P}}\hat{r}\hat{\mathcal{P}} = -\hat{r}$. Nous remarquons que $\langle \vec{r} | \hat{\mathcal{P}} | \vec{p} \rangle = \langle -\vec{r} | \vec{p} \rangle = \langle \vec{r} | -\vec{p} \rangle$ d'où $\hat{\mathcal{P}}|\vec{p}\rangle = |-\vec{p}\rangle$ et donc $\hat{\mathcal{P}}\hat{p}\hat{\mathcal{P}} = -\hat{p}$. Puisque les opérateurs position et impulsion sont *impairs*, il s'ensuit immédiatement que le moment orbital est *pair* $\hat{\mathcal{P}}\hat{\ell}\hat{\mathcal{P}} = +\hat{\ell}$; on pourra classer les états propres de $\hat{\ell}$ par leur parité (chapitre 8).

Exercice 6.8 \hat{p}_x^2 est pair. $\hat{\mathcal{P}}V(\hat{x})\hat{\mathcal{P}} = V(-\hat{x})$. Si $V(x) = V(-x)$ alors $\hat{\mathcal{P}}\hat{H}\hat{\mathcal{P}} = \hat{H}$. Puisque $[\hat{\mathcal{P}}, \hat{H}] = 0$ il existe une base d'états propres communs aux deux opérateurs, i.e. il existe une base d'états stationnaires décrits par des fonctions d'onde paires ou impaires, $\varphi(-x) = \pm\varphi(x)$.

Exercice 6.9 États liés d'un puits de potentiel symétrique

Nous étudions les états liés ($E < 0$) du problème. Rappelons la contrainte entre les paramètres du problème $q^2 = k_0^2 - k^2$.

a) Solutions paires. La solution paire, normalisable, est $\psi(x) = A \cos(kx)$ pour $x \in [-a/2, +a/2]$ et $\psi(x) = B e^{-q|x|}$ pour $|x| \in [+a/2, +\infty[$ (la normalisabilité conduit à éliminer 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 où elles ne sont pas encore satisfaites : 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 très directement l'équation de quantification pour les solutions paires

$$k \tan(ka/2) = q = \sqrt{k_0^2 - k^2} \tag{B.10}$$

Cette équation peut être résolue graphiquement (on cherche les intersections de $k \tan(ka/2)$ avec un arc d'ellipse, comme représenté sur la figure B.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.

- b) 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

$$k \cotg(ka/2) = -q = -\sqrt{k_0^2 - k^2} \tag{B.11}$$

Cette fois il n'existe de solution (impair) que si $k_0 a \geq \pi$ (figure B.1).

- c) Dans la limite du puits profond $k_0 a \rightarrow \infty$, l'ellipse intersecte $k \tan(ka/2)$ et $k \cotg(ka/2)$ 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 , cf. § 1.5.3), comme on pouvait s'y attendre.
- d) 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. $\int dx V(x) < 0$.

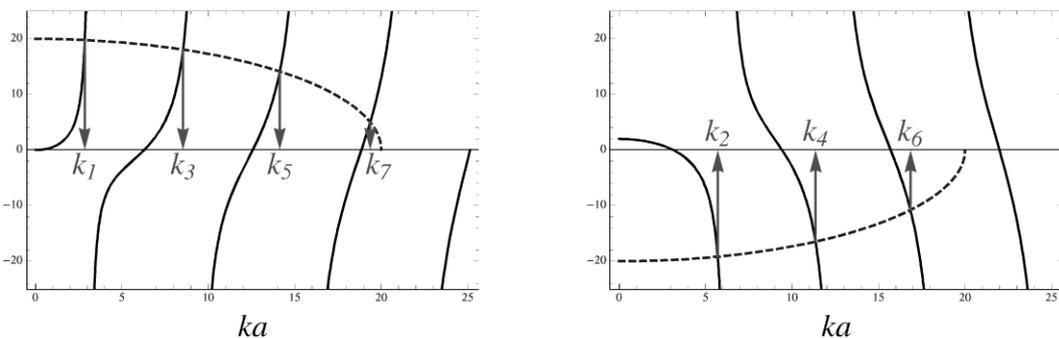


Figure B.1- Résolution graphique des équations de quantification pour le puits symétrique.

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.

Exercice 6.10 Potentiel et peigne de Dirac – Bandes d'énergie

- a) Entre deux impuretés on résout l'équation de Schrödinger libre. La solution est la combinaison de deux ondes planes $\psi(x) = A_n e^{ik(x-na)} + B_n e^{-ik(x-na)}$ avec $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Avec ce choix $\psi(na^+) = A_n + B_n$.
- b) Le raccordement entre les expressions sur deux intervalles successifs assure la continuité en $x = (n+1)a$: $A_{n+1} + B_{n+1} = A_n e^{ika} + B_n e^{-ika}$. La présence du potentiel $\delta(x - (n+1)a)$ induit une discontinuité de la dérivée $\psi'((n+1)a^+) - \psi'((n+1)a^-) = \lambda \psi((n+1)a)$ d'où $A_{n+1} - B_{n+1} = A_n e^{ika} (1 - \frac{i\lambda}{k}) - B_n e^{-ika} (1 + \frac{i\lambda}{k})$. Ce couple d'équations est mis sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad M \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} 1 - \frac{i\lambda}{2k} & -\frac{i\lambda}{2k} \\ \frac{i\lambda}{2k} & 1 + \frac{i\lambda}{2k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ika} & 0 \\ 0 & e^{-ika} \end{pmatrix} \quad (\text{B.12})$$

est la *matrice de transfert* de l'intervalle $]na, (n+1)a[$ (cf. exercice 5.2 page 98).

- c) Si $x \in]na, (n+1)a[$ alors $\psi_K(x) = A_n e^{ik(x-na)} + B_n e^{-ik(x-na)}$ et $\psi_K(x+a) = A_{n+1} e^{ik(x-na)} + B_{n+1} e^{-ik(x-na)}$. Nous obtenons donc $(A_{n+1}, B_{n+1}) = (A_n, B_n) e^{iK}$, d'après le théorème de Bloch.
- d) La compatibilité des deux systèmes d'équations fournit l'équation de quantification

$$\boxed{\det(M - \mathbf{1}e^{iK}) = 0} \quad \Rightarrow \quad \cos K = \cos ka + \frac{\lambda}{2k} \sin ka \quad (\text{B.13})$$

qui correspond à l'équation aux valeurs propres de la matrice de transfert. Rappelons nous que k paramétrise l'énergie, donc nous avons obtenu l'équation de quantification sous la forme $|K| = f(E) \stackrel{\text{def}}{=} \arccos(\cos ka + \frac{\lambda}{2k} \sin ka)$. Celle-ci admet des solutions lorsque

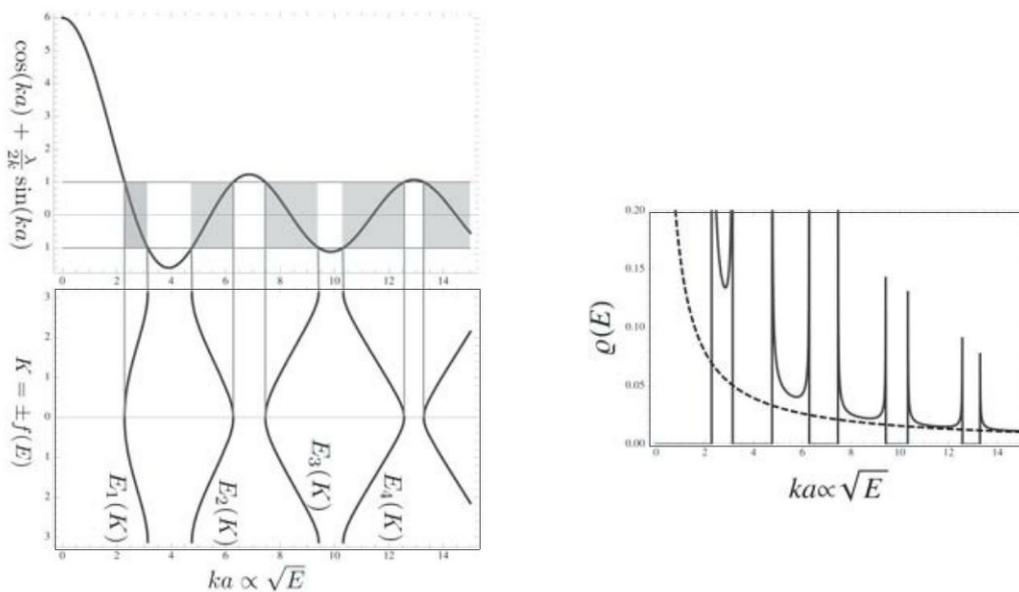


Figure B.2

En haut : Résolution graphique de l'équation de quantification : les zones grisées correspondent aux bandes d'énergie. En bas : Relation de dispersion (tournée de 90°) les cinq premières bandes d'énergie $E_n(K)$: on a tracé $K = \pm f(E)$ en fonction de $ka \propto \sqrt{E}$. À droite : Densité d'états par unité de volume (comparée à la densité d'états libre en tirets). Les divergences sont appelées « singularités de van Hove ».

$|\cos ka + \frac{\lambda}{2k} \sin ka| \leq 1$, ce qui est satisfait sur un ensemble d'intervalles de E (des bandes d'énergie), ainsi que le montre la figure B.2 (en haut à gauche). Le spectre des énergies est continu par morceaux : il est constitué d'une infinité de bandes $E_n(K)$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ et $K \in [-\pi, +\pi]$.

- e) Si le cristal est fini et contient M mailles, le paramètre de Bloch est quantifié $K_m = m \frac{2\pi}{M}$ où $m \in \{1, \dots, M\}$ pour assurer $\psi_K(x + Ma) = \psi_K(x)e^{ikM} = \psi_K(x)$. La densité d'états par unité de volume est $\varrho(E) = \frac{1}{Ma} \rho(E) = \frac{1}{Ma} \sum_{n, K_m} \delta(E - E_n(K_m))$. En prenant la limite $M \rightarrow \infty$ nous obtenons $\varrho(E) = \frac{1}{a} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dK}{2\pi} \sum_n \delta(E - E_n(K))$. Les bandes $E_n(K)$ sont les solutions de $|K| = f(E)$ d'où $\sum_n \delta(E - E_n(K)) = \left| \frac{df}{dE} \right| [\delta(K - f(E)) + \delta(K + f(E))]$. Finalement la densité d'états est donnée par $\varrho(E) = \frac{1}{a\pi} |f'(E)|$. À une constante près la fonction $f(E)$ introduite plus haut correspond à la densité d'états intégrée $\int_0^E dE' \varrho(E') = \frac{1}{a} C_n \pm \frac{1}{a\pi} f(E)$ (la constante $C_n \in \mathbb{N}$ et le signe dépend de l'intervalle d'énergie).

6.1 Problème : Groupe de Galilée

- $p' = p + mv$.
 - Partons de $\hat{U}(v)|x\rangle = e^{if(x,t)}|x + vt\rangle$. Déterminons l'action de $\hat{U}(v)^\dagger = \hat{U}(-v)$ sur l'état localisé spatialement. Pour satisfaire $\hat{U}(v)^\dagger \hat{U}(v) = 1$ il faut que $\hat{U}(v)^\dagger|x\rangle = e^{-if(x-vt,t)}|x - vt\rangle$. Nous déduisons l'action de \hat{x}' sur un état localisé $\hat{x}'|x\rangle = \hat{U}(v)\hat{x}\hat{U}(v)^\dagger|x\rangle = (x - vt)|x\rangle = (\hat{x} - vt)|x\rangle$ d'où $\hat{x}' = \hat{x} - vt$. Une démarche similaire conduit à $\hat{p}' = \hat{p} - mv$.
- Aucune difficulté.
 - Nous avons vu à la question 1. b) que la transformation des opérateurs position et impulsion est *linéaire* en v . Il faut donc que $[G, [G, x]] = 0$ et $[G, [G, p]] = 0$, ce qui est possible si G est une combinaison linéaire des deux opérateurs. En écrivant $\hat{G} = -\alpha\hat{x} + \beta\hat{p}$, nous obtenons $\hat{x}' = \hat{x} - \frac{i}{\hbar}v\beta[\hat{p}, \hat{x}] = \hat{x} - v\beta$ d'où $\beta = t$. De même $\hat{p}' = \hat{p} - v\alpha$ d'où $\alpha = m$.
 - Le générateur du groupe de Galilée est donc $\hat{G} = \hat{p}t - m\hat{x}$. D'après le théorème d'Ehrenfest $\frac{d}{dt}\langle\hat{G}\rangle_{\psi(t)} = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{G}]\rangle_{\psi(t)} + \langle\frac{\partial\hat{G}}{\partial t}\rangle_{\psi(t)}$. On obtient $\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{G}] = -V'(\hat{x})t - \hat{p}$. En utilisant $\frac{\partial\hat{G}}{\partial t} = \hat{p}$ nous obtenons $\frac{d}{dt}\langle\hat{G}\rangle_{\psi(t)} = -t\langle V'(\hat{x})\rangle_{\psi(t)}$. Lorsque $V(x) = 0$ (particule libre), \hat{G} est bien une quantité conservée : $\frac{d}{dt}\langle\hat{G}\rangle_{\psi(t)} = 0$. L'invariance sous le groupe de Galilée (i.e. le principe d'inertie) implique donc que le mouvement est rectiligne uniforme $x = \frac{1}{m}pt + \text{cste}$ où $\text{cste} = -G$.
- On obtient $\hat{U}(v) = e^{\frac{i}{\hbar}v(m\hat{x} - \hat{p}t)} = e^{\frac{i}{\hbar}mv\hat{x}}e^{-\frac{i}{\hbar}vt\hat{p}}e^{-\frac{i}{2\hbar}mv^2t}$. Cette expression montre, qu'à une phase près, la transformation de Galilée combine une translation spatiale $\hat{T}_x(vt) = e^{-\frac{i}{\hbar}vt\hat{p}}$ et une translation d'impulsion de mv : $\hat{T}_p(mv) = e^{\frac{i}{\hbar}mv\hat{x}}$.
 - Cette dernière expression nous permet d'obtenir facilement l'action de la transformation sur l'onde plane $|\Psi_p(t)\rangle = |\phi_p\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_p t}$ où $E_p = \frac{p^2}{2m}$. L'action sur les fonctions d'onde est $\langle x|\hat{U}(v)|\Psi_p(t)\rangle = \langle x|e^{\frac{i}{\hbar}mv\hat{x}}e^{-\frac{i}{\hbar}vt\hat{p}}|\phi_p\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_p + \frac{1}{2}mv^2)t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}(p+mv)x} e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{p^2}{2m} + vp + \frac{1}{2}mv^2)t} = \langle x|\phi_{p+mv}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_{p+mv}t}$. On obtient bien la loi attendue $\hat{U}(v)|\Psi_p(t)\rangle = |\Psi_{p+mv}(t)\rangle$; au passage nous avons obtenu l'expression de la phase introduite au début de l'exercice $g(p, t) = -\frac{1}{\hbar}(\frac{1}{2}mv^2 + vp)t$.

CHAPITRE 7

Exercice 7.1 À une échelle d'énergie E le potentiel harmonique confine la particule sur $\delta x \sim \frac{1}{\omega} \sqrt{E/m}$. Puisque la particule fait des aller-retours dans le puits $\delta p \sim \sqrt{mE}$. En utilisant $\delta x \delta p \gtrsim \hbar$ on obtient $\frac{1}{\omega} E \gtrsim \hbar$. L'énergie du fondamental est donc $E_0 \sim \hbar \omega$.

Exercice 7.2 $\ell_\omega = 1 \text{ \AA} \Rightarrow \omega \simeq 10^{16} \text{ s}^{-1}$ et $\hbar \omega \simeq 6 \text{ eV}$. La raideur est $k = 100 \text{ N/m} = 10 \text{ nN/\AA}$.

Exercice 7.3 Analyse dimensionnelle : $[\hbar/m\omega] = ML^2T^{-1}T/M = L^2$. Ok. $[m\omega\hbar] = MT^{-1}ML^2T^{-1} = (ML/T)^2 = [\text{impulsion}]^2$. QED.

Exercice 7.4 $|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |\varphi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} (a^\dagger)^2 |\varphi_{n-2}\rangle = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |\varphi_0\rangle$. QED.

Exercice 7.5 Pour simplifier le calcul nous faisons $m = \omega = \hbar = 1$. Les moyennes sont $\langle x \rangle_{\varphi_n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle a + a^\dagger \rangle_{\varphi_n} = 0$ (conséquence du confinement par un potentiel symétrique) et $\langle x^2 \rangle_{\varphi_n} = \frac{1}{2} \langle aa^\dagger + a^\dagger a \rangle_{\varphi_n} = \langle H \rangle_{\varphi_n} = n + \frac{1}{2}$. Nous pouvons nous attendre à ce résultat puisque $\frac{1}{2} \langle x^2 \rangle_{\varphi_n} = \frac{1}{2} E_n$ (la moyenne de l'énergie potentielle est la moitié de l'énergie mécanique, d'après le théorème du viriel). De même $\langle p \rangle_{\varphi_n} = 0$ (conséquence du confinement) et $\langle p^2 \rangle_{\varphi_n} = n + \frac{1}{2}$ (l'énergie cinétique moyenne est $\frac{1}{2} \langle p^2 \rangle_{\varphi_n} = \frac{1}{2} E_n$). En rétablissant m, ω et \hbar (cf. exercice 7.3) : $\Delta x_{\varphi_n}^2 = \langle x^2 \rangle_{\varphi_n} = \frac{\hbar}{m\omega} (n + \frac{1}{2})$ et $\Delta p_{\varphi_n}^2 = m\omega\hbar (n + \frac{1}{2})$. D'où $\Delta x_{\varphi_n} \Delta p_{\varphi_n} = \hbar (n + \frac{1}{2})$. La dispersion des états stationnaires dans l'espace des phases classique, minimale pour l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$, croît avec l'énergie.

Exercice 7.6 Oscillateur harmonique 2D

a) Le problème est séparable : l'hamiltonien est de la forme (3.46) (cf. § 3.3.4). Connaissant les résultats pour un oscillateur harmonique unidimensionnel, nous déduisons immédiatement le spectre de valeurs propres : $E_{n,n'} = \hbar\omega_x (n + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y (n' + \frac{1}{2})$ avec $n, n' \in \mathbb{N}$. 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).

b) • 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 apparaissent 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 : $E_{n,n'} = \hbar\omega_0(np + n'q) + \text{cste}$. Nous notons la dégénérescence des niveaux : $E_{kq,k'p} = E_{k'q,kp}, \forall k, k' \in \mathbb{N}$, t.q. $k \neq k'$. De telles dégénérescences sont dites *accidentelles* car elles ne résultent de l'existence d'aucune symétrie particulière dans le problème (nous avons déjà discuté ce point dans l'exercice 3.15).
- *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

$$E_N = \hbar\omega(N + 1) \quad \text{pour } N \in \mathbb{N} \quad (\text{B.14})$$

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).

Remarque

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 symétrie¹ (c'est ce qui sera fait dans l'exercice 16.3). 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 7.7 Le problème est séparable. Une base d'états stationnaires est donnée par les états $\varphi_{n_x}(x)\varphi_{n_y}(y)\varphi_{n_z}(z)$ où $\varphi_n(x)$ sont les états stationnaires du problème unidimensionnel. Le spectre des énergies est donc $E_N = \hbar\omega(N + \frac{3}{2})$: les énergies ne dépendent que d'un nombre quantique principal $N = n_x + n_y + n_z \in \mathbb{N}$. La dégénérescence du niveau est $d_N = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} \delta_{N, n_x+n_y+n_z} = \sum_{n_x=0}^N \sum_{n_y=0}^{N-n_x} 1 = \sum_{n_x=0}^N (N - n_x + 1) = \frac{1}{2}(N + 1)(N + 2)$. Le calcul pourrait se généraliser pour les dimensions supérieures.

Exercice 7.8 Chaîne d'oscillateurs couplés

La transformée de Fourier inverse est $\xi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_Q \chi_Q e^{iQn}$ (on pourra utiliser $\frac{1}{N} \sum_n e^{iQn} = \delta_{Q,0}$ pour $Q \in [-\pi, +\pi]$).

a) Le terme cinétique est $\sum_n \dot{\xi}_n^2 = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{Q, Q'} \dot{\chi}_Q \dot{\chi}_{Q'} e^{i(Q+Q')n} = \sum_Q |\dot{\chi}_Q|^2$. De même le terme potentiel s'exprime en fonction des nouvelles variables $\omega_0^2 \sum_n (\xi_n - \xi_{n-1})^2 = \omega_0^2 \sum_Q |\chi_Q|^2 |1 - e^{-iQ}|^2 = \sum_Q \omega_Q^2 |\chi_Q|^2$ où nous avons introduit $\omega_Q \stackrel{\text{def}}{=} 2\omega_0 |\sin(Q/2)|$ avec $Q \in [-\pi, +\pi]$. Finalement le lagrangien décrit un ensemble d'oscillateurs *découplés* en terme des variables $(\chi_Q, \dot{\chi}_Q)$. Ces variables décrivent les modes propres de vibration et ω_Q est le spectre de fréquences propres de vibrations (pour l'instant tout est classique).

Le moment canoniquement conjugué de la coordonnée χ_Q est $\pi_Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial L}{\partial \dot{\chi}_Q} = m\dot{\chi}_{-Q}$. L'hamiltonien est donc $H = \sum_Q (\frac{1}{2m} |\pi_Q|^2 + \frac{1}{2} m\omega_Q^2 |\chi_Q|^2)$.

b) La quantification du problème est réalisée en imposant $[\hat{\chi}_Q, \hat{\pi}_{Q'}] = i\hbar\delta_{Q, Q'}$. Le spectre des N oscillateurs indépendants est aisément obtenu : les états propres de H sont des produits tensoriels d'états propres (7.22) pour chaque oscillateur, notés $|\{n_Q\}\rangle$ où $n_Q \in \mathbb{N}$ est l'excitation du mode Q (le nombre de « phonons » dans le mode). L'énergie de cet état est $E[\{n_Q\}] = \sum_Q \hbar\omega_Q (n_Q + \frac{1}{2})$.

c) Puisque les oscillateurs sont découplés on a $\langle \{n_Q\} | \hat{\chi}_Q \hat{\chi}_{Q'} | \{n_Q\} \rangle = \delta_{Q, -Q'} \frac{2\hbar}{m\omega_Q} (n_Q + \frac{1}{2})$ (le facteur 2 supplémentaire, par rapport au résultat de l'exercice 7.5, vient de ce que $|\dot{\chi}_Q|^2$ est relié à l'énergie potentielle de deux oscillateurs indépendants, χ_Q et χ_{-Q}). L'état fondamental de la chaîne (le vide d'excitation) est $|\Omega\rangle = |\{n_Q = 0\}\rangle$. On obtient

1. Toute combinaison linéaire des états propres associés à la valeur propre dégénérée E_N est encore état propre avec la même valeur propre.

