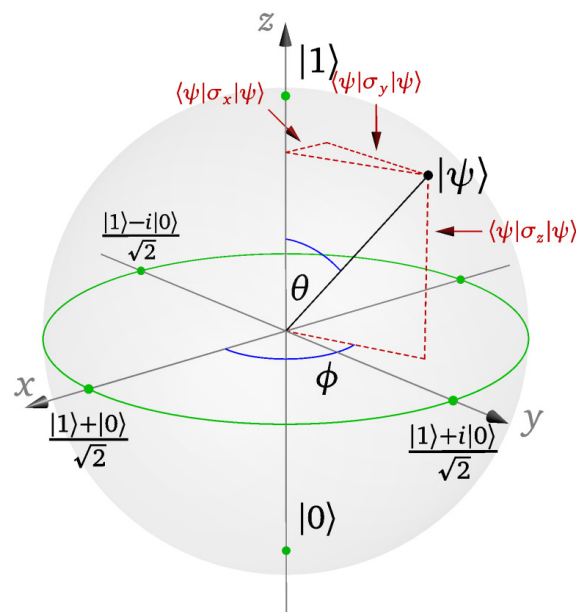


# MÉCANIQUE QUANTIQUE II

par

David Sénéchal

Ph.D., Professeur Titulaire



UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

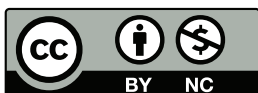
Faculté des sciences

Département de physique

(mars 2020)

Ce **manuel électronique** fut utilisé dans le cadre du cours PHQ430 (Mécanique quantique II) à l'Université de Sherbrooke, en 2014. Il fait partie d'une collection de manuels électroniques diffusés par des professeurs du département de physique de l'Université de Sherbrooke. Il a été révisé pour une diffusion sous licence libre en collaboration avec la fabriqueREL en mars 2020. Il est diffusé sous licence *Creative Commons* dans sa version BY-NC, sauf indications contraires.

**L'auteur**, David Sénéchal, est professeur titulaire à l'Université de Sherbrooke. Son domaine de recherche est la modélisation numérique des matériaux quantiques. C'est dans un esprit de partage et de collaboration qu'il a décidé de partager cette ressource éducative libre. La liste de ses publications est disponible sur [Google Scholar](#).



Sauf indications contraires, le contenu de ce manuel électronique est disponible en vertu des termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'utilisation commerciale 4.0 International](#).

**Vous êtes encouragé à :**

**Partager** – copier, distribuer et communiquer le matériel par tous moyens et sous tous formats.

**Adapter** – remixer, transformer et créer à partir du matériel.

**Selon les conditions suivantes :**

**Paternité** – Vous devez citer le nom de l'auteur original.

**Pas d'utilisation commerciale** – Vous n'avez pas le droit d'utiliser le matériel à des fins commerciales.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Table des matières</b>	<b>3</b>
<b>1 Rappels et principes de base</b>	<b>9</b>
A Postulats de la mécanique quantique . . . . .	9
1 État d'un système. . . . .	10
2 Grandeurs physiques . . . . .	10
3 Évolution temporelle . . . . .	12
4 Quantification canonique . . . . .	14
B Observables compatibles, ECOC . . . . .	16
1 Ensemble complet d'observables qui commutent . . . . .	17
2 Compatibilité des mesures . . . . .	17
C Observables incompatibles et relations d'incertitude . . . . .	19
1 Incompatibilité des mesures . . . . .	19
2 Relations d'incertitude. . . . .	19
D Mouvement d'une particule . . . . .	21
1 Position . . . . .	21
2 Moment conjugué . . . . .	22
3 Particule dans un potentiel . . . . .	25
E Systèmes composés : produit tensoriel . . . . .	26
1 Produit tensoriel d'espaces vectoriels . . . . .	26
2 Produit tensoriel d'opérateurs . . . . .	27
F Principe variationnel de Rayleigh-Ritz . . . . .	28
<b>2 L'oscillateur harmonique</b>	<b>37</b>
A États propres de l'oscillateur harmonique. . . . .	37
1 Opérateurs d'échelle . . . . .	37
2 États propres . . . . .	39
3 Opérateurs position et impulsion. . . . .	40
4 Fonctions d'onde. . . . .	40
B Mouvement dans un champ magnétique : niveaux de Landau . . . . .	42
C Le champ électromagnétique . . . . .	43
1 Modes électromagnétiques dans une cavité simplifiée. . . . .	44
2 Photons . . . . .	47
D États cohérents . . . . .	48
1 Superposition d'états stationnaires . . . . .	48
2 États cohérents . . . . .	49