$\langle \Omega | (\hat{\xi}_n - \hat{\xi}_m)^2 | \Omega \rangle = \frac{2\hbar}{m\omega_0} \frac{1}{N} \sum_Q \frac{\sin^2[Q(n-m)/2]}{|\sin(Q/2)|}$. Si on considère la chaîne infinie, $N \rightarrow \infty$, on remplace la somme sur les modes par une intégrale d'où

$$\langle \Omega | (\hat{\xi}_n - \hat{\xi}_m)^2 | \Omega \rangle = \frac{2\hbar}{m\omega_0} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dQ}{2\pi} \frac{\sin^2[Q(n-m)/2]}{|\sin(Q/2)|} \underset{|n-m| \gg 1}{\simeq} \frac{2\hbar}{m\omega_0\pi} \ln |n-m| \quad (\text{B.15})$$

Cette expression décrit l'effet des fluctuations quantiques des oscillateurs dans leur état fondamental. La limite de grande distance est analysée en remarquant que l'intégrale est dominée par le voisinage de $Q \rightarrow 0$ dans ce cas : $-\int_0^{+\pi} \frac{dQ}{\pi} \frac{1}{Q} e^{iQ(n-m)} \simeq \frac{1}{\pi} \ln |n-m|$. Les fluctuations de positions des atomes de la chaîne croissent logarithmiquement avec la distance. Les fluctuations quantiques détruisent l'ordre à longue portée : dans l'état fondamental, seuls un nombre fini N_{cristal} d'atomes semblent ordonnés, $N_{\text{cristal}} \approx \exp \frac{m\omega_0 a^2}{2\pi\hbar}$ (l'absence d'ordre cristallin en $d = 1$ et 2 , à cause des fluctuations quantiques ou thermiques, est une conséquence du **théorème de Mermin-Wagner**). L'exercice est l'archétype d'un problème de quantification d'un champ (ici le champ des déplacements de matière).

7.1 Problème : États cohérents

- On utilise $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ et $\langle\alpha|a^\dagger = \alpha^*\langle\alpha|$. On obtient $\langle N \rangle_\alpha = |\alpha|^2$ et $\langle N^2 \rangle_\alpha = \langle\alpha|a^\dagger a a^\dagger a|\alpha\rangle = \langle\alpha|a^\dagger(a^\dagger a + 1)a|\alpha\rangle = |\alpha|^4 + |\alpha|^2$ d'où $\Delta N_\alpha = |\alpha|$. On déduit $\langle H \rangle_\alpha = \hbar\omega(|\alpha|^2 + \frac{1}{2})$ et $\Delta H_\alpha = \hbar\omega|\alpha|$. Si $|\alpha| \gg 1$ les fluctuations relatives de l'énergie sont petites $\Delta H_\alpha / \langle H \rangle_\alpha \simeq 1/|\alpha|$.
 - En utilisant $x = (a + a^\dagger) / \sqrt{2}$ et $p = (a - a^\dagger) / i\sqrt{2}$ on obtient $\langle x \rangle_\alpha = \sqrt{2} \text{Re}[\alpha]$ et $\langle p \rangle_\alpha = \sqrt{2} \text{Im}[\alpha]$. Le plan complexe de la variable α s'interprète donc comme le plan de $(\langle x \rangle, \langle p \rangle)$, i.e. comme l'espace des phases classiques. Le calcul des fluctuations donne $\Delta x_\alpha^2 = \Delta p_\alpha^2 = \frac{1}{2}$ d'où $\Delta x_\alpha \Delta p_\alpha = \hbar/2$: les états cohérents ont une dispersion minimale dans l'espace des phases classique (alors que la dispersion des états stationnaires croît avec l'énergie, exercice 7.5).
- En écrivant $|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^\infty c_n |\varphi_n\rangle$ et en utilisant la définition de l'état cohérent nous obtenons $\sqrt{n} c_n = \alpha c_{n-1}$, d'où, après normalisation ($\sum_{n=0}^\infty |c_n|^2 = 1$), $|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^\infty \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\varphi_n\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} |\varphi_0\rangle$; la seconde représentation est obtenue en utilisant (7.22). Si le système se trouve dans l'état cohérent, la probabilité qu'il soit observé dans l'état stationnaire est $\text{Proba}[\text{mesure de } N \rightsquigarrow n] = |\langle \varphi_n | \alpha \rangle|^2 = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-|\alpha|^2}$ (distribution de Poisson).
- Le produit scalaire de deux états cohérents est $\langle \alpha | \alpha' \rangle = \exp -\frac{1}{2}(|\alpha - \alpha'|^2 - \alpha^* \alpha' + \alpha \alpha'^*)$, i.e. $|\langle \alpha | \alpha' \rangle|^2 = e^{-|\alpha - \alpha'|^2}$. Les états cohérents étant états propres d'un opérateur non hermitique, ils ne sont pas orthogonaux. Ils forment une base dite « surcomplète ».
 - En utilisant la décomposition de l'état cohérent sur les états stationnaire : $\int \frac{d\text{Re}\alpha d\text{Im}\alpha}{\pi} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{n,m=0}^\infty \frac{|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|}{\sqrt{n!m!}} \int \frac{d\text{Re}\alpha d\text{Im}\alpha}{\pi} e^{-|\alpha|^2} \alpha^n (\alpha^*)^m$. L'intégrale sur α se calcule facilement en coordonnées polaires (i.e. en posant $\alpha = r e^{i\theta}$) : $\int \frac{d\text{Re}\alpha d\text{Im}\alpha}{\pi} e^{-|\alpha|^2} \alpha^n (\alpha^*)^m = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dr r r^{n+m} e^{-r^2} \int_0^{2\pi} d\theta e^{i\theta(n-m)} = \delta_{n,m} \int_0^\infty d(r^2) r^{2n} e^{-r^2} = n! \delta_{n,m}$. Injectant ce résultat dans la relation de fermeture démontre la relation : $\int \frac{d\text{Re}\alpha d\text{Im}\alpha}{\pi} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{n=0}^\infty |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$.

4. a) On utilise à nouveau la décomposition de la question 2. On déduit immédiatement $|\psi_\alpha(t)\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{-\frac{i}{2}\omega t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-in\omega t} |\varphi_n\rangle$. On remarque que cet état est encore un état cohérent, de paramètre complexe $\alpha(t) \stackrel{\text{def}}{=} \alpha e^{-i\omega t}$. Autrement dit la dépendance temporelle peut être absorbée dans le paramètre complexe : $|\psi_\alpha(t)\rangle = e^{-\frac{i}{2}\omega t} |\alpha(t)\rangle$.
- b) Les propriétés de $|\psi_\alpha(t)\rangle$, i.e. de l'état cohérent $|\alpha(t)\rangle$ sont immédiatement obtenues (question 1) : $\langle x \rangle_{\psi_\alpha(t)} = \sqrt{2}|\alpha| \cos(\omega t - \eta)$ et $\langle p \rangle_{\psi_\alpha(t)} = -\sqrt{2}|\alpha| \sin(\omega t - \eta)$ où $\alpha = |\alpha|e^{i\eta}$. Nous remarquons que ces valeurs moyennes suivent la trajectoire classique $\langle x \rangle_{\psi_\alpha(t)} = x_{\text{class}}(t)$ et $\langle p \rangle_{\psi_\alpha(t)} = p_{\text{class}}(t)$ où $x_{\text{class}}(t)$ et $p_{\text{class}}(t)$ sont les solutions des équations du mouvement classiques (cf. exercice 5.5). La dispersion de l'état dans l'espace des phases classique reste minimale $\Delta x_{\psi_\alpha(t)} \Delta p_{\psi_\alpha(t)} = \hbar/2$. Les états cohérents suivent « au plus près » la solution classique, d'où la dénomination de « quasi-classique ».
5. La fonction d'onde est solution de $(\frac{d}{dx} + x)\psi_\alpha(x; t) = \sqrt{2}\alpha(t)\psi_\alpha(x; t) = [x_{\text{class}}(t) + ip_{\text{class}}(t)]\psi_\alpha(x; t)$. L'équation différentielle est résolue sans difficulté. Après normalisation on obtient une gaussienne centrée sur la trajectoire classique (idem dans l'espace des impulsions) :

$$\psi_\alpha(x, t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}[x-x_{\text{class}}(t)]^2 + ip_{\text{class}}(t)x} \quad \text{et} \quad \tilde{\psi}_\alpha(p, t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}[p-p_{\text{class}}(t)]^2 - ix_{\text{class}}(t)p}. \quad (\text{B.16})$$

CHAPITRE 8

Exercice 8.1 Les Z moments agissent dans des espaces de Hilbert distincts, donc commutent. Donc $[L_i, L_j] = \sum_{n=1}^Z [\ell_i^{(n)}, \ell_j^{(n)}] = \sum_{n=1}^Z i\hbar \epsilon_{ijk} \ell_k^{(n)} = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k$. QED.

Exercice 8.2 Nous exprimons les résultats en fonction des $C_\ell^m = A_\ell Y_\ell^m$ où $A_\ell = \sqrt{4\pi/(2\ell+1)}$. L'intérêt de ces nouvelles fonctions est qu'elles satisfont la relation de normalisation $\sum_{m=-\ell}^{\ell} |C_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 = 1$.

En utilisant $x = \cos \theta \sin \theta$, $y = \sin \theta \sin \theta$ et $z = \cos \theta$, nous obtenons

$$C_1^0(\theta, \varphi) = z \quad \text{et} \quad C_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy). \quad (\text{B.17})$$

D'où $\langle \theta, \varphi | 1, x \rangle = A_1 x$, $\langle \theta, \varphi | 1, y \rangle = A_1 y$ et $\langle \theta, \varphi | 1, z \rangle = A_1 z$, avec $A_1 = \sqrt{3/(4\pi)}$.

Pour $\ell = 2$:

$$C_2^0 = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad C_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}}(x \pm iy)z \quad \text{et} \quad C_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{8}}(x^2 - y^2 \pm 2ixy). \quad (\text{B.18})$$

Exercice 8.3 En utilisant $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$ on vérifie explicitement que $[\hat{\ell}_i, \hat{r}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{r}_k$ et donc $[\hat{\ell}_i, \hat{r}^2] = i\hbar \epsilon_{ijk} (\hat{r}_j \hat{r}_k + \hat{r}_k \hat{r}_j) = 0$.

Exercice 8.4 Spectre Zeeman du sodium

La différence d'énergie entre niveaux Zeeman est $\Delta E = E_{3p_{1/2}, -1/2} - E_{3s_{1/2}, +1/2} = \text{Cste} - (g_{3p_{1/2}} \frac{1}{2} + g_{3s_{1/2}} \frac{1}{2}) |\mu_B| B = \text{Cste} - \frac{4}{3} |\mu_B| B$. Posons $\Delta E = hc/\lambda_2$, on obtient $\frac{\delta \lambda}{\lambda_2} = \frac{4|\mu_B|B}{3\Delta E}$. Il faut donc un champ $B = \frac{\delta \lambda 3\pi m_e c}{\lambda_2^2 |q_e|} = 4.6 \text{ T}$, ce qui suggère que Zeeman avait besoin d'électroaimants puissants.

Annexe B • Solutions des exercices et problèmes

Exercice 8.5 En utilisant (8.85) on obtient $\sigma_u^2 = 1$. Les valeurs propres de toute composante de $\vec{\sigma}$ sont donc ± 1 . La matrice est donnée par $\sigma_u = \cos \varphi \sin \theta \sigma_x + \sin \varphi \sin \theta \sigma_y + \cos \theta \sigma_z$:

$$\sigma_u = \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{B.19})$$

Nous reconnaissons la matrice étudiée au chapitre 5 dont les vecteurs propres sont donc

$$|\vec{u}, +\rangle = \cos(\theta/2) |+\rangle + e^{i\varphi} \sin(\theta/2) |-\rangle \quad (\text{B.20})$$

$$|\vec{u}, -\rangle = -\sin(\theta/2) |+\rangle + e^{i\varphi} \cos(\theta/2) |-\rangle. \quad (\text{B.21})$$

Le calcul du spin moyen est aisé, par exemple $\langle S_z \rangle_{|\vec{u}, +\rangle} = \langle \vec{u}, + | S_z | \vec{u}, + \rangle = \cos(\theta/2)^2 - \sin(\theta/2)^2 = \cos \theta$, etc. Lorsque l'état de spin est $|\vec{u}, +\rangle$, le spin pointe *en moyenne* dans la direction \vec{u} :

$$\langle \vec{S} \rangle_{|\vec{u}, +\rangle} = \frac{\hbar}{2} \vec{u}. \quad (\text{B.22})$$

Exercice 8.6 Notons $\vec{v} = \vec{\theta}/\theta = -\sin \varphi \vec{u}_x + \cos \varphi \vec{u}_y$. En calculant explicitement $R(\vec{\theta}) = \cos(\theta/2) - i\sigma_v \sin(\theta/2)$ où $\sigma_v = -\sin \varphi \sigma_x + \cos \varphi \sigma_y$, on vérifie facilement que $R(\vec{\theta})|+\rangle = |\vec{u}, +\rangle$, ce qu'on attendait puisque la rotation $R(\vec{\theta})$ envoie le vecteur \vec{u}_z dans la direction $(\theta, \varphi) \equiv \vec{u}$.

Exercice 8.7 L'opérateur de position de l'atome sur l'écran est proportionnel à la composante du moment $\hat{z} \simeq \kappa \hat{M}_z$. On obtient donc $(2s + 1)$ taches. À la limite $s \gg 1$ on détecte les atomes le long d'un segment sur l'écran : on retrouve l'idée que la limite des grands nombres quantiques coïncide avec les résultats classiques.

Exercice 8.8 On utilise le résultat de l'exercice 8.2. En terme des $C_\ell^m = Y_\ell^m \sqrt{4\pi/(2\ell + 1)}$ on obtient : $f(\vec{r}) = (a + c r^2) C_0^0 + 2b r [C_1^0 - C_1^1] + c r^2 [2C_2^0 + \sqrt{2} C_2^{-1} + C_2^2 - C_2^{-2}]$.

Exercice 8.9 On a évidemment $[\vec{\ell}_i, \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i}] = 0$ puisque $\|\vec{r}_i\|$ et \vec{p}_i^2 sont deux opérateurs scalaires. On obtient $[\vec{\ell}_i, f(r_{ij})] = i\hbar \vec{r}_i \times \vec{r}_j \frac{1}{r_{ij}} f'(r_{ij})$ (le commutateur n'est pas nul puisque $\vec{\ell}_i$ ne génère les rotations que dans l'espace de Hilbert de la particule i mais pas dans l'espace de Hilbert des autres particules). Toutefois nous voyons que $[\vec{\ell}_i + \vec{\ell}_j, f(r_{ij})] = 0$: $f(r_{ij})$ est un scalaire du point de vue des rotations engendrées par $\vec{\ell}_i + \vec{\ell}_j$.

Exercice 8.10 D'après (B.22) on obtient $\langle S_v \rangle_{|\vec{u}, +\rangle} = \frac{\hbar}{2} \vec{u} \cdot \vec{v}$. Puisque $\sigma_v^2 = 1$ on a $\langle S_v^2 \rangle_{|\vec{u}, +\rangle} = \frac{\hbar^2}{4}$ et finalement

$$\Delta S_{v|\vec{u}, +\rangle} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 - (\vec{u} \cdot \vec{v})^2}. \quad (\text{B.23})$$

Lorsque le spin pointe (en moyenne) dans la direction \vec{u} , les composantes du spin perpendiculaires au vecteur, si $\vec{u} \cdot \vec{v} = 0$, présentent les fluctuations maximales.

CHAPITRE 9

Exercice 9.1 $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} \neq 0$ ssi $\Delta(j_1, j_2, j)$ et $m = m_1 + m_2$.

Remarque : Coefficients 3J

Il existe une autre notation pour caractériser le changement de base. On introduit les coefficients 3J reliés aux coefficients de Clebsch-Gordan comme

$$C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{j, m} = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (\text{B.24})$$

L'intérêt de cette nouvelle notation est d'être plus symétrique par rapport aux trois couples (j_i, m_i) :

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.25})$$

est non nul si $\Delta(j_1, j_2, j_3)$ et $m_1 + m_2 + m_3 = 0$. Le coefficient 3J est invariant par permutation circulaire des couples (j_i, m_i) . La permutation de deux colonnes introduit un signe $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$ tout comme le changement de signe de tous les m_i .

Exercice 9.2 On applique la méthode du § 9.2 $\Rightarrow j \in \{1/2, 3/2\}$. Les vecteurs de $j = 3/2$ sont :

$$\begin{cases} |3/2, 3/2\rangle = |1, 1; 1/2, 1/2\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 1; 1/2, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0; 1/2, 1/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0; 1/2, -1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |1, -1; 1/2, 1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle = |1, -1; 1/2, -1/2\rangle \end{cases} \quad (\text{B.26})$$

et ceux de $j = 1/2$ sont :

$$\begin{cases} |1/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1; 1/2, -1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 0; 1/2, 1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 0; 1/2, -1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1; 1/2, 1/2\rangle \end{cases} \quad (\text{B.27})$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan sont donnés dans les tables.

Tableau B.1 - Table des coefficients de Clebsch-Gordan $C_{1, m_1; 1/2, m_2}^{j, m}$ permettant de passer des états $|j_1; j_2; j, m\rangle$ aux vecteurs $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$, ou l'inverse.

$m = 3/2$		j
		3/2
m_1, m_2	1, 1/2	1

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

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

$m = -3/2$		j
		3/2
m_1, m_2	-1, -1/2	1

Exercice 9.3

- a) En utilisant la convention de sommation implicite des indices répétés : $[H, J_{1i}] = \mathcal{A}[J_{1j}, J_{1i}]J_{2j} = i\hbar\mathcal{A}\epsilon_{jik}J_{1k}J_{2j} = i\hbar\mathcal{A}\epsilon_{ikj}J_{1k}J_{2j} = i\hbar\mathcal{A}(\vec{J}_1 \times \vec{J}_2)_i$. Par symétrie $[H, \vec{J}_2] = i\hbar\mathcal{A}\vec{J}_2 \times \vec{J}_1$. Finalement $[H, \vec{J}] = 0$.

Interprétation : \vec{J}_1 est le générateur des rotations dans l'espace de Hilbert \mathcal{H}_1 . Il ne fait pas tourner les états de \mathcal{H}_2 donc $\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$ n'est pas un scalaire du point de vue des rotations engendrées par \vec{J}_1 . En revanche \vec{J} est le générateur des rotations dans $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$: l'opérateur $\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$ est bien un opérateur scalaire du point de vue des rotations engendrées par \vec{J} .

- b) (**Important**) Puisque H est scalaire, il peut être diagonalisé simultanément avec \vec{J}^2 et J_z . Les états $|j_1, j_2; j, m\rangle$ sont donc des états stationnaires. Pour obtenir le spectre de valeurs propres on écrit

$$H = \mathcal{A} \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 = \frac{1}{2} \mathcal{A} (\vec{J}^2 - \vec{J}_1^2 - \vec{J}_2^2). \tag{B.28}$$

Ce qui nous donne immédiatement $H|j_1, j_2; j, m\rangle = E_{j_1, j_2; j} |j_1, j_2; j, m\rangle$ avec $E_{j_1, j_2; j} = \frac{1}{2} \hbar^2 \mathcal{A} [j(j+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)]$. Les valeurs propres sont indépendantes du nombre quantique m à cause de l'invariance par rotation. Les niveaux sont donc au moins dégénérés $(2j+1)$ fois.

Exercice 9.4 Collision de deux spins 1/2

- a) Pendant la collision : les vecteurs propres de H_{int} sont les états $|S, M\rangle$ pour $E_S = \frac{1}{2} \hbar^2 \alpha [S(S+1) - \frac{3}{2}]$ (exercice 9.3).
- b) $|\psi_{\text{initial}}\rangle = |+-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 0\rangle + |0, 0\rangle]$ donc $|\psi_{\text{final}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-iE_1 T/\hbar} |1, 0\rangle + e^{-iE_0 T/\hbar} |0, 0\rangle] = e^{\frac{i}{4} \hbar \alpha T} [\cos(\hbar \alpha T/2) |+-\rangle - i \sin(\hbar \alpha T/2) |-\rangle]$.
- c) Au cours de la collision le spin total S_z est conservé : soit les spins restent dans l'état $|+-\rangle$, soit ils se retournent *tous les deux*. La probabilité de retournement est $\text{Proba}[|+-\rangle \rightarrow |-\rangle] = \sin^2(\hbar \alpha T/2)$.

Exercice 9.5 Tenseurs

- a) Avec la convention de sommation implicite sur les indices répétés, la trace du tenseur est notée T_{ii} . Nous écrivons $T_{ij} = \frac{1}{3} \delta_{ij} T_{ll} + \frac{1}{2} (T_{ij} - T_{ji}) + \frac{1}{2} (T_{ij} + T_{ji} - \frac{1}{3} \delta_{ij} T_{ll})$. Le tenseur est un objet à 9 composantes. Dans la décomposition proposée, la trace encode un paramètre, le tenseur antisymétrique 3 paramètres. Le tenseur symétrique est décrit par 6 paramètres - 1 pour la contrainte de trace nulle, soit 5 paramètres indépendants. L'identité est invariante sous les rotations, donc $\frac{1}{3} \delta_{ij} T_{ll} \rightarrow \frac{1}{3} \delta_{ij} T_{ll}$. La transformée de la partie antisymétrique $A_{ij} = \frac{1}{2} (T_{ij} - T_{ji})$ est encore antisymétrique $A'_{ij} = \mathcal{R}_{i'v} \mathcal{R}_{j'v} A_{v'v'} = -\mathcal{R}_{j'v} \mathcal{R}_{i'v} A_{v'v'} = -A'_{ji}$. QED. De même on prouve que la transformée du tenseur symétrique de trace nulle $S_{ij} = \frac{1}{2} (T_{ij} + T_{ji} - \frac{1}{3} \delta_{ij} T_{ll})$ est encore symétrique de trace nulle.
- b) $j \in \{0, 1, 2\}$. Les dimensions des sous espaces $\mathcal{E}(j)$ sont respectivement 1, 3 et 5, ce qui correspond précisément aux nombres de composantes des trois parties du tenseur, $\frac{1}{3} \delta_{ij} T_{ll}$, A_{ij} et S_{ij} . On pourrait en effet montrer que ces trois grandeurs engendrent ces représentations irréductibles.