<b>3</b>	<b>Théorie du moment cinétique</b>	<b>59</b>
A	Relations de commutation . . . . .	59
B	Quantification du moment cinétique . . . . .	60
1	États propres du moment cinétique . . . . .	60
2	Matrices du moment cinétique . . . . .	63
C	Harmoniques sphériques . . . . .	64
1	Moment cinétique orbital en coordonnées sphériques . . . . .	64
2	Harmoniques sphériques . . . . .	66
D	Moment cinétique et rotations . . . . .	72
1	Rotations en tant que transformations . . . . .	72
2	Rotations infinitésimales . . . . .	72
3	Rotations finies . . . . .	74
4	Rotations d'une observable . . . . .	74
5	Invariance par rotation . . . . .	75
E	Niveaux de rotation des molécules . . . . .	76
1	Le rotor quantique . . . . .	76
2	Le rigide quantique . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Systèmes à deux niveaux</b>	<b>85</b>
A	Spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	85
1	Moment cinétique intrinsèque . . . . .	85
2	Spineurs . . . . .	86
3	Expérience de Stern et Gerlach . . . . .	87
B	Description générale . . . . .	88
1	Sphère de Bloch . . . . .	88
2	Correspondance avec le spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	89
3	Rotation d'un spineur . . . . .	91
4	Observables . . . . .	92
C	Résonance magnétique . . . . .	93
1	Précession de Larmor . . . . .	93
2	Champ transverse et oscillations de Rabi . . . . .	93
3	Résonance magnétique . . . . .	95
D	Autres systèmes à deux niveaux . . . . .	99
1	Restriction aux deux niveaux les plus bas . . . . .	99
E	Interaction lumière-matière : modèle de Jaynes-Cummings . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Potentiel central et atome d'hydrogène</b>	<b>109</b>
A	Problème à deux corps . . . . .	109
B	Mouvement d'une particule dans un potentiel central . . . . .	110
1	Potentiel effectif . . . . .	111
C	Problème de Kepler : atome d'hydrogène . . . . .	112
1	Solution de l'équation radiale . . . . .	112
2	Quantification de l'énergie . . . . .	115
3	Description des états propres . . . . .	116
4	Raies spectrales de l'hydrogène . . . . .	118
5	Échelles caractéristiques et atomes hydrogénoïdes . . . . .	120
D	L'oscillateur harmonique tridimensionnel . . . . .	121

<b>6</b>	<b>Théorie des perturbations</b>	<b>127</b>
A	Perturbations stationnaires . . . . .	127
1	Approximation du premier ordre . . . . .	128
2	Approximation du deuxième ordre . . . . .	129
3	Cas d'un niveau dégénéré au premier ordre . . . . .	130
B	Applications . . . . .	131
1	Effet Stark dans l'atome d'hydrogène . . . . .	131
2	Force de van der Waals . . . . .	133
C	Perturbations dépendant du temps et spectres continus . . . . .	136
1	Série de Dyson . . . . .	137
2	Approximation du premier ordre . . . . .	137
3	Règle d'or de Fermi . . . . .	140
4	Processus de désintégration . . . . .	141
5	Absorption et émission stimulée de rayonnement par un atome . . . . .	143
<b>7</b>	<b>Particules identiques</b>	<b>149</b>
A	Particules indiscernables en mécanique quantique . . . . .	149
1	Rappels sur les permutations . . . . .	150
2	Opérateur de permutation . . . . .	152
3	Fermions et bosons . . . . .	153
B	Fonctions d'ondes à plusieurs fermions . . . . .	155
1	Déterminants de Slater . . . . .	155
2	Fermions sans interactions . . . . .	156
3	Spin . . . . .	157
4	Principe d'exclusion de Pauli . . . . .	159
C	Atomes à plusieurs électrons . . . . .	159
1	Potentiel effectif . . . . .	159
2	Couches électroniques . . . . .	161
3	Addition des moments cinétiques, termes spectroscopiques et règles de Hund . . . . .	163
<b>8</b>	<b>Mesure et environnement</b>	<b>173</b>
A	Matrice densité . . . . .	173
1	Motivation : système comportant deux spins . . . . .	173
2	Définition générale . . . . .	174
3	Évolution temporelle . . . . .	176
4	Trace sur un sous-système . . . . .	177
5	Théorème de Gleason . . . . .	178
6	Décomposition de Schmidt . . . . .	178
7	Enchevêtrement . . . . .	179
B	Le processus de mesure . . . . .	180
1	Évolution temporelle de la matrice densité : systèmes découplés . . . . .	180
2	Évolution non unitaire . . . . .	181
3	Décohérence et réduction du paquet d'ondes . . . . .	182
C	Paradoxes de la réalité quantique . . . . .	184
1	Paradoxe d'Einstein-Podolsky-Rosen . . . . .	184
2	Le paradoxe de Greenberger-Horne-Zeilinger . . . . .	185
3	Inégalité de Clauser-Horne-Shimony-Holt . . . . .	187

4 Confirmations expérimentales. . . . . 190

# TABLE DES PROBLÈMES

1.1	Commutateurs et anticommutateurs . . . . .	29
1.2	Égalité de deux opérateurs . . . . .	29
1.3	Matrice non hermitienne . . . . .	29
1.4	Mesure de l'énergie . . . . .	30
1.5	Théorème de Hellmann-Feynman . . . . .	31
1.6	Sauts de particules . . . . .	31
1.7	Projecteurs . . . . .	31
1.8	Bras et kets . . . . .	32
1.9	Principe d'incertitude . . . . .	32
1.10	Particule libre . . . . .	33
1.11	Théorème du viriel . . . . .	33
1.12	Relation de Hausdorff . . . . .	34
1.13	Relation de Campbell-Baker-Hausdorff . . . . .	34
1.14	Produits tensoriels d'opérateurs . . . . .	35
1.15	Produit tensoriel de matrices . . . . .	35
1.16	Clonage quantique . . . . .	35
1.17	Méthode de Rayleigh-Ritz appliquée au problème de Kepler . . . . .	35
1.18	Méthode de Rayleigh-Ritz . . . . .	36
2.1	Incertaince de $x$ et $p$ dans les états stationnaires de l'oscillateur harmonique . . . . .	55
2.2	Deux oscillateurs harmoniques couplés . . . . .	55
2.3	Oscillateur dans un champ électrique . . . . .	56
2.4	Oscillateur harmonique renormalisé . . . . .	56
2.5	Relation de fermeture pour les états cohérents . . . . .	57
2.6	États cohérents : éléments de matrice de la position . . . . .	57
2.7	Valeur moyenne de l'exponentielle . . . . .	57
2.8	Oscillateur forcé . . . . .	57
2.9	États comprimés . . . . .	58
3.1	Somme de moments cinétiques . . . . .	81
3.2	Incertaince sur $J_x$ . . . . .	81
3.3	Harmoniques sphériques . . . . .	81
3.4	Harmoniques sphériques . . . . .	81
3.5	Interaction d'échange . . . . .	82
3.6	Invariance du produit scalaire . . . . .	82
3.7	Rotation des états propres du moment cinétique . . . . .	82
3.8	Petite rotation . . . . .	83
3.9	Matrice de rotation . . . . .	83
3.10	Moment cinétique et axes liés à un objet . . . . .	83
3.11	Molécule diatomique polaire . . . . .	83
4.1	Interaction d'échange . . . . .	104
4.2	Expérience de Stern et Gerlach . . . . .	105
4.3	Oscillateur fermionique . . . . .	105