CHAPITRE 10

Exercice 10.1 En l'absence de barrière ($\lambda = 0$) l'équation de quantification est $K \cotg KL = -\sqrt{k_0^2 - K^2}$. Puisque $(n + \frac{1}{2})\frac{\pi}{L}$ sont les zéros de $\cotg KL$, lorsque k_0 passe par une valeur $(n + \frac{1}{2})\frac{\pi}{L}$ (en croissant) les deux courbes $K \cotg KL$ et $-\sqrt{k_0^2 - K^2}$ ont une nouvelle intersection.

Exercice 10.2 Dans la limite $\lambda \gg k$ les résonances se trouvent au voisinage de $k = k_n = n\pi/L$. Pour développer (10.11) il est commode d'écrire $e^{ikL} + \frac{\lambda}{k} \sin(kL) = \left(i + \frac{\lambda}{k}\right) \left[\sin(kL) + \frac{\cos(kL)}{i + \lambda/k}\right]$. Nous posons $\delta k = k - k_n$. Le développement du crochet donne $[\dots] = \frac{1}{\lambda + ik_n} [k_n + (1 + L(\lambda + ik_n))\delta k + O(\delta k^2)]$. Nous obtenons bien la structure proposée pour $\tilde{k}_n = k_n(1 - \frac{k_n(\lambda + 1/L)}{L[(\lambda + 1/L)^2 + k_n^2]})$ et $\gamma_n = \frac{k_n^2/L}{(\lambda + 1/L)^2 + k_n^2}$. Le développement n'a de sens que si $\lambda \rightarrow \infty$ (i.e. si la résonance est proche de $k = k_n$). Finalement $\tilde{k}_n \simeq k_n(1 - \frac{1}{\lambda L})$ et $\gamma_n \simeq k_n^2/(\lambda^2 L)$. La position de la résonance est légèrement plus basse que celle du niveau du puits infini. Notons que plus l'énergie augmente, plus les résonances sont larges puisque la particule traverse plus facilement la barrière de potentiel.

b) $\tilde{E}_n \simeq \frac{\hbar^2 k_n}{m_e} \tilde{k}_n$ et $\Gamma_n \simeq \frac{2\hbar k_n}{m_e} \gamma_n$. Lorsque l'énergie augmente, le coefficient de réflexion décrit un cercle de rayon 1 dans le sens direct dans le plan complexe. La phase du coefficient de réflexion fait un tour de cercle d'une résonance à la suivante.

Exercice 10.3 On obtient $\psi(x \rightarrow -\infty; E) \simeq A_{G,in} e^{ikx} + (rA_{G,in} + t'A_{D,in}) e^{-ikx}$. Le coefficient de l'onde sortante est donc $A_{G,out} = rA_{G,in} + t'A_{D,in}$. En procédant de la même façon pour $x \rightarrow +\infty$ on obtient $A_{D,out} = tA_{G,in} + r'A_{D,in}$. I.e. nous avons précisément obtenu le système (10.17).

Exercice 10.4 Le courant obtenu à partir de (10.13) est $J_G(x \rightarrow -\infty) = \frac{\hbar k}{m}(1 - |r|^2)$ et $J_G(x \rightarrow +\infty) = \frac{\hbar k}{m}|t|^2$. L'égalité des deux expressions (conservation de la probabilité) nous donne $|r|^2 + |t|^2 = 1$. En procédant de même pour l'état droit on obtient $|r'|^2 + |t'|^2 = 1$. Ces deux équations coïncident avec les termes diagonaux de $S^\dagger S = 1$ (exercice 5.2).

Exercice 10.5 Densité d'états du problème libre

On note $\varrho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G^\pm(r, r; E)$ la densité d'états par unité de volume. À partir de (10.66, 10.67, 10.68) on obtient $\varrho^{(1D)}(E) = \frac{m_e}{\pi \hbar^2 k}$, $\varrho^{(2D)}(E) = \frac{m_e}{2\pi \hbar^2}$ (en utilisant (A.35)) et $\varrho^{(3D)}(E) = \frac{m_e k}{2\pi^2 \hbar^2}$, où $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$.

Exercice 10.6 Fonction de Green de l'équation de Schrödinger 1D

- 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) $\frac{d\mathcal{G}(x, x')}{dx} \Big|_{x=x'+} - \frac{d\mathcal{G}(x, x')}{dx} \Big|_{x=x'-} = +1$.
- $W' = f_+ f'' - f''_+ f_- = f_+(V(x) - z)f_- - (V(x) - z)f_+ f_- = 0$.
- La fonction de Green décroît à l'infini (comme les fonctions d'onde). On peut donc écrire $\mathcal{G}(x, x') = A f_+(x)$ pour $x > x'$ et $\mathcal{G}(x, x') = B f_-(x)$ pour $x < x'$. La condition de continuité $[\mathcal{G}(x, x')]_{x'-}^{x'+} = 0$ conduit à écrire $A = C f_-(x')$ et $B = C f_+(x')$; la condition de raccordement obtenue plus haut $[\frac{d\mathcal{G}(x, x')}{dx}]_{x'-}^{x'+} = 1$ donne la constante $C = -1/W$. QED.

Exercice 10.7 Fonction de Green libre 1D

- a) On utilise le résultat de l'exercice 10.6. Considérons le cas des énergies $E < 0$ Dans le cas libre $f_{\pm}(x) = e^{\mp \sqrt{-E}x}$ d'où $W = 2\sqrt{-E}$. On obtient $\mathcal{G}_0(x, x'; E) = -\frac{1}{2\sqrt{-E}} e^{-\sqrt{-E}(x_> - x_<)}$. En remarquant que $x_> - x_< = |x - x'|$ on obtient le résultat demandé.
- b) La fonction de Green présente une coupure sur \mathbb{R}^+ (le spectre de H_0). En utilisant $\sqrt{-E \mp i0^+} = \mp i\sqrt{E}$ pour $E \in \mathbb{R}^+$, on obtient les fonctions de Green retardée/avancée $G_0^{\pm}(x, x'; E) = \mathcal{G}_0(x, x'; E \pm i0^+) = \pm \frac{1}{2i\sqrt{E}} e^{\pm i\sqrt{E}|x-x'|}$, équation (10.66).
- c) La fonction de Green est discontinue de part et d'autre de la coupure. On obtient $G_0^+(x, x'; E) - G_0^-(x, x'; E) = -\frac{i}{\sqrt{E}} \cos(\sqrt{E}(x - x')) = -2i\pi \frac{1}{4\pi\sqrt{E}} [e^{i\sqrt{E}(x-x')} + e^{-i\sqrt{E}(x-x')}]$. Nous reconnaissons le produit de fonctions d'onde libres $\psi_{E,\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sqrt{E}}} e^{\pm i\sqrt{E}x}$ [le préfacteur coïncide précisément avec la constante de normalisation assurant $\langle \psi_{E,\sigma} | \psi_{E',\sigma'} \rangle = \delta_{\sigma,\sigma'} \delta(E - E')$]. Finalement nous interprétons la discontinuité comme $G_0^+(x, x'; E) - G_0^-(x, x'; E) = -2i\pi \langle x | \delta(E - \hat{H}_0) | x' \rangle = -2i\pi \sum_{\sigma=\pm} \psi_{E,\sigma}(x) \psi_{E,\sigma}^*(x')$. À points coïncidents la discontinuité correspond à la densité d'états par unité de longueur.

Exercice 10.8 Équation de Dyson (10.29) prend la forme $G(r, r') = G_0(r, r') + G_0(r, 0)\lambda G(0, r')$. En posant $r = 0$ nous obtenons $G(0, r') = G_0(0, r')/[1 - \lambda G_0(0, 0)]$, d'où (10.74).

Exercice 10.9 États de diffusion et matrice T pour une impureté δ

La solution de l'équation de Lippmann-Schwinger (10.30) prend la forme $\psi^+(r) = \psi^{(0)}(r) + G^+(r, 0)\lambda\psi^{(0)}(0)$. En utilisant (10.74) on obtient

$$\psi^+(r) = \psi^{(0)}(r) + G_0^+(r, 0) \frac{1}{1/\lambda - G_0^+(0, 0)} \psi^{(0)}(0) \tag{B.29}$$

où $\psi^{(0)}(r)$ est une onde plane.

Nous étudions la matrice $T^+ = V + VG^+V$. Toujours à l'aide de (10.74) on obtient $T^+(r, r'; E) \stackrel{\text{def}}{=} \langle r | T^+(E) | r' \rangle = \delta(r) \frac{1}{1/\lambda - G_0^+(0, 0)} \delta(r')$. À l'ordre le plus bas $T^+(r, r'; E) \simeq \lambda \delta(r) \delta(r') = \lambda \langle r | \delta(\hat{r}) | r' \rangle$.

L'approximation de Born d'ordre 1, éq. (10.42), nous donne $\psi^+(r) \stackrel{\text{(Born 1)}}{\simeq} \psi^{(0)}(r) + G_0^+(r, 0)\lambda\psi^{(0)}(0)$, ce qui est bien le premier terme d'un développement de (B.29) en puissances de λ .

Exercice 10.10 On calcule facilement la transformée de Fourier du potentiel $\tilde{V}(\vec{q}) = 4\pi V_0 \frac{\sin qr_0 - qr_0 \cos qr_0}{q^3}$ où $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$. Son module s'exprime en terme de l'angle de diffusion comme $q = 2k \sin(\theta/2)$. On déduit l'amplitude à l'approximation de Born 1 : $f(\vec{k}', \vec{k}) \simeq -\frac{2m_e V_0}{\hbar^2} \frac{1}{q^3} [\sin qr_0 - qr_0 \cos qr_0]$. Dans la limite de basse énergie (valable si $V_0 \ll \frac{\hbar^2}{m_e r_0^2}$) on obtient $f(\vec{k}', \vec{k}) \simeq -\frac{m_e V_0 r_0^2}{3\hbar^2} r_0 \ll r_0$. Ce qui donne une section efficace totale $\sigma \ll r_0^2$.

Exercice 10.11 Diffusion par une sphère dure en 1D : déphasages

- 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 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 $\eta_0(E \rightarrow 0) \simeq \frac{\pi}{2} \ln^{-1}(kr_0/2)$. Nous retrouvons le comportement (10.50) attendu génériquement.

Remarque

Nous nous attendons à ce que ces résultats décrivent assez génériquement la diffusion de basse énergie sur un potentiel localisé en 2D : en effet, lorsque $E \rightarrow 0$ l'onde ne sonde que des propriétés globales du potentiel, comme $\int dr V(r)$, mais n'est pas sensible aux détails particuliers comme la forme précise du potentiel.

Exercice 10.12 En 3D, la partie radiale de l'onde partielle $\Psi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = R_\ell(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ obéit à l'équation $[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - k^2]rR_\ell(r) = 0$. Considérons le cas de l'onde s : on obtient $R_0(r) = \frac{1}{r} \sin k(r - r_0)$. Nous avons vu dans le cours que les déphasages sont définis sur le comportement asymptotique des ondes partielles comme $R_\ell(r \rightarrow \infty) \simeq \frac{1}{r} \sin(kr - \frac{\pi}{2}\ell + \eta_\ell)$ d'où $\eta_0(E) = -kr_0$. Dans la limite de basse énergie l'amplitude de diffusion est dominée par la contribution de l'onde s, d'où $a_s \stackrel{\text{def}}{=} -\lim_{k \rightarrow 0} f = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \eta_0$ (vrai en général). Dans le cas de la sphère dure nous obtenons une longueur de diffusion $a_s = r_0$. La section efficace correspondante est donc $\lim_{k \rightarrow 0} \sigma = 4\pi r_0^2$, i.e. 4 fois la section du diffuseur πr_0^2 (ce facteur 4 est un effet de la diffraction).

Exercice 10.13 Diffusion de basse énergie en 3D

- a) Dans la limite de basse énergie la diffusion est isotrope, donc f est indépendant des angles. La section efficace totale est donc simplement $\sigma \simeq 4\pi|f|^2$. En utilisant (10.54) nous déduisons $|f|^2 \simeq \frac{1}{k} \text{Im}[f]$ i.e. $\text{Im}[1/f] \simeq -k$.
- b) Le théorème optique donne une contrainte très forte sur l'amplitude de diffusion de basse énergie : en toute généralité $1/f \simeq -\kappa - ik$ où $\kappa \in \mathbb{R}$. Le signe de κ est corrélé à l'existence ou non d'un état lié (cf. problème 10.3 corrigé ci-dessous). On peut relier κ au déphasage en le paramétrant comme $\kappa \stackrel{\text{def}}{=} k \cotg \eta_0$. On obtient bien $f = \frac{1}{2ik} (e^{2i\eta_0} - 1)$. Nous pouvons ainsi analyser la dépendance en énergie du déphasage $\eta_0 \simeq \arctan(k/\kappa)$.
- c) Lorsque $k \sim \kappa$ la section efficace est $\sigma \simeq 1/\kappa^2$. Il n'y a aucun rapport entre κ et la portée du potentiel r_0 . Dans la limite de basse énergie r_0 n'est en général pas l'échelle pertinente caractérisant σ (dans le problème 10.3 nous verrons qu'on peut avoir $r_0 = 0$ mais σ finie).

La diffusion de basse énergie sur un état peu lié ($\kappa \rightarrow 0$) a été discutée par E. Wigner en 1933 puis H. Bethe et R. Peierls en 1935 (cf. [30], § 133).

10.1 Problème : Résistance électrique d'un fil quantique 1D

1. $\varphi_{E,\sigma}(x) = \mathcal{N}e^{i\sigma k(E)x}$ où $k(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. On déduit $\langle \varphi_{E,\sigma} | \varphi_{E',\sigma'} \rangle = \mathcal{N}^2 2\pi \delta(\sigma k(E) - \sigma' k(E'))$. L'argument de $\delta(\dots)$ doit s'annuler, donc $\sigma\sigma' = +$. D'autre part on utilise (2.60) : $\langle \varphi_{E,\sigma} | \varphi_{E',\sigma'} \rangle = \mathcal{N}^2 2\pi \delta_{\sigma,\sigma'} \left(\frac{dk(E)}{dE}\right)^{-1} \delta(E - E')$. Nous reconnaissons la vitesse de groupe $v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk(E)}$. Finalement $\mathcal{N} = 1/\sqrt{\hbar v(E)}$ où $\hbar = 2\pi\hbar$ (notons que \mathcal{N}^2 est la densité d'états unidimensionnelle par unité de volume).

2. a) Dans les régions asymptotiques $J_{E,+}(x \rightarrow -\infty) = \frac{1}{\hbar}(1 - |r|^2)$ et $J_{E,+}(x \rightarrow +\infty) = \frac{1}{\hbar}|t|^2$: la normalisation compense exactement la vitesse apparaissant par dérivation de la fonction d'onde. La conservation du courant conduit donc à $1 - |r|^2 = |t|^2$ (la densité de courant de l'état stationnaire est constante en dimension $d = 1$). De même $1 - |r'|^2 = |t'|^2$.

b) $W' = f_1 f_2'' - f_1'' f_2 = f_1(V - E)f_2 - (V - E)f_1 f_2 = 0$.

c) On calcule le Wronskien dans les deux régions asymptotiques $\hbar v(E) W[\varphi_{E,-}; \varphi_{E,+}] = 2ikt' = 2ikt$ d'où $t = t'$ (en 1D il y a égalité des amplitudes et pas seulement des modules).

3. a) On obtient le courant

$$I(V) = \frac{q_e}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + q_e V} dE' |t(E')|^2 \tag{B.30}$$

où nous avons utilisé $t = t'$. La contribution nette au courant provient des états de l'intervalle $E \in [E_F, E_F + q_e V]$ dont le courant des états gauches n'est pas compensé par celui des états droits. E_F est appelée l'énergie de Fermi (cf. chapitre 11 ou le cours de physique statistique).

b) Dans la limite $V \rightarrow 0$ on obtient une relation courant-tension linéaire $I(V \rightarrow 0) \simeq \frac{q_e^2}{\hbar} |t(E_F)|^2 V$, ce qui permet de définir la résistance associée à la barrière : $1/\mathcal{R} = |t(E_F)|^2 / \mathcal{R}_K$ (formule de Landauer) où $\mathcal{R}_K = \hbar/q_e^2$ est la constante de von Klitzing.

c) Si on prend en compte la dégénérescence de spin, le courant est doublé : $1/\mathcal{R} = 2|t(E_F)|^2 / \mathcal{R}_K$. L'application numérique donne $\mathcal{R}_K/2 \simeq 12.9 \text{ k}\Omega$. La figure montre la conductance d'une constriction (inverse de la résistance) lorsque celle-ci est progressivement ouverte. Celle-ci se comporte comme un guide d'onde en électromagnétisme, avec des modes de transmission. En augmentant V_g on augmente le nombre de modes qui transmettent. La conductance est approximativement quantifiée $G = 1/\mathcal{R} \simeq 2N_c/\mathcal{R}_K$ où N_c est le nombre de modes transmis. Le premier « plateau » correspond en effet à $G \simeq 2q_e^2/\hbar$ (un mode dégénéré en spin transmis), le second à $G \simeq 4q_e^2/\hbar$ (deux modes transmis), etc.

Pour en savoir plus

On pourra consulter l'ouvrage introductif [11].

10.2 Problème : Temps de Wigner et capacité quantique

1. Dans la région « asymptotique » (où $V(x) = 0$) la solution générale est de la forme $\psi_k(x) = e^{-ikx} + re^{+ikx}$, décrivant la superposition d'une onde incidence et d'une onde réfléchi. Le courant associé est $J_{\psi_k} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi_k^* \frac{d\psi_k}{dx}] = -\frac{\hbar k}{m} + \frac{\hbar k}{m} |r|^2 = 0$ à cause du mur réfléchissant à l'origine, d'où $|r| = 1$.

2. a) Si $x > L$ les deux paquets d'onde prennent la forme $\Phi_{\text{inc}}(x, t) = \int_0^\infty dk g(k - k_0) e^{-ik(x-L) - iE_k t/\hbar}$ et $\Phi_{\text{ref}}(x, t) = \int_0^\infty dk g(k - k_0) e^{ik(x-L) + 2i\eta(E_k) - iE_k t/\hbar}$. Si $g(k)$ est de largeur δk , les deux paquets d'onde sont de largeur au moins $\delta x \sim 1/\delta k$ (la largeur spatiale du paquet d'ondes croît avec le temps si on tient compte de la dispersion, cf. exercice 5.3).

b) L'intégrale sur k est dominée par le voisinage de k_0 :

$$\Phi_{\text{inc}}(x, t) = e^{-ik_0(x-L) - iE_{k_0} t/\hbar} \int d\kappa g(\kappa) e^{-i\kappa[x-L+v_{k_0}t] - i\frac{\hbar\kappa^2 t}{2m}} \simeq e^{-ik_0(x-L) - iE_{k_0} t/\hbar}$$

$\varphi(-x + L - v_{k_0}t)$ où $v_k = \hbar k/m$ est la vitesse de groupe et $\varphi(x) \stackrel{\text{def}}{=} \int dk g(k) e^{ikx}$. Dans la dernière étape, nous avons négligé la dispersion, i.e. le terme $\frac{\hbar\kappa^2 t}{2m}$ dans l'exponentielle, responsable de l'étalement du paquet d'ondes (cf. exercice 5.3). Nous procédons de la même manière pour le paquet d'ondes réfléchi : nous négligeons les termes quadratiques en $\kappa = k - k_0$ du développement de E_k mais aussi de $\eta(E_k)$.

$$\Phi_{\text{inc}}(x > L, t) \simeq e^{-i[k_0(x-L) + E_{k_0} t/\hbar]} \varphi(-x + L - v_{k_0}t) \quad (\text{B.31})$$

$$\Phi_{\text{ref}}(x > L, t) \simeq e^{i[k_0(x-L) - E_{k_0} t/\hbar + 2\eta(E_{k_0})]} \varphi(x - L - v_{k_0}[t - \tau(E_{k_0})]). \quad (\text{B.32})$$

Les deux paquets d'onde sont centrés sur des positions respectives $x_{\text{inc}}(t) = L - v_{k_0}t$ et $x_{\text{ref}}(t) = L + v_{k_0}[t - \tau(E_{k_0})]$. Cette dernière expression montre que le paquet d'ondes réfléchi est en retard d'un temps $\tau(E_{k_0})$. Le retard est dû au potentiel.

3. a) $\eta = \pi$ donc $\tau = 0$. Ce cas définit une situation de référence.

b) Si on écrit la solution libre, $\psi_k(x) \propto \sin kx$ sur \mathbb{R}^+ , sous la forme (10.78) on obtient $2\eta(E_k) = 2kL + \pi$ d'où $\tau(E_k) = 2L/v_k$, qui est bien le temps nécessaire pour effectuer l'aller-retour dans $[0, L]$.

c) On obtient facilement le profil de Breit-Wigner (lorentzienne) caractéristique d'un phénomène de résonance, $\tau(E) \simeq 2\pi\hbar \frac{\hbar\Gamma_n/2\pi}{(E-E_n)^2 + (\hbar\Gamma_n/2)^2}$. L'intégrale du pic est donc $\int dE \tau(E) \simeq 2\pi\hbar$. Si l'énergie de l'onde incidente coïncide avec la résonance, le temps passé dans la région d'interaction est $\tau(E_n) \simeq 2/\Gamma_n$ (inverse de la largeur de résonance).

4. a) L'intégrale du temps de Wigner compte les pics de résonance. Puisque chaque pic compte pour $2\pi\hbar$, nous pouvons interpréter le temps de Wigner comme la densité d'états dans la région d'interaction $\rho(E) \approx \frac{1}{2\pi\hbar} \tau(E)$ [cette relation est l'essence de celle discutée dans le cours, équation (10.24) ; les différences entre les deux formules viennent de différentes conventions sur les phases des ondes ; dans le problème le temps de Wigner mesure l'intégrale de la densité d'états locale $\int_0^L dx \rho(x; E)$].

b) Les pics observés expérimentalement dans la capacité mésoscopique correspondent aux pics de résonance du temps de Wigner $\tau(E)$. La largeur des pics est donc $|q_e| \Delta V_G \approx A\Gamma_n$. La valeur maximale du temps de Wigner au niveau d'un pic $\tau(E_n) \simeq$

$2/\Gamma_n \sim A\hbar/(|q_e|\Delta V_G)$ donne donc le temps passé par l'électron dans la cavité mésoscopique (de taille $L \lesssim 1\mu\text{m}$). Nous obtenons $\tau(E_n) \sim A\hbar/(|q_e|\Delta V_G) \simeq 60 \times 10^{-12} \text{s} = 60\text{ps}$, ce qui est relativement long comparativement au temps typique passé dans la cavité $L/v_F \simeq 3\text{ps}$ (pour $v_F \simeq 0.3 \cdot 10^6 \text{m/s}$).

Cette mesure requiert une très basse température pour que les pics ne soient pas brouillés par moyennage thermique, i.e. il faut que $E_{n+1} - E_n \gg k_B T$. Sur la figure nous voyons en effet que $E_{n+1} - E_n \approx 30 \mu\text{eV}$ alors que $T = 30 \text{mK}$ correspondent à $3 \mu\text{eV}$.

Pour en savoir plus

La relation entre matrice S et capacité mésoscopique a été discutée dans plusieurs travaux de Markus Büttiker : M. Büttiker, H. Thomas & A. Prêtre, *Mesoscopic capacitors*, Phys. Lett. A 180, 364 (1993).

10.3 Problème : Interaction ponctuelle en $d \geq 2$

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) $\psi(\vec{r}) = \psi_{\text{reg}}(\vec{r}) + \frac{f}{r}$. On a $\tilde{\delta}(\vec{r})\frac{f}{r} = \delta(\vec{r})\frac{\partial}{\partial r}(r\frac{f}{r}) = 0$. 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 $\psi_{\text{reg}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \frac{f}{r}(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - 1)$. 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

$$f = -\frac{\lambda}{4\pi + ik\lambda} \tag{B.33}$$

La limite de basse énergie nous donne la longueur de diffusion $a_s = -\lim_{k \rightarrow 0} f = \frac{\lambda}{4\pi}$: la longueur de diffusion est en effet plus grande que la portée du potentiel (ici nulle) !

Remarque : Portée générale de ces résultats

Il est intéressant de remarquer que ces résultats coïncident précisément avec ceux de l'exercice 10.13 dans lequel l'amplitude de basse énergie a été obtenue à l'aide du théorème optique, sans aucune hypothèse sur le potentiel. Cette remarque souligne que les propriétés de basse énergie ne sont pas sensibles aux détails du potentiel. Autrement dit « vu de loin, tout potentiel suffisamment concentré autour de l'origine ressemble à un potentiel δ ».

4) **Procédure de renormalisation.** Nous appliquons la procédure de renormalisation sur l'état stationnaire obtenu dans l'exercice 10.9. En utilisant (10.68), $G_0^+(\vec{r}, 0) = -\frac{1}{4\pi r} e^{ikr}$, l'équation (B.29) nous donne immédiatement :

$$f = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{1/\lambda - G_0^+(0, 0)} \xrightarrow{\text{regularisation}} -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{1/\lambda - G_0^+(r_0, 0)} \xrightarrow{\text{renormalisation}} -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{1/\lambda_R + ik/(4\pi)}. \tag{B.34}$$

Nous avons précisément retrouvé le résultat donné par le pseudo-potentiel. Le poids renormalisé coïncide avec le poids du pseudo-potentiel, (B.33).

5) Cas bidimensionnel. Nous suivons la même logique : $\frac{1}{\lambda} - G_0^+(r_0, 0) = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2\pi} \ln(kr_0) + \frac{i}{4} \rightarrow \frac{1}{\lambda_R} - \frac{1}{2\pi} \ln(ka) + \frac{i}{4}$. Nous obtenons l'amplitude de diffusion

$$f = \frac{1}{2i\sqrt{2i\pi k}} \frac{1}{1/\lambda_R - \frac{1}{2\pi} \ln(ka) + \frac{i}{4}}. \quad (\text{B.35})$$

L'amplitude de diffusion diverge à basse énergie, selon le comportement (10.50). Ceci contraste avec la situation 3D où l'amplitude de diffusion tend vers une limite finie. L'effet de la diffusion par un potentiel localisé est renforcé en allant vers les basses dimensions.

6) État lié en dimensions $d = 1, 2, 3$. Nous partons du résultat (B.29) de l'exercice 10.9. Nous voyons que l'amplitude de diffusion décrivant la diffusion sur un potentiel δ présente la structure $f \propto 1/[\frac{1}{\lambda} - G_0^+(r_0, 0)]$. Pour déterminer l'existence ou non d'état lié (i.e. une propriété à $E < 0$) nous utilisons les propriétés d'analyticité de la solution de l'équation de Schrödinger (i.e. l'amplitude de diffusion f). Celle-ci est une fonction analytique de l'énergie avec une coupure sur l'axe réel positif. Dans le problème nous avons paramétré l'énergie comme $E = +k^2 + i0^+$. Le prolongement analytique de l'amplitude de diffusion $f(E)$ pour $E \in \mathbb{C} - \mathbb{R}^+$ est donc réalisé en procédant à la substitution $ik \rightarrow -\sqrt{-E}$. L'existence d'un pôle de $f(E)$ pour $E \in \mathbb{R}^-$ signale un état lié.

i) Cas $d = 1$. Dans ce cas nous pouvons simplement utiliser (10.66) : nous obtenons $f(k^2) = \lambda/[2ik - \lambda]$. Le prolongement analytique nous donne $f(E) = -\lambda/[\lambda + 2\sqrt{-E}]$ pour $E \in \mathbb{C} - \mathbb{R}^+$. Nous retrouvons que le potentiel δ en dimension $d = 1$ possède un état lié d'énergie $E_0 = -\frac{1}{4}\lambda^2$ si $\lambda < 0$ (potentiel attractif).

ii) Cas $d = 2$. Nous procédons au prolongement analytique de l'expression obtenue plus haut : nous obtenons $f(E) \propto 1/[1/\lambda_R - \frac{1}{2\pi} \ln(\sqrt{-E}a)]$ pour $E \in \mathbb{C} - \mathbb{R}^+$. Nous constatons qu'il existe un état lié d'énergie $E_0 = -\frac{1}{a^2} \exp \frac{4\pi}{\lambda_R} \forall \lambda_R$ (il existe toujours un état lié en $d = 2$, que l'impureté soit attractive, $\lambda_R < 0$, ou répulsive, $\lambda_R > 0$). Puisque le sens physique de l'échelle a et du poids renormalisé n'est pas très clair, nous exprimons l'amplitude de diffusion en fonction du paramètre physique E_0 : $f(k^2) = \sqrt{\frac{2i\pi}{k}} \frac{1}{\ln(k^2/|E_0|) + i\pi}$ avec $E_0 = -\frac{1}{a^2} e^{4\pi/\lambda_R}$.

iii) Cas $d = 3$. En suivant la même logique que dans le cas bidimensionnel nous obtenons $f(E) = -\lambda_R/[4\pi - \lambda_R \sqrt{-E}]$ pour $E \in \mathbb{C} - \mathbb{R}^+$. Nous constatons qu'il existe un état lié d'énergie $E_0 = -(\frac{4\pi}{\lambda_R})^2$ pour $\lambda_R > 0$. Il peut sembler paradoxal que l'état lié apparaisse dans le cas répulsif $\lambda_R > 0$ (et non dans le cas attractif $\lambda_R < 0$). Cela nous rappelle uniquement que le sens physique des paramètres microscopiques introduits dans l'hamiltonien n'est pas clair, c'est pourquoi il est plus judicieux d'exprimer l'amplitude de diffusion en terme de l'énergie $|E_0|$ (qui correspond à l'énergie de l'état lié pour $\lambda_R > 0$) $f(k^2) = -\frac{1}{\sqrt{|E_0| + ik}}$ avec $|E_0| = (\frac{4\pi}{\lambda_R})^2$.

Remarque sur le cas 3D

Le résultat obtenu en 3D est surprenant (un état lié si l'impureté est répulsive, $\lambda_R > 0$, et pas d'état lié si elle est attractive, $\lambda_R < 0$). Puisque nous avons remarqué que le sens physique des paramètres microscopiques ne va pas de soi, nous pourrions imaginer définir la nature « attractive/répulsive » par l'existence d'un état lié, ce qui semblerait

lever le « paradoxe ». Toutefois la nature « attractive/répulsive » du diffuseur en 3D est définie conventionnellement par comparaison du signe de la longueur de diffusion $a_s \stackrel{\text{def}}{=} -\lim_{k \rightarrow 0} f$ avec le résultat obtenu pour une sphère dure (potentiel répulsif). Nous avons obtenu dans l'exercice 10.12 que $a_s^{(\text{sphère dure})} > 0$. Ce qui confirme l'interprétation « paradoxale » que l'état lié existe dans le cas où l'impureté est répulsive, $\lambda_R > 0$, puisque $a_s = \lambda_R/(4\pi)$.

Pour en savoir plus

- Sur le Pseudo-potentiel, cf. § 10.5 de : K. Huang, *Statistical mechanics*, John Wiley & Sons (1963).
- La procédure de renormalisation a été discutée dans la référence : R. Jackiw, *δ -function potentials in two- and three-dimensional quantum mechanics*, in *M. A. B. Bég memorial volume*, edited by A. Ali & P. Hoodbhoy, p. 1, World Scientific, Singapore (1991).
- Pseudo-potentiel en 2D : M. Olshanii & L. Pricoupenko, *Rigorous Approach to the Problem of Ultraviolet Divergencies in Dilute Bose Gases*, Phys. Rev. Lett. 88(1), 010402 (2001).

CHAPITRE 11

Exercice 11.1 On construit les états en faisant des dessins analogues à ceux de la figure 11.2. On trouve $\dim \mathcal{H}_{\text{disc}} = 4^3 = 64$, $\dim \mathcal{H}_{\text{bosons}} = 20$ et $\dim \mathcal{H}_{\text{fermions}} = 4$.

Exercice 11.2 Hypothèse (fausse) pre-1930 : Un noyau de numéro A avec Z protons contient $(A - Z)$ paires proton-électron et Z protons. Le nombre de fermions serait $2(A - Z) + Z$ et aurait donc la parité de Z . Selon cette hypothèse $^{13}_6\text{C}$ serait un boson et $^{14}_7\text{N}$ un fermion. Nous savons aujourd'hui que le noyau est constitué de $(A - Z)$ neutrons et Z protons, i.e. A fermions. C'est donc la parité de A qui détermine la nature bosonique/fermionique. Si A est impair (comme $^{13}_6\text{C}$) le noyau est un fermion. Si A est pair (comme $^{14}_7\text{N}$) le noyau est un boson.

Exercice 11.3 L'harmonique sphérique Y_ℓ^m est état propre de la parité avec la valeur propre $(-1)^\ell$ (§ 8.1.4). La fonction d'onde à deux bosons, $\psi_{\text{bos}}(\vec{r})$, ne doit donc être décomposée que sur les Y_ℓ^m avec ℓ pairs. Le développement (10.56) ne porte donc que sur les moments orbitaux ℓ pairs (on peut écrire $\eta_{2n+1} = 0$ pour éliminer la contribution des ℓ impairs).

11.1 Problème : Corrélations quantiques de la lumière

1. L'orthonormalisation des vecteurs initiaux est $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j}$ où $i, j \in \{1, 2\}$. Cette propriété est préservée par l'évolution temporelle : $\langle \phi_i^{\text{final}} | \phi_j^{\text{final}} \rangle = \langle \phi_i | \mathcal{U}^\dagger \mathcal{U} | \phi_j \rangle = \delta_{i,j}$, d'où $S^\dagger S = 1$ (S est la matrice qui représente l'opérateur \mathcal{U} dans la base considérée).

2. a) $|\Psi_{\text{in}}^{\text{B/F}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \pm |\phi_2\rangle \otimes |\phi_1\rangle]$ (+ pour les bosons et – pour les fermions).
 b) En appliquant l'opérateur d'évolution nous obtenons

$$|\Psi_{\text{fin}}^{\text{B/F}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(1 \pm 1)(rt' |\phi_3\rangle \otimes |\phi_3\rangle + r't |\phi_4\rangle \otimes |\phi_4\rangle) + (rr' \pm tt')(|\phi_3\rangle \otimes |\phi_4\rangle \pm |\phi_4\rangle \otimes |\phi_3\rangle) \right]$$

- c) *Cas fermionique.* Le cas fermionique est facile à analyser. Nous obtenons $|\Psi_{\text{fin}}^{\text{F}}\rangle = \frac{\det S}{\sqrt{2}} [|\phi_3\rangle \otimes |\phi_4\rangle - |\phi_4\rangle \otimes |\phi_3\rangle]$ (rappelons que $|\det S| = 1$). Par conséquent la coïncidence est $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{F}}} = 1 \forall S$, i.e. quelle que soit la nature de la lame séparatrice, ce que nous interprétons facilement : les deux particules doivent se trouver à la sortie dans les deux états $|\phi_3\rangle$ et $|\phi_4\rangle$. L'antisymétrisation ne nous laisse pas d'autre possibilité pour construire le vecteur.
 d) *Cas bosonique.* Dans ce cas $|\Psi_{\text{fin}}^{\text{B}}\rangle = \sqrt{2}[rt' |\phi_3\rangle \otimes |\phi_3\rangle + r't |\phi_4\rangle \otimes |\phi_4\rangle] + \frac{rr'+tt'}{\sqrt{2}} [|\phi_3\rangle \otimes |\phi_4\rangle + |\phi_4\rangle \otimes |\phi_3\rangle]$. On peut vérifier que le vecteur est normalisé en utilisant l'unitarité de S . Il est plus simple et plus suggestif d'introduire la paramétrisation (5.31) :

$$|\Psi_{\text{fin}}^{\text{B}}\rangle = e^{2i\theta} \left\{ \frac{i \sin 2\theta}{\sqrt{2}} [e^{i(\varphi-\chi)} |\phi_3\rangle \otimes |\phi_3\rangle + e^{i(\chi-\varphi)} |\phi_4\rangle \otimes |\phi_4\rangle] + \cos 2\theta \frac{|\phi_3\rangle \otimes |\phi_4\rangle + |\phi_4\rangle \otimes |\phi_3\rangle}{\sqrt{2}} \right\}$$

où $\sin^2 \theta = T$ est la probabilité de transmission à travers la lame. Le résultat est plus compliqué dans le cas bosonique que dans le cas fermionique car nous avons plus de liberté pour fabriquer un état symétrique (trois possibilités au lieu d'une, cf. figure 11.2). La coïncidence est donc $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{B}}} = \cos^2 2\theta = (R - T)^2$ où $T = |t|^2 = 1 - R$. Elle est donc maximisée, $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{B}}} = 1$, pour une lame totalement transparente/réfléchissante $T = 1$ ou 0 . Dans ce cas les bosons restent de part et d'autre de la lame. L'état est toutefois symétrisé. Lorsque la transmission et la réflexion sont *équiprobables*, $R = T = 1/2$, la coïncidence est minimisée $\pi_{\Psi_{\text{fin}}^{\text{B}}} = 0$. *La nature bosonique des deux particules tend donc à les faire se regrouper spatialement.*

3) Cas $R = T = 1/2$.

- a) Si les deux particules sont **classiques**, nous pouvons distinguer différentes histoires : initialement l'état est $\Psi_{\text{initial}} = (\phi_1 : \text{part. 1} \ \& \ \phi_2 : \text{part. 2})$ et l'état final est (1) $\Psi_{\text{final}} = (\phi_3 : \text{part. 1} \ \& \ \phi_3 : \text{part. 2})$; (2) $\Psi_{\text{final}} = (\phi_4 : \text{part. 1} \ \& \ \phi_4 : \text{part. 2})$; (3) $\Psi_{\text{final}} = (\phi_3 : \text{part. 1} \ \& \ \phi_4 : \text{part. 2})$; (4) $\Psi_{\text{final}} = (\phi_4 : \text{part. 1} \ \& \ \phi_3 : \text{part. 2})$. Puisque $T = 1/2$ les quatre histoires sont équiprobables. Seules les histoires (3) & (4) donnent lieu à une coïncidence ; nous déduisons $\pi_{\text{class}} = 1/2$.
 b) Dans le problème nous n'avons pas pris en compte, qu'en pratique, les deux particules sont décrites par des paquets d'onde ayant une certaine largeur temporelle τ_c (due à l'incertitude sur l'énergie des deux photons). On ne peut observer l'interférence à deux photons que si l'intervalle de temps séparant l'arrivée des deux photons est inférieur à τ_c .

En déplaçant la lame on fait varier les chemins optiques. Lorsque les deux chemins optiques diffèrent trop, on obtient le résultat classique (partie plate de la courbe). Lorsque les deux photons arrivent « en même temps » sur la lame, on est dans la situation décrite dans le problème et la probabilité d'observer une coïncidence s'annule (creux). La largeur du creux nous permet d'estimer le temps de cohérence $\tau_c \approx 30 \mu\text{m}/c \approx 0.1 \text{ ps}$. Le fait que le nombre de coïncidences observées ne tombe pas exactement à zéro peut être attribué à un écart à la condition $R = T$ (Hong *et al* donnent $R/T = 0.95$).

Pour des fermions polarisés en spin on aurait un pic (symétrique du creux) atteignant une valeur double de celle au niveau du plateau $\pi_{\psi_{\text{fin}}^F} = 2\pi_{\text{class}}$.

Pour en savoir plus

L'expérience est relatée dans l'article : C. K. Hong, Z. Y. Ou & L. Mandel, *Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference*, Phys. Rev. Lett. 59, 2044 (1987).

11.2 Problème : Collisions entre noyaux de carbone

1. D'après l'annexe 11.A, l'amplitude de diffusion est obtenue en *symétrisant* l'amplitude de diffusion décrivant la collision des particules discernables : $f_{\text{bosons}}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}[f_R(\theta) + f_R(\pi - \theta)]$. La section efficace différentielle

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{bosons}} = \left| \frac{f_R(\theta) + f_R(\pi - \theta)}{\sqrt{2}} \right|^2 = \underbrace{\frac{1}{2}[|f_R(\theta)|^2 + |f_R(\pi - \theta)|^2]}_{\text{classique}} + \underbrace{\text{Re}[f_R(\theta) f_R(\pi - \theta)^*]}_{\text{interférences}} \tag{B.36}$$

est donnée par l'addition *cohérente* des deux amplitudes de diffusion, et non par l'addition des probabilités (classique). Nous avons identifié un terme d'interférence quantique : les oscillations de la figure sont donc une **manifestation directe de la phase de la fonction d'onde**. Nous constatons que le terme d'interférence est positif pour $\theta = \pi/2$, égal à $|f_R(\pi/2)|^2$. Dans cette direction, l'interférence est constructive et la probabilité est doublée : $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{bosons}} = 2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R$.

Pour étudier plus en détail la structure de la section efficace, il est commode d'écrire l'amplitude de diffusion à l'aide de la section efficace de Rutherford $f_R(\theta) = \sqrt{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R} e^{i\varphi(\theta,E)}$. Puisque $e^{i\varphi(\theta,E)} \propto \sin^{-2i/\kappa}(\theta/2)$, on a $e^{i\varphi(\pi-\theta,E)} \propto \cos^{-2i/\kappa}(\theta/2)$. On obtient finalement

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{bosons}} = \frac{Z^4 e^4}{2E^2} \left\{ \frac{1}{\sin^4 \theta} - \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{\kappa} \ln \tan(\theta/2) \right]}{\sin^2 \theta} \right\}. \tag{B.37}$$

Le terme oscillant rapidement $-\sin^2[\dots]$ présente bien un maximum local en $\theta = \pi/2$.

2. a) Si les deux fermions occupent le même état de spin, par exemple $|\uparrow\rangle_{\text{spin}}$, la partie orbitale de la fonction d'onde doit être antisymétrisée : $f_{\text{fermions } \uparrow\uparrow}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}[f_R(\theta) -$

$f_R(\pi - \theta)$]. Elle s'annule donc pour $\theta = \pi/2$. Un calcul analogue à celui du cas des bosons montre que la section efficace différentielle est

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{fermions } \uparrow\uparrow} = \frac{Z^4 e^4}{2E^2} \left\{ \frac{1}{\sin^4 \theta} - \frac{\cos^2 \left[\frac{1}{\kappa} \ln \tan(\theta/2) \right]}{\sin^2 \theta} \right\}. \quad (\text{B.38})$$

- b) Dans l'expérience, les fermions ne sont pas polarisés en spin. La paire de fermions peut occuper quatre états de spin. Il est commode de raisonner à l'aide des états triplet et singulet de spin. Dans le premier cas, la partie spinorielle est symétrique et la partie orbitale de la fonction d'onde doit être antisymétrisée, alors que dans le second cas la partie orbitale doit être symétrisée (cf. § 11.2.7). Pour tenir compte de notre ignorance sur l'état de spin initial, nous moyennons les sections efficaces associées aux états triplet et singulet avec des poids respectifs 3/4 et 1/4, ce qui suppose que les quatre états de spin sont initialement équiprobables :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{fermions non pol.}} = \frac{3}{4} \left| \frac{f_R(\theta) - f_R(\pi - \theta)}{\sqrt{2}} \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \frac{f_R(\theta) + f_R(\pi - \theta)}{\sqrt{2}} \right|^2 \quad (\text{B.39})$$

$$= \frac{1}{2} [|f_R(\theta)|^2 + |f_R(\pi - \theta)|^2] - \frac{1}{2} \text{Re} [f_R(\theta) f_R(\pi - \theta)^*]. \quad (\text{B.40})$$

L'expression (B.40), qui diffère de (B.36) par le préfacteur du terme d'interférence, prédit bien un *minimum* local pour $\theta = \pi/2$, et un contraste des oscillations deux fois plus faible comparé au cas des bosons, toutes choses égales par ailleurs, ce qui est bien observé (figure 11.7). Remarquons que $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{fermions}} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R$ pour $\theta = \pi/2$.

3. La courbe de la figure 11.8 montre que tant que $E \lesssim 6.6$ MeV, la collision est de nature purement coulombienne. À l'énergie $E = 2$ MeV (expérience de Plattner *et al*, figure 11.7) les noyaux interagissent exclusivement par interaction électromagnétique : le processus de collision ne fait pas intervenir la « charge hadronique » (i.e. le nombre de neutrons). Le 7ème neutron ne fait que déterminer la nature bosonique/fermionique.

La distance minimale d'approche entre noyaux est donnée par $r_{\min} = \frac{Z^2 e^2}{E}$, soit $r_{\min} \simeq 26$ fm pour $Z = 6$. La taille du noyau ^{13}C , $r_{13} \simeq 2.9$ fm, est beaucoup plus petite que r_{\min} . Puisque r_A est aussi la portée de l'interaction forte, c'est une autre confirmation que celle-ci ne joue pas de rôle dans l'expérience de Plattner & Sick. Notons que l'énergie au delà de laquelle l'interaction forte (attractive) se manifeste est appelée la « *barrière coulombienne* », ici $V_{\text{Coul}} = 6.6$ MeV. C'est aussi l'énergie minimale nécessaire pour initier la fusion des deux noyaux.

Conclusion. Les différences entre les trois courbes de Plattner & Sick sont donc *exclusivement* dues au postulat de symétrisation.

Pour en savoir plus

G.-R. Plattner & I. Sick, *Coherence, interference and the Pauli principle : Coulomb scattering of carbon from carbon*, Eur. J. Phys. **2**, 109–113 (1981); cet article rapporte des expériences réalisées par des *étudiants* de l'Université de Bâle. Ces expériences sont dis-

cutées dans les ouvrages [35, 47].

D. A. Bromley, J. A. Kuehner & E. Almqvist, *Resonant elastic scattering of C^{12} by carbon*, Phys. Rev. Lett. **4**, 365 (1960).