## Table des matières

4.4	Précession de Larmor	106
4.5	Valeurs propres d'une matrice hermitienne $2 \times 2$	106
4.6	Renversement d'un spin	106
4.7	Système à deux niveaux	106
4.8	Écho de spin	107
4.9	Modèle de Jaynes-Cummings	108
5.1	Perturbation en $1/r^2$	123
5.2	Distance la plus probable entre proton et électron	123
5.3	Mouvement dans une combinaison d'états stationnaires	123
5.4	Atome muonique	124
5.5	Mouvement sur un cylindre	124
5.6	Coquilles concentriques	124
5.7	Puits sphérique	125
6.1	Oscillateur anharmonique	145
6.2	Force entre un atome et une paroi conductrice	145
6.3	Oscillateur harmonique couplé à un système à deux niveaux	145
6.4	Modèle de Jaynes-Cummings	146
6.5	Émission stimulée	146
6.6	Impulsion sur un oscillateur	147
7.1	Exercices sur les permutations	169
7.2	Relation de fermeture à deux fermions	169
7.3	État à trois fermions	169
7.4	Coprobabilité	169
7.5	Répulsion coulombienne entre deux particules	170
7.6	Terme d'échange	170
7.7	Terme spectroscopique	171
8.1	Matrice densité	191
8.2	Enchevêtrement de spins	191
8.3	Paradoxe de Zénon quantique	191
8.4	Appareil de mesure	191



# CHAPITRE 1

## RAPPELS ET PRINCIPES DE BASE

Le cours **Mécanique quantique II** (PHQ430) est le deuxième de l'axe « mécanique quantique » au baccalauréat en physique de l'Université de Sherbrooke. Le premier cours de la série, **Mécanique quantique I** (PHQ330), couvre les éléments suivants :

1. Description des phénomènes quantiques qui ont suscité le développement de la théorie au début du XX<sup>e</sup> siècle : aspects ondulatoires de la propagation des particules, aspects corpusculaires de l'interaction du rayonnement avec la matière, manifestations de la quantification de l'énergie dans les atomes, etc.
2. Description de la première théorie quantique (Bohr-Sommerfeld).
3. Mécanique ondulatoire, basée sur le concept de fonction d'onde  $\psi$ .
4. Formalisme mathématique de la mécanique quantique : espaces de Hilbert, opérateurs, notation de Dirac.
5. Postulats formels de la mécanique quantique.
6. Problèmes unidimensionnels : puits et barrières de potentiel, oscillateur harmonique.
7. Processus de mesure et probabilités

Le deuxième cours, l'objet de ces notes, se veut une continuité du premier. Il met plus à profit le formalisme mathématique de la MQ en fonction d'opérateurs, traite de problèmes tridimensionnels, introduit des méthodes d'approximation et traite de l'identité des particules.

---

### **A** Postulats de la mécanique quantique

Il n'y a pas de manière unique d'énoncer les postulats de la mécanique quantique, ni même de les dénombrer. Les postulats qui suivent sont formulés légèrement différemment de ce qui a été énoncé en PHQ330, mais le contenu est strictement équivalent.

### 1.A.1 État d'un système

#### Postulat 1 : Principe de superposition

À chaque système physique est associé un espace projectif de Hilbert  $\mathcal{E}$ . L'état du système est défini à chaque instant  $t$  par un vecteur  $|\psi(t)\rangle$  de  $\mathcal{E}$ . Tout vecteur qui diffère de  $|\psi(t)\rangle$  par un facteur multiplicatif  $\alpha \in \mathbb{C}$  représente le même état physique et est considéré équivalent.