CHAPITRE 12

Exercice 12.1 Le minimum du potentiel a pour position $r_* = \ell(\ell + 1)a_0$ où $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$. Le développement au voisinage du minimum est $V_\ell(r) \simeq R \left[-\frac{1}{\ell(\ell+1)} + \frac{1}{[\ell(\ell+1)]^3 a_0^2} (r - r_*)^2 - \frac{2}{[\ell(\ell+1)]^4 a_0^3} (r - r_*)^3 \right]$ où $R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = e^2/(2a_0)$. Nous écrivons le terme quadratique sous la forme $\frac{1}{2}\mu\omega_*^2(r - r_*)^2$ en posant $\omega_* = \frac{2}{[\ell(\ell+1)]^{3/2}} R/\hbar$. En utilisant le résultat du cours sur l'oscillateur harmonique, nous pouvons écrire les niveaux d'énergie comme $E_{p,\ell} \simeq -\frac{R}{\ell(\ell+1)} + \hbar\omega_*(p - \frac{1}{2})$ avec $p \in \mathbb{N}^*$ (notons que nous avons choisi d'indicer les niveaux par un entier strictement positif par commodité pour la suite, d'où le $p - 1/2$).

Ce résultat n'est valable que si nous pouvons négliger l'anharmonicité du potentiel, notamment $V_{\text{cub}}(r) = -\frac{2R}{[\ell(\ell+1)]^4 a_0^3} (r - r_*)^3$. L'approximation harmonique est valable si le terme cubique est négligeable devant le terme quadratique $V_{\text{cub}}(\delta r) \ll p\hbar\omega_*$ où $\delta r \sim \sqrt{p} \sqrt{\hbar/\mu\omega_*}$. Nous obtenons la condition $\ell \gg p \geq 1$. Le résultat obtenu plus haut n'a de sens que dans cette limite : $E_{p,\ell} \simeq \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \left[-\frac{1}{\ell^2} + \frac{2p}{\ell^3} \right]$, qui est le développement pour $\ell \gg p$ du résultat exact $E_{p,\ell} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(p+\ell)^2}$.

Exercice 12.2 Taille des atomes

À grande distance, le potentiel de l'atome ionisé une fois est dû à la charge $+Z$ du noyau et la charge $-(Z-1)$ des autres électrons : $V_{\text{eff}}(r) \simeq -e^2/r$. L'échelle caractérisant le confinement du dernier électron est donc encore le rayon de Bohr a_B . Les atomes, dans leur état fondamental, ont tous une taille, définie comme l'extension de la densité de probabilité électronique, de l'ordre de 1 \AA , $\forall Z$.

Exercice 12.3 Ions hydrogénéoïdes

L'hamiltonien de l'ion hydrogénéoïde est obtenu à partir de l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène en procédant à la substitution $e^2 \rightarrow Ze^2$. Nous déduisons un rayon de Bohr Z fois plus petit $a_0^Z = a_0/Z$ et des énergies Z^2 fois plus grandes $E_n^Z = -\frac{Z^2}{n^2} R$.

Dans son état fondamental l'électron a une énergie $E_1^Z = -Z^2 R$. Cette énergie devient de l'ordre de l'énergie de masse, $E_1^Z \sim \frac{1}{2} m_e c^2$ pour $Z \sim 1/\alpha \simeq 137$.

Exercice 12.4 Symétries de l'atome H

Nous introduisons la notation $L_{i4} = K_i$ et $L_{ij} = \epsilon_{ijk} \ell_k$. Les relations de commutations entre les composantes du moment cinétique et celles du vecteur de Lenz prennent la forme des relations de commutations entre les six générateurs L_{ij} du groupe $SO(4)$.

CHAPITRE 13

Exercice 13.1

Solutions perturbatives. On cherche la solution sous la forme d'un développement en puissances du petit paramètre : $\epsilon(x_0 + x_1 + \dots)^3 + (x_0 + x_1 + \dots)^2 - 1 = 0$. Les termes d'ordre ϵ^0 de l'équation sont $x_0^2 - 1 = 0$ i.e. $x_0 = \pm 1$. L'ordre ϵ^1 nous donne $\epsilon x_0^3 + 2x_0 x_1 = 0$ i.e. $x_1 = -\frac{1}{2}\epsilon x_0^2$. L'ordre ϵ^2 conduit à $3\epsilon x_0^2 x_1 + x_1^2 + 2x_0 x_2 = 0$ i.e. $x_2 = -\frac{1}{2x_0}(3\epsilon x_0^2 x_1 + x_1^2)$. Etc. Finalement les premiers termes du développement de la solution sont $x_\epsilon = \pm 1 - \frac{1}{2}\epsilon \pm \frac{5}{8}\epsilon^2 + O(\epsilon^3)$.

Solution non perturbative. Remarquons que la méthode ne nous permet ici de trouver que deux des trois solutions. La raison se comprend aisément : la troisième solution n'admet pas un développement de Taylor en puissance du petit paramètre, mais diverge pour $\epsilon \rightarrow 0$ (elle est « non perturbative »). Parce que le problème est simple nous pouvons identifier la nature de la divergence de la solution non perturbative, $x_\epsilon \simeq -1/\epsilon$, et adapter la méthode en cherchant la solution sous la forme d'un développement $x_\epsilon = -\frac{1}{\epsilon} + x_0 + x_1 + \dots$. En identifiant les équations à chaque ordre dans le petit paramètre, nous obtenons finalement la troisième solution $x_\epsilon = -1/\epsilon + \epsilon + O(\epsilon^3)$.

Exercice 13.2 Spectre semi-classique du potentiel quartique

L'application de la règle semiclassique est $2 \int_{-(3E/\alpha)^{1/4}}^{(3E/\alpha)^{1/4}} dx \sqrt{E - \frac{1}{3}\alpha x^4} = 2\pi(n + \frac{1}{2})$. La formule (A.8) nous permet de calculer l'intégrale. Nous déduisons le spectre approché $E_n^{\text{WKB}} = 3\alpha^{1/3} [\sqrt{\pi} \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} (n + \frac{1}{2})]^{4/3}$, pour $n \in \mathbb{N}$.

La valeur approchée de l'énergie du fondamental, $E_0^{\text{WKB}} \simeq 0.601 \alpha^{1/3}$, donne une moins bonne estimation que la méthode variationnelle (cf. § 13.2), comme on s'y attendait puisque la méthode WKB s'applique au régime semi-classique. Cependant les énergies se rapprochent du résultat exact à mesure qu'augmente n , comme en peut en juger sur le tableau suivant dans lequel on compare le spectre obtenu numériquement avec le spectre WKB :

n	0	1	2	3	4	5	6	7
$E_n \alpha^{-1/3}$	0.7352	2.6345	5.1695	8.0739	11.2752	14.7256	18.3934	22.255
$E_n^{\text{WKB}} \alpha^{-1/3}$	0.6012	2.6014	5.1406	8.0510	11.2558	14.7087	18.3785	22.242
écart	18%	1.3%	0.56%	0.28%	0.17%	0.11%	0.08%	0.06%

Exercice 13.3 Transmission à travers une barrière parabolique

L'application de la formule (13.40) conduit à $t_{\text{WKB}} \sim \exp -\frac{m\omega}{\hbar} \int_{-x_E}^{x_E} dx \sqrt{x_E^2 - x^2}$ où $E = -\frac{1}{2}m\omega^2 x_E^2$ i.e. $t_{\text{WKB}} \sim \exp -\frac{\pi|E|}{\hbar\omega}$.

Remarque

Il est intéressant de noter que la nature quadratique du potentiel permet de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour obtenir la probabilité de transmission $\forall E$. La solution a été obtenue par E. C. Kemble, Physical Review 48, 549 (1935) : $T = |t|^2 = \frac{1}{1 + \exp -\frac{2\pi E}{\hbar\omega}}$. Dans la limite $-E \gg \hbar\omega$ cette expression coïncide avec le résultat WKB.

13.1 Problème : Théorème de projection et facteurs de Landé atomiques

A. 1. Les calculs de commutateurs ne présentent pas de difficulté. Par exemple $[J_z, V_{\pm}] = [J_z, V_x] \pm i[J_z, V_y] = i\hbar(V_y \pm i(-V_x)) = \hbar(iV_y \pm V_x) = \pm\hbar V_{\pm}$.

2. $[J_z, V_z] = 0 \Rightarrow (m - m')\langle j, m | V_z | j', m' \rangle = 0$. Donc $\langle j, m | V_z | j', m' \rangle \neq 0$ ssi $m = m'$. De même on obtient $\langle j, m | V_{\pm} | j', m' \rangle \neq 0$ ssi $m = m' \pm 1$.

3. a) $[J_+, V_+] = 0 \Rightarrow \langle j, m + 2 | J_+ V_+ | j, m \rangle = \langle j, m + 2 | V_+ J_+ | j, m \rangle$. Introduisons une relation de fermeture. Nous déduisons

$$\frac{\langle j, m + 2 | V_+ | j, m + 1 \rangle}{\langle j, m + 2 | J_+ | j, m + 1 \rangle} = \frac{\langle j, m + 1 | V_+ | j, m \rangle}{\langle j, m + 1 | J_+ | j, m \rangle} \quad (\text{B.41})$$

En itérant nous voyons que $\langle j, m + 1 | V_+ | j, m \rangle = \alpha_+(j)\langle j, m + 1 | J_+ | j, m \rangle$ et puisque tous les autres éléments de matrice sont nuls $\langle j, m | V_+ | j, m' \rangle = \alpha_+(j)\langle j, m | J_+ | j, m' \rangle \forall m, m'$. Les deux opérateurs V_+ et J_+ sont donc proportionnels dans \mathcal{E}_j . En procédant de manière analogue à partir de $[J_-, V_-] = 0$ on démontre la seconde relation.

b) Toujours suivant la même logique, en partant alternativement de $[J_-, V_+] = -2\hbar V_z$ puis $[J_+, V_-] = +2\hbar V_z$ on montre successivement que $\langle j, m | V_z | j, m' \rangle = \alpha_+(j)\langle j, m | J_z | j, m' \rangle$ puis $\langle j, m | V_z | j, m' \rangle = \alpha_-(j)\langle j, m | J_z | j, m' \rangle$. On déduit $\alpha_+(j) = \alpha_-(j) \equiv \alpha(j)$.

c) Nous venons de voir que, dans \mathcal{E}_j , les trois composantes de \vec{V} sont proportionnelles aux trois composantes de \vec{J} : $\vec{V}^{(\mathcal{E}_j)} = \alpha(j)\vec{J}^{(\mathcal{E}_j)}$. Le produit scalaire avec \vec{J} nous donne $\vec{J}^{(\mathcal{E}_j)} \cdot \vec{V}^{(\mathcal{E}_j)} = \alpha(j)\hbar^2 j(j + 1)\mathbf{1}^{(\mathcal{E}_j)}$. En introduisant la notation proposée $\langle \vec{J} \cdot \vec{V} \rangle_j = \alpha(j)\langle \vec{J}^2 \rangle_j$. QED.

B. 1.

a) L'invariance par rotation impose $[H_0, \vec{L}] = [H_0, \vec{S}] = 0$

b) Si Z est pair $S \in \{0, 1, \dots, Z/2\}$. Si Z est impair $S \in \{1/2, 3/2, \dots, Z/2\}$.

2. Invariance par rotation.

3. a) On utilise $\vec{L} \cdot \vec{J} = \vec{L}^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$, d'où $\vec{L}^{(\mathcal{E}_j)} = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \vec{J}^{(\mathcal{E}_j)}$. De même $\vec{S}^{(\mathcal{E}_j)} = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \vec{J}^{(\mathcal{E}_j)}$.

b) La méthode des perturbations nous dit de diagonaliser W_Z dans le sous espace propre \mathcal{E}_J . Puisque dans \mathcal{E}_J , les trois moments cinétiques sont proportionnels, W_Z est également proportionnel à J_z . Les vecteurs $|nLS; JM_J\rangle$ sont donc vecteurs propres de $H_{\text{tot}}^{(\mathcal{E}_j)}$. On obtient finalement

$$g_{LSJ} = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (\text{B.42})$$

Les pentes des niveaux Zeeman sont donc des nombres rationnels fonctions des trois nombres quantiques L, S et J . L'analyse du spectre Zeeman permet de remonter à ces nombres quantiques.

c) Pour vérifier notre résultat nous étudions les cas limites. Si $S = 0$ alors $J = L$ et $g_{L0L} = 1$ (ce que nous obtenons en effet en écrivant $W_Z = \omega_B L_z$). De même, si $L = 0$ alors $J = S$ et $g_{0SS} = 2$ (ce que nous déduisons de $W_Z = 2\omega_B S_z$).

- d) Si $L = 2$ et $S = 1 \Rightarrow J \in \{1, 2, 3\}$. On obtient les facteurs de Landé $g_{211} = 1/2$, $g_{212} = 7/6$ et $g_{213} = 4/3$. Ce cas correspond au niveau $3p_J$ de l'atome de sodium discuté dans la section 8.2.1 (cf. figure 8.6).

13.2 Problème : Mécanisme d'échange - Atome d'hélium

1) **Hamiltonien H_0 .** a) Les deux électrons occupent deux orbitales ϕ_a et ϕ_b . À partir de ces deux états nous construisons des états antisymétriques. À ce stade il est commode de considérer des états factorisés orbite \otimes spin. Dans ce cas chaque partie doit être état propre de l'opérateur d'échange. Cela impose que la partie spin soit un état propre de \vec{S}^2 , le spin total (rappelons que l'état singulet de spin, $S = 0$, est antisymétrique alors que l'état triplet, $S = 1$, est symétrique).

- Cas $a = b$. Nous pouvons construire un état propre de H_0 d'énergie $2E_a$. La partie orbitale $|\phi_a\rangle \otimes |\phi_a\rangle$ étant symétrique, l'état complet est nécessairement singulet de spin $|\phi_a\phi_a; 0, 0\rangle = |\phi_a\rangle \otimes |\phi_a\rangle \otimes |0, 0\rangle_{\text{spin}}$.
- Cas $a \neq b$. Nous pouvons construire quatre états propres de H_0 d'énergie $E_a + E_b$.

Nous avons le choix entre (1) symétriser la partie orbitale (état singulet) :

$$|\phi_a\phi_b; 0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_a\rangle \otimes |\phi_b\rangle + |\phi_b\rangle \otimes |\phi_a\rangle) \otimes |0, 0\rangle_{\text{spin}}. \quad (\text{B.43})$$

(2) Antisymétriser la partie orbitale (état triplet) :

$$|\phi_a\phi_b; 1, M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_a\rangle \otimes |\phi_b\rangle - |\phi_b\rangle \otimes |\phi_a\rangle) \otimes |1, M\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{B.44})$$

Ces quatre états sont antisymétriques sous l'échange (postulat de symétrisation).

Dans la situation $a \neq b$ nous aurions aussi bien pu construire des états globalement antisymétriques mais intriqués spin-orbite, cf. éq. (11.16). L'intérêt des états factorisés est qu'ils sont états propres du spin total (conservé) : cette propriété les rendra utiles pour le traitement perturbatif.

b) **Valeurs propres de l'énergie.** Les valeurs propres de H_0 sont $E_{n,m}^{(0)} = E_n + E_m$ avec $n, m \in \mathbb{N}^*$, où $E_n = -Z^2 R/n^2$ (R est le Rydberg). L'état fondamental a une énergie $2E_1 = -8R$; c'est un état singulet de spin, non dégénéré. Le premier état excité a une énergie $E_2 + E_1 = -5R$; nous pouvons construire 4 états $1s2s$ et 4×3 états $1s2p$. La dégénérescence totale est 16.

2) L'état fondamental $|1s^2; 0, 0\rangle$ est non dégénéré. L'interaction apporte une correction d'ordre 1 en W donnée par l'intégrale coulombienne $\langle 1s^2 | W | 1s^2 \rangle = C_{1s,1s}$. Le niveau d'énergie est $E_{1s^2}^{(1)} = -8R + C_{1s,1s}$ à l'ordre 1 en W . Nous pouvons estimer l'intégrale de Coulomb : $C_{1s,1s} \sim R$ puisque les deux électrons sont typiquement à distance $a_0/Z = a_0/2$ du noyau (donc à distance $\sim a_0$ l'un de l'autre). En utilisant $\hbar c \simeq 197 \text{ eV}\cdot\text{nm}$ nous voyons que l'énergie de la première ionisation est $E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}} = \hbar c/\lambda \simeq 24.6 \text{ eV}$ (figure 12.5 page 245). On ajoute l'énergie $E_{\text{He}^{++}} - E_{\text{He}^+} = Z^2 R \simeq 54.4 \text{ eV}$ pour ioniser complètement l'atome; l'énergie du niveau (donnée par l'expérience) est donc $E_{1s^2} \simeq -79 \text{ eV} \simeq -5.8 R$. Notre approche perturbative ne peut pas donner mieux que le bon ordre de grandeur ($\sim -8R + R = -7R$) : la méthode est peu précise puisque l'échelle caractérisant la perturbation $W \sim R$ est du même ordre que les écarts entre niveaux de H_0 (la perturbation n'est pas « petite »).

Annexe B • Solutions des exercices et problèmes

3) Nous considérons les deux orbitales $1s2s$. Puisque le spin est conservé on a $\langle 1s2s; S, M | H | 1s2s; S', M' \rangle \propto \delta_{S,S'} \delta_{M,M'}$. La perturbation est donc diagonale dans cette base du sous espace propre $\mathcal{E}(1s2s)$. On trouve

$$\langle 1s2s; 0, 0 | W | 1s2s; 0, 0 \rangle = C_{1s,2s} + J_{1s,2s} \quad (\text{B.45})$$

$$\langle 1s2s; 1, M | W | 1s2s; 1, M \rangle = C_{1s,2s} - J_{1s,2s} \quad (\text{B.46})$$

Le produit des orbitales $1s$ et $2s$ est essentiellement positif $\phi_{1s}(\vec{r})\phi_{2s}(\vec{r}) \propto (1 - r/2)e^{-3r/2}$ (chapitre 12); on attend donc $J > 0$. On peut juste estimer que $J \sim R$ qui est assez loin des 0.796 eV. L'état triplet (ortho-hélium) a donc une énergie $E_{1s2s,S=1}^{(1)} \simeq -5R + C - J$ plus basse que l'état singulet (para-hélium) $E_{1s2s,S=0}^{(1)} \simeq -5R + C + J$. L'expérience donne $E_{1s2s,S=1} - E_{1s^2} \simeq 19.820$ eV et $E_{1s2s,S=0} - E_{1s^2} \simeq 20.616$ eV.

Ceci est une conséquence particulière de la **règle (empirique) de Hund** (cf. [30], chap. X, §67) : étant donné un ensemble d'orbitales atomiques occupées par des électrons, la configuration de plus basse énergie est celle de plus grand S .

Donnons un argument physique : lorsqu'ils sont dans l'état singulet, symétrisé spatialement, les deux électrons sont typiquement plus proches l'un de l'autre que lorsqu'ils se trouvent dans l'état triplet, anti-symétrisé spatialement. L'énergie coulombienne d'interaction est donc plus élevée dans le premier cas.

4) Les états singulet et triplet diagonalisent l'hamiltonien effectif H_{eff} . Le spectre de ce dernier coïncide avec le spectre des niveaux $1s2s$ à condition de choisir $B = C - J/2$ et $A = -2J/\hbar^2$. Le signe de A indique que l'interaction rend l'alignement des spins (état triplet) favorable énergétiquement. C'est une interaction de nature *ferromagnétique*.

Comparaison avec l'interaction dipolaire magnétique. L'interaction dipolaire magnétique est $H_{\text{DM}} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 - 3(\vec{M}_1 \cdot \vec{u}_r)(\vec{M}_2 \cdot \vec{u}_r)]$ où r et \vec{u}_r sont respectivement la distance et la direction du vecteur séparant les deux moments $\vec{M}_{1,2} = \gamma_e \vec{S}_{1,2}$ (on rappelle que $\gamma_e = \frac{g_e q_e}{2m_e}$ et $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$). En écrivant $r \sim a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$ on obtient $H_{\text{DM}} \sim \frac{\mu_0 \gamma_e^2 \hbar^2}{4\pi a_0^3} \sim \alpha^2 R$ où $\alpha = e^2/(\hbar c)$. Finalement l'interaction entre moments magnétiques $H_{\text{DM}} \sim \alpha^2 R \simeq 0.7$ meV est beaucoup plus petite que l'interaction effective $2J \simeq 0.796$ eV (Coulomb & Pauli) d'un facteur 1000 !

13.3 Problème : Mécanisme de super-échange

1. D'après l'introduction, l'hamiltonien est indépendant du spin, donc $[H, \vec{S}] = 0$ où \vec{S} est le spin total des deux électrons. Nous chercherons des états stationnaires états propres de \vec{S}^2 et S_z , i.e. tels que les parties orbite et spin ne soient pas intriquées $|\Psi\rangle = |\psi\rangle_{\text{orb}} \otimes |\chi\rangle_{\text{spin}}$. L'état $|\Psi\rangle$ doit être antisymétrique sous l'échange des électrons, ce qui nous laisse deux possibilités : $|\psi\rangle_{\text{orb}}$ symétrique et $|\chi\rangle_{\text{spin}}$ antisymétrique, ou l'inverse. Rappelons que les états propres du spin total, $|S, M\rangle$, sont des états symétriques de l'opérateur d'échange (cf. § 11.2.7). Finalement :

- a) **États singulet.** La partie orbitale doit être symétrique sous l'échange, ce qui laisse trois possibilités :

$$|\Psi_a\rangle = |\phi_a\rangle \otimes |\phi_a\rangle \otimes |0,0\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{B.47})$$

$$|\Psi_b\rangle = |\phi_b\rangle \otimes |\phi_b\rangle \otimes |0,0\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{B.48})$$

$$|\Psi_D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_a\rangle \otimes |\phi_b\rangle + |\phi_b\rangle \otimes |\phi_a\rangle) \otimes |0,0\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{B.49})$$

$|\Psi_a\rangle$ (resp. $|\Psi_b\rangle$) décrit un état où les deux électrons sont localisés sur le site a (resp. b). $|\Psi_D\rangle$ décrit un état où les électrons sont délocalisés sur les deux sites.

- b) **États triplet.** La partie orbitale doit être antisymétrique, ce qui ne laisse qu'une possibilité :

$$|\Psi_T, M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_a\rangle \otimes |\phi_b\rangle - |\phi_b\rangle \otimes |\phi_a\rangle) \otimes |1, M\rangle_{\text{spin}} \quad (\text{B.50})$$

Finalement nous constatons que l'espace de Hilbert des deux électrons est de dimension six.

2. a) L'hamiltonien ne dépend pas du spin. Les états triplet et singulet ne sont donc pas couplés. Les trois états triplet sont donc dégénérés ($E_T = 0$) et ne jouent aucun rôle dans la dynamique des électrons. Nous les oublierons dans un premier temps.
- b) On vérifie facilement que H_{cin} n'a pas d'éléments diagonaux. Les seuls états couplés par H_{cin} sont ceux différant par le déplacement d'un électron, i.e. d'une part $|\Psi_a\rangle$ et $|\Psi_D\rangle$ et d'autre part $|\Psi_b\rangle$ et $|\Psi_D\rangle$. Par exemple $\langle \Psi_a | H_{\text{cin}} | \Psi_D \rangle = \langle \phi_a | \otimes \langle \phi_a | \sum_i h^{(i)} \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_a\rangle \otimes |\phi_b\rangle + |\phi_b\rangle \otimes |\phi_a\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle \phi_a | \phi_a \rangle \langle \phi_a | h^{(2)} | \phi_b \rangle + \langle \phi_a | h^{(1)} | \phi_b \rangle \langle \phi_a | \phi_a \rangle] = -\sqrt{2}t$. De même on obtient $\langle \Psi_b | H_{\text{cin}} | \Psi_D \rangle = -\sqrt{2}t$.
- c) Le terme d'interaction coulombienne entre électrons ne possède donc que deux éléments de matrice non nul $\langle \Psi_a | H_{\text{int}} | \Psi_a \rangle = \langle \Psi_b | H_{\text{int}} | \Psi_b \rangle = U$. L'hamiltonien complet prend finalement la forme

$$H = H_{\text{cin}} + H_{\text{int}} = \begin{pmatrix} U & 0 & -\sqrt{2}t \\ 0 & U & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.51})$$

dans la base $\{|\Psi_a\rangle, |\Psi_b\rangle, |\Psi_D\rangle\}$ des états singulet de spin.

3. a) *Analyse perturbative.* Le terme d'interaction coulombienne est d'ordre $U \sim qq$ eV, ce qu'on supposera plus grand que le couplage t induit par le recouvrement des orbitales. Les vecteurs $\{|\Psi_a\rangle, |\Psi_b\rangle, |\Psi_D\rangle\}$ sont trois états propres de H_{int} pour les valeurs propres respectives $E_{a,b}^{(0)} = U$ et $E_D^{(0)} = 0$. La perturbation n'a pas de terme diagonaux dans cette base, donc nous devons pousser le calcul perturbatif à l'ordre 2. Nous avons déjà remarqué que la correction perturbative d'ordre 2 à l'énergie du fondamental est nécessairement *négative*. Les transitions virtuelles entre l'état de basse énergie, lorsque les électrons occupent les deux orbitales, avec les états de haute énergie, lorsqu'ils se trouvent sur la même orbitale, abaissent donc l'énergie de l'état singulet délocalisé. On obtient

$$E_D^{(2)} = 0 + \sum_{n \in \{a,b\}} \frac{|\langle \Psi_n | H_{\text{cin}} | \Psi_D \rangle|^2}{E_D^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots = -\frac{4t^2}{U} + O(t^3) \quad (\text{B.52})$$

Annexe B • Solutions des exercices et problèmes

Le vecteur est modifié comme $|\Psi_D\rangle^{(1)} = |\Psi_D\rangle + \frac{2t}{U} \frac{1}{\sqrt{2}} [|\Psi_a\rangle + |\Psi_b\rangle] + O(t^2)$.

- b) Le problème est invariant par réflexion \mathcal{R} : on peut vérifier explicitement que $[\mathcal{R}, H] = 0$ en utilisant que $\mathcal{R}|\Psi_a\rangle = |\Psi_b\rangle$, $\mathcal{R}|\Psi_b\rangle = |\Psi_a\rangle$, $\mathcal{R}|\Psi_D\rangle = |\Psi_D\rangle$ (et $\mathcal{R}|\Psi_T, M\rangle = -|\Psi_T, M\rangle$).

Notons $|\Phi_{S,A}\rangle$ deux états propres (symétrique/antisymétrique) de la réflexion $\mathcal{R}|\Phi_{S,A}\rangle = \pm|\Phi_{S,A}\rangle$. Nous voyons donc que $[\mathcal{R}, H] = 0 \Rightarrow \langle \Phi_S | H | \Phi_A \rangle = 0$. Nous en déduisons que H a une structure diagonale par blocs dans une base d'états propres de la réflexion. Introduisons

$$|\Phi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_a\rangle + |\Psi_b\rangle) \quad (\text{B.53})$$

$$|\Phi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_a\rangle - |\Psi_b\rangle) \quad (\text{B.54})$$

Dans la base $\{|\Phi_A\rangle, |\Phi_S\rangle, |\Psi_D\rangle\}$ l'hamiltonien prend la forme

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U & 0 & -\sqrt{2}t \\ 0 & U & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U & 0 & 0 \\ 0 & U & -2t \\ 0 & -2t & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.55})$$

très simple à diagonaliser (une matrice 2×2). Nous obtenons la valeur propre $E_A = U$ associée à $|\Phi_A\rangle$ et les valeurs propres

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[U \pm \sqrt{U^2 + 16t^2} \right] \simeq \begin{cases} \frac{U \pm U}{2} \pm \frac{4t^2}{U} & \text{pour } t \ll U \\ \pm 2t + \frac{U}{2} & \text{pour } t \gg U \end{cases} \quad (\text{B.56})$$

pour les états

$$|\Psi_+\rangle = \cos(\theta/2)|\Phi_S\rangle - \sin(\theta/2)|\Psi_D\rangle \quad (\text{B.57})$$

$$|\Psi_-\rangle = \sin(\theta/2)|\Phi_S\rangle + \cos(\theta/2)|\Psi_D\rangle \quad (\text{B.58})$$

où $\tan \theta \stackrel{\text{def}}{=} 4t/U$. (Nous avons retrouvé le résultat perturbatif $E_- \simeq -4t^2/U$).

4. Si on oublie les deux états de haute énergie $|\Phi_A\rangle$ d'énergie $E_A = U$ et $|\Psi_+\rangle$ d'énergie $E_+ \simeq U$, le spectre de basse énergie de H est donc $E_- \simeq -4t^2/U$ pour l'état singulet et $E_T = 0$ pour les états du triplet. L'hamiltonien effectif a donc les mêmes vecteurs propres. Les spectres des énergies coïncident pour $A = 4t^2/(\hbar^2 U)$ et $B = 2t^2/U$. La physique de basse énergie du problème, rendant compte de l'effet de l'énergie coulombienne et du principe de Pauli, peut être décrite par l'hamiltonien effectif

$$H_{\text{eff}} = \frac{t^2}{U} \left(-1 + \frac{4}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right) \quad (\text{B.59})$$

décrivant une interaction *antiferromagnétique* favorisant l'anti-alignement des spins.

5. Nous comparons la physique du niveau excité de l'hélium (problème précédent) et celle du niveau fondamental de la molécule de di-hydrogène. Les mêmes ingrédients sont présents (Coulomb, Pauli).

	Échange	Super-échange
Orbitales ϕ_a et ϕ_b	fort recouvrement, mais \perp $E_a \neq E_b$	faible couplage, mais non \perp $E_a = E_b$
Interaction coulombienne	traitée perturbativement	dominante
États quantiques	$ \phi_a\phi_b; S, M\rangle$ seuls états en jeu	Parmi les $ \phi_a\phi_b; S, M\rangle$, état singulet couplés aux états $ \phi_a\phi_a; 0, 0\rangle$ et $ \phi_b\phi_b; 0, 0\rangle$
Interaction effective	Ferro ($A = -2J/\hbar^2 < 0$)	AntiFerro ($A = 4t^2/U\hbar^2 > 0$)

Pour en savoir plus

- Sur le magnétisme quantique, on pourra consulter l'ouvrage : L.-P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*, CNRS-InterÉditions, Paris (1997).
- P. W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction*, Phys. Rev. 50, 350–356 (1950).
- P. Fazekas, *Lecture notes on electron correlation and magnetism*, World scientific, 1999.

CHAPITRE 15

Exercice 15.1 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 $\vec{\Pi} = \frac{1}{\mu_0} \vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{B}}$ 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 mm², nous obtenons : $\Pi = 10^6$ Watt/m² 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 15.2 Le taux de désexcitation d'état 2p est $\Gamma_{2p} \simeq 0.66 \times 10^9$ 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 $T_n = n^3 \frac{2\pi\hbar^3}{m_e e^4}$. Pour 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 1 500 000 révolutions avant de retomber dans l'état fondamental.

Exercice 15.3 Théorie de perturbation au 2^{ème} ordre

La résolution de l'équation différentielle (15.7) pour $k = 2$ n'est pas plus difficile qu'à l'ordre 1, cependant elle met en jeu un second membre plus compliqué fonction de (15.9). Puisque $c_f^{(2)}(0) = 0$, on obtient $c_f^{(2)}(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} E_f t} \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar} E_f t'} \sum_n \langle \varphi_f | W(t') | \varphi_n \rangle c_n^{(1)}(t')$. En utilisant la notation $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$, la correction s'écrit

$$c_f^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 e^{-\frac{i}{\hbar} E_f t} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \sum_n \langle \varphi_f | W(t') | \varphi_n \rangle e^{i\omega_{fn} t'} \langle \varphi_n | W(t'') | \varphi_i \rangle e^{i\omega_{ni} t''}. \quad (\text{B.60})$$

Chaque terme de la somme décrit la transition de $|\varphi_i\rangle$ à $|\varphi_f\rangle$ via l'état intermédiaire $|\varphi_n\rangle$.

Exercice 15.4 Transition 2s → 1s dans l'atome H

• Partant de la perturbation $W(t) = -\frac{qe}{2m_e} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$, l'approximation dipolaire électrique correspond à un calcul approché de l'élément de matrice $\langle \varphi_f | \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, 0) | \varphi_i \rangle$, qui a fait intervenir le développement de l'exponentielle de l'onde plane : $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots$. 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, $\langle \varphi_f | \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}, \sigma} \cdot \vec{p} | \varphi_i \rangle = 0$, nous pourrions garder le terme suivant, ce qui ferait apparaître $\langle \varphi_f | (\vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}, \sigma} \cdot \vec{p})(\vec{k} \cdot \vec{r}) | \varphi_i \rangle$ 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 $\Delta\ell = 0, \pm 2$). Cependant elle ne permet pas la transition entre 2s et 1s non plus ! On peut en effet voir que l'élément de matrice est nul pour des raisons de symétrie : l'élément de matrice $\langle 2s | \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | 1s \rangle$ est un vecteur. Puisqu'il met en jeu deux fonctions d'onde invariantes par rotation, il ne peut qu'être proportionnel au vecteur \vec{k} (la seule direction). D'où $\langle 2s | \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}, \sigma} \cdot \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | 1s \rangle \propto \vec{\mathcal{E}}_{\vec{k}, \sigma} \cdot \vec{k} = 0$ (on peut aussi s'en convaincre en écrivant explicitement les intégrales). QED.

Cette première piste n'était donc pas la bonne...

• Le calcul perturbatif à l'ordre le plus bas ne prédit pas de transition $2s \rightarrow 1s$: $c_f^{(1)}(t) \sim \int^t dt' (\dots) \langle \varphi_f | W(t') | \varphi_i \rangle = 0$. Nous devons considérer la correction d'ordre plus élevé. La forme du résultat est $c_f^{(2)}(t) \sim \int^t dt' dt'' (\dots) \sum_n \langle \varphi_f | W(t') | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | W(t'') | \varphi_i \rangle$ (cf. exercice 15.3) et décrit des transitions par un état intermédiaire, s'interprétant comme des **transitions à deux photons** (une émission/absorption pour $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_n\rangle$ puis une autre pour $|\varphi_n\rangle \rightarrow |\varphi_f\rangle$). Le calcul serait beaucoup plus compliqué. Il a par exemple été reporté dans la référence : S. Klarsfeld, *Radiative decay of metastable hydrogenic atoms*, Physics Letters **30A**, 382 (1969). Le taux de transition est $\Gamma_{2s \rightarrow 1s} \simeq 8.229 \text{ s}^{-1}$, huit ordres de grandeur plus faible que $\Gamma_{2p \rightarrow 1s}$!

Pour en savoir plus

On trouvera le calcul détaillé de la correction d'ordre 2 au taux de transition dans le complément A_I de [10] : $\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \simeq t \frac{2\pi}{\hbar} \delta^{(t)}(E_f - E_i) \left| W_{fi} + \sum_n \frac{W_{fn}W_{ni}}{E_i - E_n + i0^+} + \dots \right|^2$.

Exercice 15.5 Rayonnement par un dipôle classique

- a) On obtient $\frac{dP}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi} \frac{e^2}{c^3} \omega^4 a^2 \sin^2 \theta$: même dépendance angulaire que (15.40).
- b) En intégrant dans toutes les directions angulaires on obtient $P_{\text{ray}} = \int d\Omega \frac{dP}{d\Omega} = \frac{2}{3c^3} e^2 \omega^4 a^2$, i.e. en fonction de l'accélération : $P_{\text{ray}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{r}^2$.
- c) **Atome de Rutherford.** On suppose la trajectoire classique quasiment circulaire (exercice 1.1), toutefois à cause de l'énergie rayonnée, le rayon diminue. Pendant une période T , le rayon varie de $\delta r \simeq T \dot{r}$ et la variation d'énergie mécanique est égale à l'énergie

rayonnée : $\frac{e^2}{2r^2} \delta r + P_{\text{ray}} T = 0$. Nous déduisons $\dot{r} \simeq -\frac{4}{3} c \left(\frac{e^2}{m_e c^2 r} \right)^2$ soit $\frac{d}{dt}(r^3) \simeq -\frac{4}{c^3} \left(\frac{e^2}{m_e} \right)^2 = -8\alpha^3 a_0^3 R / \hbar$. Le rayon de l'orbite passe de $r = 4a_0$ à $r = a_0$ en un temps $\tau_{2p \rightarrow 1s}^{\text{class}} \simeq 8\hbar / (\alpha^3 R)$, presque le résultat donné par la règle d'or de Fermi, éq. (15.41), i.e. $1/\Gamma_{2p} \simeq 13\hbar / (\alpha^3 R)$. Bien entendu ce modèle classique ne saurait être satisfaisant puisque l'atome de Rutherford s'effondre un temps très court : le rayon passe de $r(0) = a_0$ à $r(\tau_{\text{vie}}^{\text{class}}) = 0$ en un temps $\tau_{\text{vie}}^{\text{class}} \simeq \hbar / (8\alpha^3 R) \simeq 1.5 \cdot 10^{-11}$ s (cf. chapitre 1).

Exercice 15.6 Oscillations de Rabi dans un atome à 2 niveaux

On écrit

$$W(t) = \frac{1}{2} W_{ab} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} W_{ab} \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega t} \\ e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \equiv W_+(t) + W_-(t) \quad (\text{B.61})$$

On remarque que $H_0 + W_+(t)$ est exactement l'hamiltonien étudié dans le problème 15.1, ci-dessous. En supposant $\omega_{ab} > 0$, le terme $W_+(t)$ est en résonance si $\omega \sim \omega_{ab}$ (mais le terme $W_-(t)$ hors résonance). D'après le problème étudié ci-dessous on a donc $\mathcal{P}_{a \rightarrow b}(t) \simeq \left(\frac{W_{ab}}{\hbar \Omega} \right)^2 \sin^2(\Omega t/2)$ où $\Omega \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{(\omega - \omega_{ab})^2 + W_{ab}^2 / \hbar^2}$ (en négligeant $W_-(t)$). Dans le régime de fort couplage, à résonance, l'atome oscille entre les deux états (toutefois les oscillations de Rabi sont amorties par le couplage aux autres états [10]). Au voisinage de la résonance, mais pour $\omega \neq \omega_{ab}$, l'expression de $\mathcal{P}_{a \rightarrow b}(t) \simeq \left(\frac{W_{ab}}{\hbar(\omega - \omega_{ab})} \right)^2 \sin^2[(\omega - \omega_{ab})t/2]$ coïncide avec un des deux termes du résultat perturbatif (15.16).

15.1 Problème : Résonance magnétique dans un jet moléculaire

1. Si le champ est uniforme et constant les degrés de liberté orbitaux et de spin sont *découplés*. Le spin décrit un « mouvement » de précession autour de l'axe du champ magnétique à pulsation $\omega_L = \gamma B$. Si la particule est chargée électriquement son mouvement est circulaire uniforme : la particule décrit une orbite cyclotron à pulsation $\omega_c = \frac{qB}{m_*}$ (chapitre 16). Si la particule est neutre, son mouvement est indépendant du champ magnétique : elle décrit un mouvement de translation rectiligne uniforme.

2. Les composantes du spin 1/2 sont données par les matrices de Pauli. On obtient

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \chi_+(t) \\ \chi_-(t) \end{pmatrix} = H(t) \begin{pmatrix} \chi_+(t) \\ \chi_-(t) \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad H(t) = -\frac{\hbar\gamma}{2} \begin{pmatrix} B_0 & B_1 e^{-i\omega t} \\ B_1 e^{i\omega t} & -B_0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.62})$$

3. a) Le changement de variables correspond à une rotation d'un angle $\theta = -\omega t$, (cf. § 8.2.2) i.e. à se placer dans un référentiel tournant dans lequel le champ est statique.

b)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \varphi_+(t) \\ \varphi_-(t) \end{pmatrix} = \tilde{H} \begin{pmatrix} \varphi_+(t) \\ \varphi_-(t) \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \tilde{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega - \omega_0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.63})$$

où $\omega_0 \stackrel{\text{def}}{=} -\gamma B_0$ et $\omega_1 \stackrel{\text{def}}{=} -\gamma B_1$. L'équation différentielle pour $\Phi(t) \stackrel{\text{def}}{=} (\varphi_+(t), \varphi_-(t))$ est la forme prise par l'équation de Schrödinger dans le référentiel tournant à pulsation ω . Le champ magnétique est donc statique dans ce référentiel.

4. On utilise la paramétrisation du chapitre 5 : on introduit $\Omega \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}$ et l'angle θ défini par $\cos \theta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega_0 - \omega}{\Omega}$ et $\sin \theta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega_1}{\Omega}$. On obtient immédiatement les valeurs propres de \tilde{H} : $E_{\pm} = \pm \hbar \Omega / 2$ et les vecteurs propres correspondant $\Psi_+ = (\cos(\theta/2), \sin(\theta/2))$ et $\Psi_- = (-\sin(\theta/2), \cos(\theta/2))$.

Annexe B • Solutions des exercices et problèmes

5. a) La solution générale de l'équation différentielle est $\Phi(t) = c_+ \Psi_+ e^{-i\Omega t/2} + c_- \Psi_- e^{i\Omega t/2}$ où les deux constantes sont fixées par les conditions initiales. Si $\chi_+(0) = \varphi_+(0) = 1$ et $\chi_-(0) = \varphi_-(0) = 0$ nous obtenons $c_+ = \cos(\theta/2)$ et $c_- = -\sin(\theta/2)$.
- b) Nous déduisons la probabilité de retournement du spin : $\mathcal{P}_{+\rightarrow-}(t) = |\langle - | \chi(t) \rangle|^2 = |\chi_-(t)|^2 = |\varphi_-(t)|^2$:

$$\mathcal{P}_{+\rightarrow-}(t) = \left(\frac{\omega_1}{\Omega} \right)^2 \sin^2(\Omega t/2) \quad (\text{B.64})$$

Ces oscillations de la probabilité de retournement sont appelées « **oscillations de Rabi** ».

- c) Hors résonance $\Omega \simeq |\omega - \omega_0| \gg \omega_1$ la probabilité de retournement oscille avec une amplitude très faible $\mathcal{P}_{+\rightarrow-}(t) \sim (\omega_1/\Omega)^2 \ll 1$. En revanche à résonance, $\omega = \omega_0$, la probabilité oscille entre 0 et 1, quelle que soit l'amplitude de la composante tournante du champ B_1 responsable de la transition. Ceci s'explique par le fait que si $\omega = \omega_0$ l'effet de précession du spin à pulsation $\omega_0 = -\gamma B_0$ est éliminé dans le référentiel tournant.
6. a) Les deux appareils de Stern & Gerlach servent de « polariseurs de spin ».
- b) La résonance correspond à la valeur de B_0 pour laquelle la probabilité de retournement du spin égale 1. Ceci se produit lorsque la fréquence $\omega/(2\pi)$ de rotation de B_1 coïncide avec la fréquence de Larmor $\omega_0/(2\pi) = \gamma B_0/(2\pi)$. Toutes les molécules sont alors dans un état de spin $|-\rangle$ à la sortie de la cavité et sont déviées par le second Stern & Gerlach, d'où le creux.
- c) Le facteur gyromagnétique est donné par $\gamma = \omega/B_0$ où B_0 est la position du creux. Sur la figure on voit que $\omega/(2\pi) = 4$ MHz et $B_0 \simeq 9.45 \times 10^{-2}$ Tesla. Rabi et ses collaborateurs écrivent que la résonance est due au spin du proton; écrivons que $\gamma = g_p \frac{|q_e|}{2m_p}$, nous obtenons la valeur expérimentale pour le facteur de Landé du proton $g_p = \frac{2m_p \omega}{|q_e| B_0} \simeq 5.55$. C'est très proche de la valeur $g_p \simeq 5.585$ (cf. § 8.2.3 et annexe A.2). Dans les expériences décrites dans l'article cité, les auteurs ont utilisé des molécules H_2 et HD dans lesquelles les deux électrons se mettent dans un état singulet $S_{\text{électrons}} = 0$ (cf. problème 13.3, page 265) : le spin de la molécule est de nature purement nucléaire.

Pour en savoir plus

- Le travail de Rabi et ses collaborateurs a été publié dans : J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey & J. R. Zacharias, *The magnetic moments of the proton and the deuteron*, Phys. Rev. **56**, 728 (1939).
- Pour plus d'informations sur le problème de résonance magnétique (motivations expérimentales, repères historiques, ...) cf. le chapitre 12 de l'ouvrage [5].