1. Ce principe tire son nom du fait qu'une combinaison linéaire  $|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$  de deux vecteurs représente aussi un état possible du système. Cette propriété du monde quantique est primordiale.
2. Des vecteurs  $|\psi\rangle$  et  $|\psi'\rangle$  qui sont des multiples l'un de l'autre ( $|\psi\rangle = \alpha|\psi'\rangle$ ) étant considérés équivalents, l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}$  comporte des **classes d'équivalences** (des ensembles de vecteurs équivalents) qui sont appelées **rayons**. Un état physique correspond en fait à un rayon.
3. En pratique, on a l'habitude de considérer uniquement des états normés, tels que  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ . Mais cette condition de normalisation ne suffit pas à spécifier de manière unique un état, car il reste une liberté de phase, qui fait que les deux vecteurs normés  $|\psi\rangle$  et  $e^{i\theta}|\psi\rangle$  représentent le même état.
4. Tout espace vectoriel est défini sur un corps  $K$ . En particulier, l'espace  $\mathcal{E}$  est défini sur le corps des complexes  $\mathbb{C}$ . Il existe des systèmes pour lesquels une définition sur les réels  $\mathbb{R}$  est suffisante, mais cela est l'exception.
5. Le fait que  $\mathcal{E}$  soit un espace de Hilbert a un sens précis en mathématiques, relié à la convergence du développement d'un état sur une base  $\{|n\rangle\}$  dans le cas d'un espace de dimension infinie. Cette exigence se traduit formellement par la libre utilisation de la relation de fermeture

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{I} \quad (1.1)$$

que nous allons utiliser régulièrement sans la remettre en question.

### 1.A.2 Grandeurs physiques

#### Postulat 2 : Grandeurs physiques

- a) À toute grandeur physique mesurable  $\mathcal{A}$  correspond un opérateur linéaire hermitien  $A$  agissant sur l'espace des états  $\mathcal{E}$ . Cet opérateur est appelé l'**observable** associée à la grandeur physique  $\mathcal{A}$ .
- b) Les seules valeurs possibles résultant d'une mesure de  $\mathcal{A}$  sont des valeurs propres  $a_n$  de l'opérateur  $A$  (ici  $n$  sert d'étiquette pour les différentes valeurs propres).

**Postulat 3 : Processus de mesure**

- a) Soit  $P(a_n)$  l'opérateur de projection vers le sous-espace de  $\mathcal{E}$  associé à la valeur propre  $a_n$  (ce sous-espace peut être de dimension 1 ou plus). Si le système est dans l'état  $|\psi\rangle$ , alors une mesure de  $\mathcal{A}$  effectuée dans cet état donnera la valeur  $a_n$  avec une probabilité

$$\mathcal{P}(a_n) = |P(a_n)|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|P(a_n)|\psi\rangle \quad (1.2)$$

- b) Le processus de mesure change l'état du système : immédiatement après, le système est dans l'état  $P(a_n)|\psi\rangle$  ou, après normalisation,

$$\frac{P(a_n)|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P(a_n)|\psi\rangle}} \quad (1.3)$$

**Remarques :**

- ◆ Le fait que l'opérateur  $A$  soit hermitien assure que ses valeurs propres sont réelles.
- ◆ Rappelons qu'un projecteur  $P$  est un opérateur hermitien tel que  $P^2 = P$ .
- ◆ Si  $|\phi\rangle$  est un vecteur normalisé quelconque, le projecteur sur le sous-espace engendré par ce vecteur s'exprime ainsi :  $P = |\phi\rangle\langle\phi|$ . En effet, l'application de  $P$  sur un état  $|\psi\rangle$  donne alors  $(\langle\phi|\psi\rangle)|\phi\rangle$ , ce qui représente bien la projection du vecteur  $|\psi\rangle$  dans la direction du vecteur  $|\phi\rangle$ .
- ◆ L'observable peut être représentée en fonction des projecteurs sur ses différents espaces propres de la manière suivante :

$$A = \sum_n a(n)P(a_n) \quad (1.4)$$

L'ensemble des valeurs propres de  $A$  forment son **spectre**, et la décomposition ci-dessus en fonction des projecteurs porte le nom de **représentation spectrale** de  $A$ .

- ◆ Supposons en général qu'une valeur propre  $a_n$  de  $A$  soit associée à  $d_n$  vecteurs propres linéairement indépendants, qu'on notera  $|\psi_r\rangle$  ( $r = 1, 2, \dots, d_n$ ). On peut toujours choisir ces  $d_n$  vecteurs propres comme étant orthonormés. Dans ce cas, le projecteur  $P(a_n)$  s'exprime ainsi

$$P(a_n) = \sum_{r=1}^{d_n} |\psi_r\rangle\langle\psi_r| \quad (1.5)$$

et l'observable  $A$  elle-même peut s'exprimer comme suit :

$$A = \sum_n \sum_{r=1}^{d_n} a_n |\psi_r\rangle\langle\psi_r| \quad (1.6)$$

Il n'est pas toujours pratique de tenir compte de la dégénérescence des valeurs propres de manière explicite, comme ci-dessus. On pourrait également écrire la formule générale

$$A = \sum_n a_n |a_n\rangle\langle a_n| \quad (1.7)$$

où  $|a_n\rangle$  désigne un vecteur propre normalisé associé à la valeur propre  $a_n$ . Seulement, dans cette version, on ne suppose pas nécessairement que toutes les valeurs propres sont distinctes (il y a possibilité de dégénérescence).

- ◆ L'état  $|\psi\rangle$  nous donne une distribution de probabilités pour la valeur d'une observable  $A$ . La valeur moyenne associée à cette distribution est

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_n a_n \mathcal{P}(a_n) = \sum_n a_n \langle \psi | P(a_n) | \psi \rangle = \sum_n a_n \langle \psi | a_n \rangle \langle a_n | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \left( \sum_n a_n | a_n \rangle \langle a_n | \right) | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle\end{aligned}\quad (1.8)$$

- ◆ La variance  $\Delta^2(A)$  d'une observable se calcule de manière semblable :

$$\Delta^2(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2 \quad (1.9)$$

- ◆ La mécanique quantique prédit une distribution de probabilité pour les valeurs mesurées d'une observable  $A$  dans un état  $|\psi\rangle$ . Pour confirmer ou infirmer cette prédiction, il est donc nécessaire de procéder à un très grand nombre de mesures et de comparer des statistiques de mesure avec la distribution de probabilité en question. Autrement dit, les prédictions sont statistiques, et donc leurs vérifications sont statistiques également. Ces différentes mesures doivent être accomplies sur le même état physique  $|\psi\rangle$ . Il est donc nécessaire de préparer système dans le même état avant la mesure, sinon les prédictions n'ont plus de sens.
- ◆ Comment prépare-t-on un état quantique  $|\psi\rangle$  en prévision d'une mesure? Tout simplement en effectuant une ou plusieurs mesures **préparatoires** : le postulat 3b nous indique qu'une mesure va transformer un état quelconque en un état propre de l'observable mesurée. Cependant, il faut s'assurer que cet état est unique, d'où l'importance des ECOC (voir p. 17) : il faut en principe mesurer autant d'observables qu'il est nécessaire pour spécifier de manière unique l'état après ces mesures préparatoires, et filtrer les résultats, c'est-à-dire n'effectuer la mesure principale (l'objet de la distribution de probabilités qu'on veut confirmer) que dans les cas où les mesures préparatoires ont produit l'état voulu  $|\psi\rangle$ .
- ◆ La projection de l'état  $|\psi\rangle$  sur l'espace propre associé à la valeur propre obtenue lors de la mesure de l'observable constitue une évolution subite de l'état, appelée **réduction du paquet d'ondes**. Cette évolution subite n'obéit pas, en apparence, à l'équation de Schrödinger. En fait, on peut considérer cette évolution comme obéissant à l'équation de Schrödinger, mais au sein d'un système complexe, comportant le système étudié, en plus de l'appareil de mesure et de son environnement. C'est lorsqu'on restreint notre vision au système étudié que l'évolution semble subite et non unitaire.