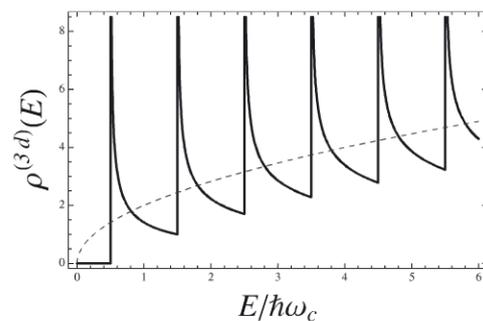
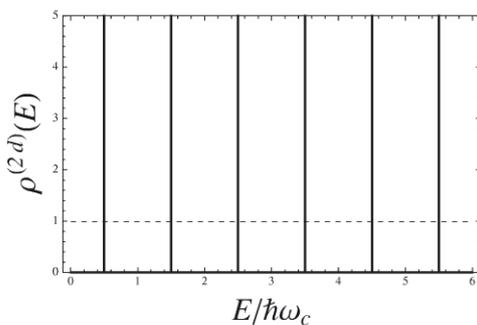
CHAPITRE 16

Exercice 16.1 Ordres de grandeur

- $\phi_0 = h/|q_e| \simeq 41 \text{ Gauss} \cdot \mu\text{m}^2$.
- Une énergie 10 meV correspond à la température 100 K (i.e. la physique est 2D en dessous de 100 K).
- Pour $B = 1 \text{ T}$ on obtient $\ell_B \simeq 25 \text{ nm}$ et $\hbar\omega_c \simeq 1.7 \text{ meV}$, correspondant à $\hbar\omega_c/k_B \simeq 19 \text{ K}$. Autrement dit, pour $B = 1 \text{ T}$ et $T \lesssim 20 \text{ K}$, les fluctuations thermiques sont insuffisantes pour exciter les électrons d'un niveau de Landau à un autre.

Exercice 16.2 Densités d'états du problème de Landau en 2D et 3D

Dans le cas tridimensionnel, les niveaux d'énergie de $H = \frac{1}{2}m_*(v_x^2 + v_y^2) + \frac{1}{2m_*}p_z^2$ sont $E_{n,k_z} = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_*}$ où nous avons noté $\epsilon_n = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$ le spectre de Landau bidimensionnel. Les niveaux sont dégénérés d_{LL} fois. Nous obtenons la densité d'états $\rho^{(3d)}(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k_z} \delta(E - E_{n,k_z}) = d_{LL} \sum_{n=0}^{\infty} \rho^{(1d)}(E - \epsilon_n)$ où $\rho^{(1d)}(E) = \sum_{k_z} \delta(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_*}) = \frac{\mathcal{L}_z}{2\pi} \int dk_z \delta(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_*}) = \frac{\mathcal{L}_z}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m_*}{2E}}$ est la densité d'états du problème libre unidimensionnel. Nous obtenons finalement $\rho^{(3d)}(E) = \frac{B \text{Vol}}{\pi\hbar\phi_0} \sum_{n=0}^{\infty} \theta_H(E - \epsilon_n) \sqrt{\frac{m_*}{2(E - \epsilon_n)}}$ où $\text{Vol} = \mathcal{L}_x \mathcal{L}_y \mathcal{L}_z$ est le volume du système. Contrairement au cas bidimensionnel qui présente des gaps $\epsilon_{n+1} - \epsilon_n = \hbar\omega_c$ (figure), la densité d'états $\rho^{(3d)}(E)$ décrit un spectre continu. On trace $\rho^{(3d)}(E)$ avec (ligne continue) et sans champ magnétique (tirets).



Exercice 16.3 Problème de Landau dans la jauge symétrique

- $\omega_c = qB/m_*$.
- $\ell_z = i\hbar(a_x a_y^\dagger - a_x^\dagger a_y)$ et $H = \frac{1}{2}\hbar\omega_c[a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y - i(a_x a_y^\dagger - a_x^\dagger a_y) + 1]$.
- L'expression de H suggère la combinaison linéaire afin de découpler les deux oscillateurs (couplés par le terme de moment orbital). On trouve $\ell_z = \hbar(b^\dagger b - a^\dagger a)$. En remarquant que $a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y = a^\dagger a + b^\dagger b$ on obtient finalement $H = \hbar\omega_c(a^\dagger a + \frac{1}{2})$. Si on introduit les états $|n_a, n_b\rangle$ où $n_a \in \mathbb{N}$ est la valeur propre de $a^\dagger a$ et $n_b \in \mathbb{N}$ celle de $b^\dagger b$ nous obtenons que le moment orbital (valeur propre de ℓ_z) est $m = n_b - n_a$. On retrouve le spectre des niveaux de Landau $E_{n_a} = \hbar\omega_c(n_a + \frac{1}{2})$ infiniment dégénérés (puisque indépendant de n_b). La dégénérescence dans le nombre $n_b = n_a + m$ s'interprète comme une dégénérescence dans le moment orbital ; l'origine physique de la dégénérescence est donc liée à l'invariance par rotation du problème.

- d) *Premier niveau de Landau.* Nous pouvons vérifier que l'action des opérateurs d'annihilation sur les fonctions d'onde est représentée par les opérateurs différentiels

$$a \rightarrow \sqrt{\frac{2\hbar}{m_*\omega_c}} \left[\frac{\partial}{\partial \bar{z}} + \frac{m_*\omega_c}{4\hbar} z \right] \quad \text{et} \quad b \rightarrow \sqrt{\frac{2\hbar}{m_*\omega_c}} \left[\frac{\partial}{\partial z} + \frac{m_*\omega_c}{4\hbar} \bar{z} \right] \quad (\text{B.65})$$

où $z = x + iy$ (donc $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2}(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y})$ et $\frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2}(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y})$). Les expressions des opérateurs de création sont obtenues en utilisant que $(\frac{\partial}{\partial z})^\dagger = -\frac{\partial}{\partial \bar{z}}$. On aboutit finalement à la représentation du moment orbital

$$\ell_z \rightarrow \hbar \left(z \frac{\partial}{\partial z} - \bar{z} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right). \quad (\text{B.66})$$

Les états du niveau de Landau le plus bas sont définis par $a|\psi\rangle = 0$. En écrivant $\psi(z, \bar{z}) = f(z, \bar{z}) \exp -\frac{m_*\omega_c}{4\hbar} z\bar{z}$, l'équation $(a\psi)(z, \bar{z}) = 0$ devient $\frac{\partial f}{\partial \bar{z}} = 0$, i.e. f ne dépend que de z , qui est la définition d'une fonction holomorphe. Les fonctions d'onde des états du premier niveau de Landau ont bien la forme

$$\psi(z, \bar{z}) = f(z) e^{-\frac{m_*\omega_c}{4\hbar} z\bar{z}}. \quad (\text{B.67})$$

On vérifie sans difficulté que $\ell_z(z^m) = \hbar m z^m$, d'où $\ell_z\psi(z, \bar{z}) = \hbar m\psi(z, \bar{z})$ si $f(z) = z^m$.

Exercice 16.4 Barre de Hall et états de bord

- a) Les équations du mouvement sont : $\dot{v}_x = \omega_c v_y - \omega_0^2 x$ et $\dot{v}_y = -\omega_c v_x$. En dérivant la première de ces équations on obtient $\ddot{v}_x = -\omega_0^2 v_x$ où $\omega_t \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\omega_c^2 + \omega_0^2}$. On déduit v_x puis x et enfin v_y . En choisissant l'origine des temps pour que v_x soit maximum pour $t = 0$ on obtient finalement $x(t) = x_c + \frac{1}{\omega_t} v_{0x} \sin \omega_t t$ et $y(t) = v_d t + \frac{\omega_c}{\omega_t^2} v_{0x} \cos \omega_t t$ où $v_d = x_c \omega_0^2 / \omega_c$. Ces équations décrivent la combinaison d'un mouvement elliptique (circulaire à fort champ magnétique, $\omega_0 \ll \omega_c$) et d'une translation rectiligne uniforme dans la direction Oy . x_c contrôle la vitesse de dérive selon Oy alors que v_{0x} contrôle l'amplitude des oscillations.
- b) $\phi(x)$ obéit à une équation de Schrödinger 1D pour l'Hamiltonien

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \frac{1}{2m_*} \hat{p}_x^2 + \frac{1}{2} m_* \omega_t^2 (\hat{x} - x_c)^2 + \frac{1}{2} m_* \omega_0^2 \left(\frac{\omega_t}{\omega_c} x_c \right)^2 \quad \text{où } x_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega_c}{\omega_t^2} \frac{\hbar k}{m_*} = \frac{\omega_c^2}{\omega_t^2} k \ell_B^2. \quad (\text{B.68})$$

Le spectre des états stationnaires est donc $\psi_{n,x_c}(x, y) = e^{iky} \varphi_n(x - x_c)$, où $\varphi_n(x)$ est l'état stationnaire de l'oscillateur harmonique 1D centré sur $x = 0$, d'énergie $E_{n,x_c} = \hbar \omega_t (n + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2} m_* \omega_0^2 (\frac{\omega_t}{\omega_c} x_c)^2$. Ces états sont indicés par deux nombres quantiques $n \in \mathbb{N}$ et $x_c \in \mathbb{R}$. Le confinement harmonique dans la direction Ox lève donc la dégénérescence infinie des états de Landau : le spectre est constitué d'un ensemble de bandes de Landau, paraboliques en fonction de x_c .

- c) La vitesse moyenne dans l'état stationnaire est $\langle v_y \rangle_{n,x_c} = \frac{1}{m_*} \langle p_y - qBx \rangle_{n,x_c} = \frac{\hbar k}{m_*} - \omega_c x_c = x_c \omega_0^2 / \omega_c$. On a retrouvé précisément l'expression de v_d obtenue par le calcul classique. Remarquons que l'on peut également obtenir le courant en utilisant le théorème de Feynman-Hellmann (cf. exercice 5.8 et problème 16.1) : $I_y^{(n,x_c)} = \int dx j_y^{(n,x_c)} = q \langle v_y \rangle_{n,x_c} = \frac{q}{\hbar} \frac{\partial E_{n,x_c}}{\partial k} = \frac{\omega_c^2}{B\omega_t^2} \frac{\partial E_{n,x_c}}{\partial x_c} = qv_d$. Le signe du courant est corrélé au signe de x_c . Pour une énergie fixée, les deux états $\psi_{n,x_c}(x, y)$ et $\psi_{n,-x_c}(x, y)$, concentrés le long des deux bords définis par le confinement selon Ox , portent des courants respectifs $+qv_d$ et $-qv_d$.

- d) Dans la limite de confinement mou/fort champ magnétique ($\omega_0 \ll \omega_c$), on a $\omega_t \simeq \omega_c$, d'où $E_{n,x_c} \simeq \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2}) + V_{\text{conf}}(x_c)$. Cette relation se justifie tant que le potentiel confinant $V_{\text{conf}}(x)$ varie lentement à l'échelle de la longueur magnétique $\ell_B = \sqrt{\hbar/qB}$ caractérisant la largeur de la fonction d'onde selon Ox . Le courant électrique est porté par les bords définis par le confinement $I_y^{(n,x_c)} = \int dx j_y^{(n,x_c)} = q \langle v_y \rangle_{n,x_c} \simeq \frac{1}{B} \frac{\partial V_{\text{conf}}(x_c)}{\partial x_c}$.

Pour en savoir plus

Le concept d'**état de bord** a été introduit dans un célèbre article : B. I. Halperin, *Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential*, Phys. Rev. B **25**, 2185 (1982).

Cette idée a été utilisée pour donner une belle interprétation de l'**effet Hall quantique entier** dans un article non moins célèbre : M. Büttiker, *Absence of backscattering in the quantum Hall effect in multiprobe conductors*, Phys. Rev. B **29**, 9375 (1988). Pour une énergie donnée, un nombre fini de bandes de Landau sont occupées, chacune apportant une contribution quantifiée au courant circulant le long du bord, expliquant ainsi la quantification du courant (i.e. de la conductivité Hall, figure 16.2).

Exercice 16.5 Courant permanent induit par un vortex magnétique

- a) La densité de courant associée à l'état stationnaire (16.15) est $\vec{u}_\theta \cdot \vec{J}_{\psi_{k,m}} = \frac{\hbar}{m_*} \text{Im} \left[\psi_{k,m}^* \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i\alpha \right) \psi_{k,m} \right] = \frac{\hbar k}{m_*} \frac{m-\alpha}{2\pi r} J_{|m-\alpha|}^2(kr)$. L'intégration nous donne $I_m(k) = \frac{q\hbar k}{4\pi m_*} \text{sign}(m - \alpha) = \frac{1}{2\phi_0} \frac{dE}{dk} \text{sign}(m - \alpha)$.
- b) La sommation sur m est mal définie. Une manière assez physique de régulariser ce calcul consiste à ajouter un potentiel harmonique $\frac{1}{2} m_e \omega_r \vec{r}^2$, puis à prendre la limite $\omega_r \rightarrow 0$ après calcul du courant (régularisation harmonique). Une autre méthode donnant le même résultat consiste à écrire la somme en terme de la fonction de Hurvitz $\zeta(s, \alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{m=0}^{\infty} (m+\alpha)^{-s}$: on obtient $\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \text{sign}(m - \alpha) = \lim_{s \rightarrow 0} [\zeta(s, 1 - \alpha) - \zeta(s, \alpha)] = 2\alpha - 1$ (régularisation ζ). Finalement nous obtenons $dI(E; \phi) = \frac{1}{\phi_0} (\alpha - \frac{1}{2}) dE$ pour $0 < \alpha < 1$ (rappelons que les propriétés physiques sont périodiques en α). Si on considère un gaz d'électrons, on doit sommer ce résultat jusqu'au niveau de Fermi : $\mathcal{I}_{\epsilon_F}(\phi) = \int_0^{\epsilon_F} dI(E; \phi) = \frac{\epsilon_F}{\phi_0} (\alpha - \frac{1}{2})$. Le résultat est bien impair sous $\alpha \rightarrow 1 - \alpha$: le vortex magnétique induit un courant dans le sens opposé à la circulation du potentiel vecteur. C'est un courant de nature *diamagnétique*. On peut encore écrire le courant en terme de la densité électronique $n_e = \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \epsilon_F$: $\mathcal{I}_{\epsilon_F}(\phi) = \frac{q\hbar}{m_*} n_e (\alpha - \frac{1}{2})$.
- c) En utilisant que $\eta_m = \frac{\pi}{2} (|m| - |m - \alpha|)$, nous voyons que la dérivée par rapport au flux, $\frac{\partial}{\partial \phi} \eta_m = \frac{\pi}{2\phi_0} \text{sign}(m - \alpha)$, coïncide avec le courant permanent : $\mathcal{I}_m(E) = I_m(k) \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial \phi} \eta_m$. Puisque les déphasages sont les phases des valeurs propres de la matrice S , nous obtenons ainsi une relation entre cette dernière et le courant permanent : $dI(E; \phi) = \frac{dE}{2i\pi} \frac{\partial}{\partial \phi} \ln \det S$, de portée assez générale.

Remarque : Aimantation

Mentionnons que le courant permanent n'est pas la seule quantité physique mettant en évidence la présence du courant diamagnétique : l'aimantation du gaz d'électrons dégénéré a été également calculée : $M_{\epsilon_F}(\phi) = -\frac{q\hbar}{6m_e}\alpha(1-\alpha)\left(\frac{1}{2}-\alpha\right)$ pour $0 \leq \alpha \leq 1$. Remarquons que l'aimantation est indépendante de ϵ_F , ce qui indique que seuls les états d'énergie $E = 0$ y contribuent. Ceci est à opposer au cas du courant permanent pour lequel la contribution des états est indépendante de leur énergie, d'où la proportionnalité du courant avec ϵ_F .

Pour en savoir plus

Sur la régularisation ζ dans ce contexte, on pourra consulter : A. Moroz, *Single-particle density of states, bound states, phase-shift slip, and a resonance in the presence of an Aharonov-Bohm potential*, Phys. Rev. A **53**, 669 (1996).

Sur la régularisation harmonique : A. Comtet, S. Mashkevich & S. Ouvry, *Magnetic moment and perturbation theory with singular magnetic fields*, Phys. Rev. D **52**, 2594 (1995) et J. Desbois, S. Ouvry & C. Texier, *Persistent currents and magnetization in two-dimensional magnetic systems*, Nucl. Phys. B **528**, 727 (1998). Pour une revue, C. Texier, *Quelques aspects du transport quantique dans les systèmes désordonnés de basse dimension*, thèse de l'Université Paris 6 (1999). L'analyse du courant permanent ou de l'aimantation en présence d'un vortex ont été discutés dans ces deux dernières références.

La relation entre matrice S et courant permanent a été proposée dans E. Akkermans, A. Auerbach, J. E. Avron & B. Shapiro, *Relation between persistent currents and the scattering matrix*, Phys. Rev. Lett. **66**, 76 (1991). (voir aussi l'encadré dans le corrigé de l'exercice 5.8, page 324).

16.1 Problème : Conductivité Hall d'un gaz d'électrons bidimensionnel

1. L'hamiltonien $H_{\mathcal{E}} = \frac{p_x^2}{2m_*} + \frac{(p_y - q_e Bx)^2}{2m_*} - q_e \mathcal{E}x$ est invariant par translation selon \vec{u}_y . Nous pouvons donc chercher des états stationnaires états propres de p_y (le générateur des translations) : $\psi(x, y) = \phi(x)e^{iky}$. On obtient l'équation effective $\left[-\frac{\hbar^2}{2m_*} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m_*\omega_c^2(x - x_c)^2 - q_e \mathcal{E}x\right]\phi(x) = E \phi(x)$ avec $x_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar k}{q_e B} = k\ell_B^2$ où $\ell_B = \sqrt{\hbar/q_e B}$. C'est encore un problème d'oscillateur harmonique. Si on écrit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_*} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m_*\omega_c^2\left(x - x_c - \frac{q_e \mathcal{E}}{m_*\omega_c}\right)^2 - q_e \mathcal{E}x_c - \frac{(q_e \mathcal{E})^2}{2m_*\omega_c^2}\right]\phi(x) = E \phi(x) \quad (\text{B.69})$$

on obtient immédiatement le spectre des énergies : $E_{n,k} = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) - q_e \mathcal{E}x_c - \frac{(q_e \mathcal{E})^2}{2m_*\omega_c^2}$. En présence du champ électrique, les énergies dépendent des deux nombres quantiques $n \in \mathbb{N}$ et k (à travers $0 \lesssim x_c \lesssim L_y$). Les états propres sont $\psi_{n,k}(x, y) = \varphi_n\left(x - x_c - \frac{q_e \mathcal{E}}{m_*\omega_c}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iky}$, où $\varphi_n(x)$ sont les états propres de l'oscillateur harmonique.

2. a) En utilisant $\frac{\partial}{\partial k} \langle \psi_{n,k} | \psi_{n,k} \rangle = 0$ nous écrivons $\frac{\partial E_{n,k}}{\partial k} = \frac{\partial}{\partial k} \langle \psi_{n,k} | \frac{\hat{p}_x^2}{2m_*} + \frac{(\hbar k - q_e B\hat{x})^2}{2m_*} - q_e \mathcal{E}\hat{x} | \psi_{n,k} \rangle = \frac{\hbar}{m_*} \langle \psi_{n,k} | \hbar k - q_e B\hat{x} | \psi_{n,k} \rangle = \hbar \langle \psi_{n,k} | \frac{\hat{p}_y - q_e B\hat{x}}{m_*} | \psi_{n,k} \rangle = \hbar \langle \psi_{n,k} | \hat{v}_y | \psi_{n,k} \rangle$. QED. On déduit la densité de courant selon \vec{u}_y dans l'état :

$$j_y^{(n,k)} = \frac{1}{SB} \frac{\partial E_{n,k}}{\partial x_c} = -\frac{q_e \mathcal{E}}{SB} \quad (\text{B.70})$$

- b) La contribution d'un état quantique à la conductivité Hall $\sigma_{xy}^{(n,k)} = -\frac{1}{\mathcal{E}} J_y^{(n,k)} = \frac{q_e}{SB}$ est indépendante de l'état quantique. Le spectre des énergies (à $\mathcal{E} = 0$) est le spectre de Landau : un spectre d'oscillateur harmonique avec des niveaux dégénérés $d_{LL} = \frac{q_e BS}{h}$ fois. La contribution des états d'un niveau de Landau à la conductivité est donc donnée par le **quantum de conductance** (en 2D conductance et conductivité ont même dimension) :

$$\sigma_{xy}^{LL} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_k \sigma_{xy}^{(n,k)} = d_{LL} \sigma_{xy}^{(n,k)} = \frac{q_e^2}{h}, \quad (\text{B.71})$$

i.e. l'inverse de la **constante de von Klitzing** $\mathcal{R}_K = h/q_e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$ (le quantum de résistance). Les données de la figure (obtenues à très basse température, $T \simeq 8 \text{ mK}$) montrent une quantification de la résistivité Hall comme $\rho_{yx} = \frac{h}{nq_e^2}$ (on identifie bien les plateaux pour $n = 3$, $n = 4$ et $n = 5$) corrélativement à une annulation de la résistivité longitudinale $\rho_{xx} = 0$ (i.e. $\sigma_{xy} = n \frac{q_e^2}{h}$ et $\sigma_{xx} = 0$). Ce phénomène est appelé **effet Hall quantique** (entier). Remarquons que dans le problème, nous n'avons pas démontré la quantification de la conductivité Hall, puisque nous avons obtenu le résultat classique : $\sigma_{xy} = N \sigma_{xy}^{(n,k)} = n_e q_e / B$ où $n_e = N/S$ est la densité d'électrons. La quantification s'explique par la présence de désordre : celui-ci localise une partie des états quantiques qui ne participent plus à la conduction. L'effet remarquable et que, quelle que soit la fraction des états participant au transport, la contribution de tous les états d'un niveau de Landau reste toujours donnée par la valeur universelle q_e^2/h .

Pour en savoir plus

On pourra consulter l'ouvrage introductif de S. Datta [11] ou l'article de la conférence Nobel : Klaus von Klitzing, *The quantized Hall effect*, Rev. Mod. Phys. 58, 519 (1986). Un ouvrage plus avancé R. Prange & S. Girvin, *The quantum Hall effect*, Springer-Verlag (1990).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] É. Akkermans et G. Montambaux, *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, EDP Sciences, CNRS éditions (2004).
- [2] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College (1976).
- [3] C. Aslangul, *Mécanique quantique. Tome 1 : Fondements et premières applications*, de Boeck, Bruxelles (2007).
- [4] C. Aslangul, *Mécanique quantique. Tome 2 : Développements et applications à basse énergie*, de Boeck, Bruxelles (2008).
- [5] J.-L. Basdevant et J. Dalibard, *Mécanique quantique*, Les éditions de l'École polytechnique, Palaiseau (2004).
- [6] P. Benoist-Gueutal et M. Courbage, *Mathématiques pour la physique*, tomes 1, 2 et 3, Eyrolles, Paris (1992).
- [7] N. Bohr, *Physique atomique et connaissance humaine*, Gallimard (1991).
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique*, tomes 1 et 2, Hermann, Paris (1973).
- [9] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, *Photons et atomes : Introduction à l'électrodynamique quantique*, Interéditions/Éditions du CNRS (1987).
- [10] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Interéditions/Éditions du CNRS (1988).
- [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] P. A. M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*, Oxford University Press (1958).
- [15] B. Diu, C. Guthman, D. Lederer et B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann, Paris (1989).
- [16] A. Einstein, *Œuvres choisies. 1. Quanta*, textes choisis et présentés par F. Balibar, O. Darrigol et B. Jech, Seuil (1989).
- [17] R. P. Feynman, *Le Cours de physique de Feynman : Mécanique quantique*, InterÉditions, Paris (1979), réédité par Dunod (2014).
- [18] R. P. Feynman et A. R. Hibbs, *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw-Hill (1965).
- [19] M. Gardner, *L'univers ambidextre*, Points Sciences, Seuil (1985).
- [20] S. Haroche et J.-M. Raimond, *Exploring the quantum*, Oxford University Press (2006).
- [21] K. Huang, *Statistical mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1963).
- [22] A. Ishimaru, *Wave propagation and scattering in random media*, Academic Press, New York (1978).
- [23] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., third edition (1999).
- [24] M. Jammer, *The conceptual development of quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York (1966).
- [25] G. Junker, *Supersymmetric methods in quantum and statistical physics*, Springer (1996).