### 1.A.3 Évolution temporelle

#### Postulat 4 : Équation de Schrödinger

L'énergie totale d'un système est représentée par une observable  $H$  appelé **hamiltonien**. Cet opérateur génère l'évolution dans le temps du système, telle que représentée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (1.10)$$

**Remarques :**

- ◆ En prenant le conjugué hermitien de cette équation, on trouve

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | H \quad (1.11)$$

où il est implicite que l'opérateur hermitien  $H$  agit vers la gauche.

- ◆ Une observable  $A$  peut dépendre explicitement du temps. Par exemple, l'énergie peut dépendre explicitement du temps si un champ magnétique ou électrique externe variable est appliqué. Dans ce cas, la valeur moyenne  $\langle A(t) \rangle$  de cette observable évolue dans le temps en raison non seulement de cette dépendance explicite, mais aussi en raison de la dépendance temporelle du vecteur d'état  $|\psi\rangle$  dans lequel elle est calculée :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \left[ \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | \right] A | \psi \rangle + \langle \psi | A \left[ \frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle \right] + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi | HA | \psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | AH | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.12)$$

Cette dernière égalité porte le nom de **théorème d'Ehrenfest**.

- ◆ La solution formelle à l'équation (1.10), dans le cas où  $H$  est indépendant du temps, est

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \quad \text{où} \quad U(t) = e^{-itH/\hbar} \quad (1.13)$$

En effet, la dérivée de l'exponentielle fait descendre un facteur  $-iH/\hbar$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t) = \frac{1}{i\hbar} HU(t) \quad \text{et donc} \quad \frac{\partial}{\partial t} U(t)|\psi(0)\rangle = \frac{1}{i\hbar} HU(t)|\psi(0)\rangle = \frac{1}{i\hbar} H|\psi(t)\rangle \quad (1.14)$$

l'opérateur  $U$  est appelé **opérateur d'évolution** et est unitaire :  $U^{-1}(t) = U^\dagger(t)$ . L'inverse de l'opérateur d'évolution s'obtient en changeant le signe du temps :  $U^{-1}(t) = U(-t)$ . Notez que cette forme de l'opérateur d'évolution ne vaut plus si le Hamiltonien dépend du temps. Dans ce cas, le premier réflexe serait de remplacer  $Ht$  par une intégrale :  $\int_0^t dt' H(t')$ . Cependant, ce réflexe ne serait le bon que si les hamiltoniens associés à des temps différents commutent entre eux :  $[H(t), H(t')] = 0$ . Dans le cas contraire, il faut introduire la notion de produit chronologique, ce qui dépasse la portée de ce cours.

- ◆ Le fait que l'opérateur  $U(t)$  soit unitaire est important : cela signifie entre autres que le produit hermitien de deux vecteurs d'état – et donc la norme d'un vecteur – est préservée par l'évolution temporelle :

$$\langle \psi'(t) | \psi(t) \rangle = \langle U(t)\psi'(0) | U(t)\psi(0) \rangle = \langle \psi'(0) | U^\dagger(t)U(t) | \psi(0) \rangle = \langle \psi'(0) | \psi(0) \rangle \quad (1.15)$$

Par contre, les éléments de matrice d'un opérateur  $A$  ne sont pas préservés, à moins que cet opérateur commute avec  $H$  :

$$\langle \psi'(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi'(0) | U^\dagger(t)AU(t) | \psi(0) \rangle \neq \langle \psi'(0) | A | \psi(0) \rangle \quad \text{sauf si} \quad [H, A] = 0 \quad (1.16)$$

### Schémas de Schrödinger et de Heisenberg

L'équation de Schrödinger (1.10) fait reposer la dépendance temporelle sur les états. Cette approche porte le nom de **schéma de Schrödinger**. Une approche alternative, appelée **schéma de Heisenberg**, suppose que les états sont constants dans le temps, mais que les observables évoluent à leur place. Les deux schémas sont équivalents, c'est-à-dire mènent aux mêmes éléments de matrice  $\langle \psi' | A | \psi \rangle$  pour une observable  $A$ . Selon le schéma de Schrödinger, cet élément de matrice évolue de la manière suivante en fonction du temps :

$$\langle \psi' | A | \psi \rangle \rightarrow \langle \psi'(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi'(0) | U^\dagger(t) A U(t) | \psi(0) \rangle \quad (1.17)$$