Mécanique quantique

- [26] C. Kittel, *Physique de l'état solide : Cours et problèmes*, Dunod, Paris (2007).
- [27] H. Krivine, *Exercices de mathématiques pour physiciens*, Cassini, Paris (2003).
- [28] F. Laloë, « Do we really understand quantum mechanics ? Strange correlations, paradoxes, and theorems », *Am. J. Phys.* **69**(6), 655–701 (2001).
- [29] L. D. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, tome 1, Mir (1966).
- [30] L. D. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, tome 3, Mir (1966).
- [31] L. D. Landau et E. Lifchitz, *Électrodynamique quantique*, tome 4, Mir (1966).
- [32] L. D. Landau et E. Lifchitz, *Physique statistique*, tome 5, Mir (1966).
- [33] M. Le Bellac, *Physique quantique*, EDP Sciences – CNRS Éditions (2003).
- [34] M. Le Bellac, *Introduction à l'information quantique*, Belin, Paris (2005).
- [35] J.-M. Lévy-Leblond et F. Balibar, *Quantique – Rudiments*, CNRS-InterÉditions, Paris (2007).
- [36] P. A. Mello et N. Kumar, *Quantum transport in mesoscopic systems*, Oxford University Press (2004).
- [37] A. Messiah, *Mécanique quantique*, tomes 1 et 2, Dunod, Paris (2003).
- [38] A. Mouchet, *Apprendre les ondes, cours et exercices corrigés pour la préparation au CAPES de physique et chimie*, Dunod, Paris (2000).
- [39] A. Mouchet, *L'étrange subtilité quantique, quintessence de poussières*, Dunod, Paris (2010).
- [40] A. Mouchet, *L'élégante efficacité des symétries*, UniverSciences, Dunod (2013).
- [41] R. Omnès, *Comprendre la mécanique quantique*, EDP Sciences (2000).
- [42] R. K. Pathria and P. D. Beale, *Statistical mechanics*, Academic Press, Elsevier (2011), 3rd edition.
- [43] L. Ryder, *Quantum Field Theory*, Cambridge University Press (1985).
- [44] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1955).
- [45] L. Schwartz, *Méthodes mathématiques pour les sciences physiques*, Hermann, Paris (1965).
- [46] W.-K. Tung, *Group theory in physics*, World Scientific (1985).
- [47] L. Valentin, *Le monde subatomique*, Hermann, Paris (1986).
- [48] L. Valentin, *Noyaux et particules*, Hermann, Paris (1989).
- [49] J. M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press (1972).

INDEX

A

Action d'une trajectoire 32
Addition des moments cinétiques 169
Aharonov-Bohm (effet) ii, 29, 30, 299
Aharonov-Casher (théorème) 296
Amplitude de diffusion 193, 198
Annihilation (opérateur d') 123
Anti-particule 27, 326
Antiferromagnétisme 265, 354
Antilinéaire 109
Antiunitaire 109
Anyon 227
Appareil de mesure du spin 163
Approximation
 dipolaire électrique 284
 semiclassique 255
Atome 5, 243
 de Bohr 24
 d'hydrogène 235, 269, 287, 289, 290
 équation de quantification 241
 structure fine 24, 270, 273
 structure hyperfine 24, 275
 de Rutherford 6, 290, 356
 taille 246
Atome-lumière (interaction) 283
Avogadro (nombre d') 5

B

Baker-Campbell-Hausdorff (formule de) 112
Barrière
 coulombienne 347
 de potentiel 46
Base
 continue 64
 discrète 64
Bell (inégalités de) 30, 85
Bessel (fonctions de) 309
BKW (méthode) 255
Blocage de Pauli 224
Bloch (théorème de) 26, 113, 117, 328
Boîte (particule libre dans une) 319
Bohr
 (atome de) 24
 (rayon de) 237
Bohr-Sommerfeld (règle de quantification de) 24, 258
Boîte (particule libre dans une) 20, 80

Bose-Einstein
 (condensation de) 25, 31
 (statistique de) 25, 223
Boson 216, 224
Bra 68
Bragg (diffraction de) 26, 178
Breit-Wigner 183
Brillouin (zone de) 114

C

Canonique (relation de commutation) 73
Champ magnétique (dynamique sous) 159, 293
Classification de Mendeleïev 243
Clebsch-Gordan (coefficients de) 170, 335
Coefficients 3J 335
Cohérents (états) 130, 332
Cohérence 13
Collisions (théorie des) 177
Commutateur 70
Composition des moments cinétiques 169
Condensation de Bose-Einstein 25, 31, 223
Conditions aux limites généralisées 61, 316
Conductivité Hall 303, 362
Confinement 20, 22, 42, 51, 123, 255
Conjugaison
 de charge 110
 hermitique 70
Conservation (loi de) 106
Constante
 de Planck 10
 d'Euler-Mascheroni 306
 de structure fine 236
 de von Klitzing 207 340
 fondamentales 311
 universelle de gravitation 2
Continuum 22, 45
Convergence dominée (théorème de) 57
Convolution (produit de) 55
Cooper (paires de) 31, 100, 101, 218, 325
Copenhague (interprétation de) 15, 26, 84
Corps noir (rayonnement du) 9, 23
Correction de masse 270
Corrélations 220, 222
Correspondance (principe de) 24, 37, 66, 75, 129
Coulombien (potentiel) 238
Couplage spin-orbite 270, 273
Courant
 de probabilité (densité de) 39
 permanent 302, 361

Mécanique quantique

Covariante (dérivée) 316
CPT (théorème) 110
Création (opérateur de) 123
Cristal
 (masse effective) 115
 (relation de dispersion d'un) 115
 unidimensionnel 114, 117, 328

D

δ (potentiel) 117, 181, 204, 205, 210, 338, 342
Darwin (terme de) 271
Davisson & Germer 17
 (expérience de) 26
de Broglie (relation de) 17
Dégénérescences
 accidentelles 320, 330
 dans l'atome H 241
 résultants d'une symétrie 320, 330
Densité
 de courant de probabilité 39
 de probabilité 13, 39
 d'états 203, 337
 semiclassique 259
Déphasage 180, 187, 195, 198, 199, 205, 209, 339
Dérivée covariante 316
Déterminant de Slater 220
Deux niveaux (système à) 91, 101
Diffraction de Bragg 26, 178
Diffusion
 (état stationnaire de) 22, 227
 (matrice de) 97, 166, 185
 classique 323
Dipolaire électrique (approximation) 284
Dirac
 (équation de) 26
 (formalisme de) 63
Dirichlet (condition de) 316
Distributions 56
 de Dirac δ 56
Dualité onde-corpuscule 16, 18, 62, 81
Durée de vie d'un niveau d'énergie 288
Dyson (équation de) 190

E

Écart-type 50
Échange
 (mécanisme d') 263
 (opérateur d') 216
ECOC 86

Effet
 Aharonov-Bohm II, 29, 30, 299
 Hall quantique 30, 227, 303, 361, 362
 Josephson 325
 photoélectrique 8
 tunnel 46
 Zeeman 150, 152
Ehrenfest (théorème d') 94
Électromagnétisme 3
Électron (découverte de l') 5
Émission
 spontanée 24, 286
 stimulée 24, 285
Énergie de Fermi 224, 340
EPR (paradoxe) 27, 30, 85, 87
Équation
 de Dirac 26
 d'Euler-Lagrange 33
 de Dyson 190
 d'onde 37
 de Maxwell 3
 de quantification 21, 42, 44, 117, 181, 182, 241
 de Schrödinger 15, 38, 89, 113
 stationnaire 39
 du mouvement de Heisenberg 95
Espace de Hilbert 13, 67
État
 cohérents 130, 332
 de bord 302, 360
 de bord (effet Hall quantique) 302
 fondamental 22, 51, 123, 255
 intriqué 76, 85, 225
 singulet 174
 stationnaire 21, 39, 90
 stationnaire de diffusion 22, 180, 185, 187, 189, 190, 192, 198, 205, 227, 319
 triplet 173
Étoile à neutrons 225
Euler-Lagrange (équation d') 33
Évolution temporelle
 (opérateur d') 90, 96, 111, 201
 (postulat d') 89
Expérience de Stern et Gerlach 160

F

Facteur
 atomique 262, 350
 de Landé 152, 292
 de l'électron 158, 311
 d'occupation 221
 du neutron 158, 311

du proton 158, 311
 gyromagnétique 158
 Fermeture (relation de) 64, 65, 69
 Fermi
 (énergie de) 224, 340
 (règle d'or) 282, 283, 287
 Fermi-Dirac (statistique de) 26, 224
 Fermion 216, 224
 Feynman-Hellmann (théorème de) 100, 304, 324
 Fluctuations
 de la position 50
 de l'impulsion 50
 Fonction
 Beta d'Euler 305
 de Bessel 309
 de Green 201
 éq. de Schrödinger 1D 204
 pour l'impureté δ 204
 du problème libre 1D 204
 d'onde 13, 38, 48, 63
 Γ 305
 Fonctionnelle 32
 Fondamental (état) 22, 51, 123, 255
 Formalisme de Dirac 63
 Formule
 de Baker-Campbell-Hausdorff 112
 de Landauer 207, 340
 de Poisson 114
 de Rodrigues 306
 Fourier
 (série de) 53
 (transformation de) 54

G

Galilée (groupe de) 4, 38, 75, 112, 118, 157, 329
 Gauss (unité) 292
 Gaz rare (ou noble) 244, 247
 Générateur infinitésimal 110
 du groupe des rotations 133, 134
 Gravitation 2
 Green (fonction de) 201
 Groupe
 continu de transformations 110
 C_{4v} 103
 (définition) 104
 de Galilée 4, 38, 75, 112, 118, 157, 329
 de symétrie 103
 des rotations 112, 133, 136
 représentations irréductibles 143
 des translations
 spatiales 110, 136
 temporelles 111

SO(3) 137, 156

Sp(2) 322

SU(2) 156

U(2) 321

Gyromagnétique (facteur) 158

H

Hadron 217, 233
 Hall (effet) 30, 303, 362
 Hamiltonien de Pauli 156
 Harmoniques sphériques 146, 147
 Heaviside (fonction de) 58
 Heisenberg
 (équations du mouvement de) 95
 (inégalité de) 50, 52, 75, 80, 259, 280
 (point de vue de) 96
 Hélium 7, 25, 218, 243, 247, 263, 351
 ortho-hélium 352
 para-hélium 352
 Hermite (polynômes d') 127, 307, 308
 Hermitique (conjugaison) 70
 Hilbert (espace de) 13, 67
 Hund (règle de) 352
 Hydrogène
 (atome d') 235, 269, 287, 289, 290
 molécule H₂ 267, 292, 358
 Hydrogénoïdes (ions) 248

I

Impair (opérateur) 107
 Impulsion
 (fluctuations de l') 50
 (opérateur d') 66, 72
 (valeur moyenne de l') 50
 Indice de Maslov 259
 Indiscernabilité (principe d') 216
 Indiscernables (particules) 215
 Inégalité
 de Heisenberg 50, 75
 généralisée 80
 temporelle 52, 75, 184, 259, 280
 de Bell 30
 Interaction
 atome-lumière 283
 dipolaire magnétique 275
 faible 27, 29
 forte 233
 Interféromètre de Mach-Zender 165
 Interprétation
 de Copenhague 15, 26, 84,
 probabiliste 14, 26
 Intrication 76, 84, 85, 225

Mécanique quantique

Intriqué (état) 76, 85, 225
Invariante (observable) 106
Ions hydrogénoïdes 248
Isolant de Mott 265
Isotopes 6, 246

J

Jonction Josephson 100, 101, 325
JWKB (méthode) 255

K

Kepler (loi de) 313
Ket 68
Krein-Friedel
 (règle de somme de) 209
 (relation de) 187, 198, 302

L

Laguerre (polynômes d') 307, 308
Lamb (déplacement de) 28, 269, 274
Lame séparatrice 97
Landé (facteur de) 152, 262, 292
Landau
 (niveaux de) 294, 295
 (problème de) 294
Landauer (résistance de) 206, 340
Largeur intrinsèque d'un niveau d'énergie 288
Larmor (précession de) 159
Laser 29
Legendre (polynômes d') 307
Lepton 217
Levi-Civita (tenseur de) 134
Levinson (théorème de) 182
Liaison chimique 247
Lie (algèbre de) 137
Loi
 de conservation 106
 de Planck 9, 23, 25
 de Rayleigh-Jeans 9
 de Wien 9

M

Mach-Zender (interféromètre de) 165
Maslov (indice de) 259
Masse effective (dans un cristal) 115
Matrice
 de diffusion (matrice S) 97, 166, 185
 de transfert 98
 de Pauli 155

orthogonale 137
 T 190, 338

Maxwell (équations de) 3
Mécanique newtonnienne 2

Mécanisme
 d'échange 263
 de super-échange 266

Mendeleïev (classification de) 243
Mermin-Wagner (théorème de) 332

Mesure
 (postulats de) 82
 du spin 163

Méthode
 de variation de la constante 278
 variationnelle 254
 WKB (ou JWKB ou BKW) 255

Métrologie 29, 30, 294, 325

Microscope
 à effet tunnel 31, 47
 électronique 27

Moindre action (principe de) 12, 32
Molécule d'hydrogène H_2 267, 292, 358

Moment cinétique 133, 134, 139, 164
 (addition des) 169
 de spin 150
 orbital 145, 157

Moment magnétique 25, 27, 150, 151, 159, 163, 291
 anormal de l'électron 28, 157 159

Mott (isolant de) 265

N

Naine blanche 225
Neumann (condition de) 316
Newtonnienne (mécanique) 2
Niveaux de Landau 294, 295
Nœther (théorème de) 34, 112
Normalisation 14
Noyau (taille du) 233
noyau (taille du) 233

O

Observable 14, 66, 68
 (valeur moyenne d'une) 85
Onde
 (équation d') 37
 plane 17, 65
Onde-corpuscule (dualité) 16, 18, 62, 81
Opérateur
 d'annihilation 123
 de création 123
 d'échange 216

d'évolution temporelle 90, 96, 111, 201
 d'impulsion 66, 72
 de permutation 216
 de position 66, 72
 de rotation 135, 137, 138, 143, 148, 156
 impair 107
 linéaire 66
 pair 107
 scalaires 149
 tensoriels 176
 vectoriels 149
 Orthogonale (matrice) 137
 Orthonormalisées (bases) 64
 Oscillateur harmonique 121
 (spectre des énergies) 125
 Oscillations de Rabi 31, 290, 292, 357

P

Pair (opérateur) 107
 Paires de Cooper 31, 100, 101, 218, 325
 Paquet d'ondes 162, 209, 341
 gaussien 99
 réduction 15, 16, 82, 83, 85
 Paradoxe EPR 27, 30, 85, 87
 Parité 28, 107, 116
 (violation de la) 109
 Parseval-Plancherel (relation de) 50
 Particule libre 91, 100
 dans une boîte, 20 80
 Particules
 élémentaires 217
 identiques 215
 indiscernables 215
 Pauli
 (principe de) 25
 (blocage de) 224
 (hamiltonien de) 156
 (matrices de) 155
 (principe de) 221, 224
 Permutabilité 14, 217
 Permutation (opérateur de) 216
 Perturbations
 dépendant du temps 277
 (méthodes des) 249
 Phase stationnaire (méthode de la) 194
 Photoélectrique (effet) 8
 Photon 25
 (polarisation) 88
 Physique statistique 3
 Planck
 (constante de) 10
 (loi de) 9, 23, 25
 Planck-Einstein (relation de) 17

Polarisation du photon 88
 Polynômes
 d'Hermite 127, 307, 308
 de Laguerre 307, 308
 de Legendre 307
 Position
 (fluctuations de la) 50
 (opérateur de) 66, 72
 (valeur moyenne de la) 50
 Postulats 13, 14, 63
 d'évolution temporelle 15, 89
 de mesure 15, 82
 de symétrisation 14, 216
 Potentiel
 coulombien 238
 constants par morceaux 41
 Poynting (vecteur de) 290
 Précession de Larmor 159
 Principe
 de correspondance 24, 37, 66, 75, 129
 de moindre action 12, 32
 de Pauli 25, 221, 224
 d'indiscernabilité 216
 de superposition 17, 18–20, 37, 76, 84, 216
 Probabilité
 (densité de) 13, 39
 de réflexion 46
 de transmission 46
 tunnel 47, 260
 Problème
 de Landau 294
 séparable 320, 330
 Produit
 de convolution 55
 scalaire 14, 64, 67
 tensoriel 75
 Projecteur 69
 Projection (théorème de) 150, 261
 Puits de potentiel 107, 116

Q

Quadrupolaire électrique 356
 Quantification 20, 22, 44, 286
 du champ électromagnétique, 26, 332
 (équation de) 21, 42, 44, 117, 181, 182, 241
 Quantum
 d'action 10
 de conductance 207, 294
 de flux magnétique 301
 Qubit 31

R

Rabi (oscillations de) 31, 290, 292, 357

Mécanique quantique

Raccordement de la fonction d'onde
(conditions de) 42

Radioactivité 7
 α 7 26
 β 7 27
 γ 7

Rayleigh-Jeans (loi de) 9

Rayon de Bohr 237

Rayonnement du corps noir 9, 23

Réduction du paquet d'ondes 15, 16, 82, 83, 85

Réflexion 107
(probabilité de) 46

Règle
de Hund 352
de quantification de Bohr-Sommerfeld 24, 258
de sélection 143, 150, 176, 262, 273, 280, 350, 356
dipolaire électrique, 285
de somme de Krein-Friedel 187, 198, 209, 302
d'or de Fermi 282, 283, 287
du triangle 171

Relation
de commutation canonique 73
de Broglie 17
de fermeture 64, 65, 69
de Krein-Friedel 187, 198
de Parseval-Plancherel 50
de Planck-Einstein 17

Renormalisation 211, 342

Renversement du temps 109

Représentation
d'un groupe 136
spectrale d'un opérateur 71

Résistance de Landauer 206, 340

Résonance
magnétique 27
magnétique nucléaire 28

Résonance 48, 183, 183, 209, 258, 341
magnétique 290

Ritz (théorème de) 254

Rodrigues (formule de) 306

Rotation
des spineurs 156
(groupe des) 112, 133, 136
(opérateur de) 135, 137, 138, 143, 148, 156

Rutherford
(atome de) 6, 290, 356
(section efficace de), 232

Rydberg 237

S

Séparable (problème) 320, 330

Scalaire (produit) 14, 64, 67

Schrödinger
(équation de) 15, 38, 89, 113
(point de vue de) 95
section efficace 193, 199, 227, 232

Sélection (règles de) 143, 150, 176, 262, 273, 280, 285, 350

Semiclassique (approximation) 255

Séparable (problème) 77

Singulet (état) 174

Slater (déterminant de) 220

Spectrale (représentation) 71

Spectre
d'un opérateur 71
de l'énergie 22, 40
continuum 22, 45
Zeeman 152, 153, 261

Spectroscopie de masse 6

Spectroscopiques (notations) 242

Spin 25, 150, 156
1/2 154
de l'électron 25, 154, 156

Spin-orbite (couplage) 270, 273

SQUID 29, 325

Stationnaire (état) 21, 39, 90

Statistique
de Bose-Einstein, 25, 223
de Fermi-Dirac, 26, 224

Stern et Gerlach (expérience de) 160

STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) 31, 47

Structure fine
de l'atome H 24, 270, 273
(constante de) 236

Structure hyperfine de l'atome
d'hydrogène 275

Super-échange 266

Supercourant 324

Superposition (principe de) 17, 18–20, 37, 76, 84, 216

Supersymétrie 157, 296

Supraconducteur 100, 101, 325
à haute T_c 31, 227, 265

Symétrisation de l'état stationnaire
de diffusion à deux particules 227

Symétrie 103
(groupe de) 103
et dégénérescences 107

Symétrique (état) 106

Symétrisation (postulat de) 14, 216

Système à deux niveaux 91, 101

T

T (matrice) 190, 338
 Taille du noyau 233
 Temps de Wigner 208, 341
 Tenseur 176
 de Levi-Civita 134
 Tensoriel (produit) 75
 Terme de Weyl de la DoS 259
 Théorème
 Aharonov-Casher 296
 de Bloch 26, 113, 117, 328
 de convergence dominée 57
 d'Ehrenfest 94
 de Feynman-Hellmann 100, 304, 324
 de Levinson 182
 de Mermin-Wagner 332
 de Noether 34, 112
 de projection 150, 261
 de Ritz 254
 optique 193
 spin-statistique 28, 217
 du viriel 240, 332
 de Wigner 105
 de Wigner-Eckart 150, 176
 Théorie des collisions 177
 Thermodynamique 3, 4
 Transformation 103
 de Fourier de la fonction d'onde 48
 de Fourier 54
 de Galilée 4, 38, 75, 112, 118, 329
 des opérateurs (observables) 106
 Translations
 spatiales (groupe des) 110, 136
 temporelles (groupe des) 111
 Transmission (probabilité de) 46
 Transparence 48

Triangle (règle du) 171
 Triplet (état) 173
 Tunnel (effet) 46
 Tunnel (probabilité) 47
 approximation WKB, 260

V

Valeur moyenne
 d'une observable 85
 de l'impulsion 50
 de la position 50
 principale (distribution) 59
 van Hove (singularité de) 328
 Variance 50
 Variationnelle (méthode) 254
 Vecteur de Poynting 290
 Violation
 de la parité 28, 109
 du renversement du temps 28, 110

W

Weyl (terme de) 259
 Wien (loi de) 9
 Wigner
 (temp de) 208, 341
 (théorème de) 105
 Wigner-Eckart (théorème de) 150, 176
 WKB (méthode) 255

Y, Z

Young (expérience des franges d') 18, 81
 Zeeman
 (effet) 150, 152
 (spectre) 152, 153, 261

72154 - (I) - (1) - OSB 80° - EPR - API
Imprimerie CHIRAT - 42540 Saint-Just-la-Pendue
Dépôt légal : janvier 2015
Dépôt légal de la 1^{re} édition : août 2011

Imprimé en France