Selon le schéma de Heisenberg, c'est l'observable  $A$  qui évolue en fonction du temps, de la manière suivante :

$$A(0) \rightarrow A(t) = U^\dagger(t) A(0) U(t) = e^{iHt/\hbar} A(0) e^{-iHt/\hbar} \quad (1.18)$$

On peut exprimer cette relation sous forme différentielle, en prenant la dérivée par rapport au temps :

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} H e^{iHt/\hbar} A(0) e^{-iHt/\hbar} + \frac{1}{i\hbar} e^{iHt/\hbar} A(0) e^{-iHt/\hbar} H = \frac{1}{i\hbar} [A(t), H] \quad (1.19)$$

L'avantage de la formulation différentielle est qu'elle demeure valable même si le hamiltonien dépend du temps. On peut également supposer que l'observable  $A$  dépend explicitement du temps, de sorte que la dérivée totale par rapport au temps est donnée par la formule suivante, dite **équation de Heisenberg** :

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A, H] + \frac{\partial A}{\partial t}} \quad (\text{schéma de Heisenberg}) \quad (1.20)$$

### 1.A.4 Quantification canonique

En mécanique de Hamilton, les quantités physiques observables sont des fonctions dans l'espace des phases. Si  $(q_i, p_i)$  sont les variables canoniques sur cet espace ( $i = 1, 2, \dots, N$ , où  $N$  est le nombre de degrés de liberté), une observable  $\mathcal{A}$  correspond à une fonction  $\mathcal{A}(q_i, p_i)$ . Sur l'espace des phases on définit ainsi le crochet de Poisson  $\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}$  entre deux observables :

$$\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\} = \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial p_i} \right) \quad (1.21)$$

Le crochet de Poisson a les propriétés suivantes :

$$\text{L'antisymétrie : } \{\mathcal{A}, \mathcal{B}\} = -\{\mathcal{B}, \mathcal{A}\} \quad (1.22a)$$

$$\text{L'identité de Jacobi : } \{\mathcal{A}, \{\mathcal{B}, \mathcal{C}\}\} + \{\mathcal{B}, \{\mathcal{C}, \mathcal{A}\}\} + \{\mathcal{C}, \{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}\} = 0 \quad (1.22b)$$

$$\text{Commutateur avec un produit : } \{\mathcal{A}, \mathcal{B}\mathcal{C}\} = \mathcal{B}\{\mathcal{A}, \mathcal{C}\} + \{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}\mathcal{C} \quad (1.22c)$$

**Postulat 5 : quantification canonique**

Le passage d'une description classique à une description quantique peut formellement se faire en remplaçant la fonction  $A(q_i, p_i)$  dans l'espace des phases par un opérateur  $A$  agissant sur  $\mathcal{E}$  et en remplaçant le crochet de Poisson par le commutateur divisé par  $i\hbar$  :

$$\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [A, B] \quad [A, B] := AB - BA \quad (1.23)$$

**Notation : avertissement**

Afin d'alléger la notation, les mêmes symboles seront utilisés pour les variables classiques et les opérateurs quantiques qui leur sont associés. Il y a cependant un risque de confondre le symbole de l'opérateur avec celui de ses valeurs propres. Afin d'éviter cela, les opérateurs quantiques seront affublés d'un accent circonflexe ( $\hat{\phantom{x}}$ ) lorsque le contexte l'exige. Cette manœuvre sera essentiellement limitée aux opérateurs de position et d'impulsion.

Par exemple, le crochet de Poisson des positions et des impulsions est  $\{x_i, p_j\} = \delta_{ij}$ . Si  $\hat{x}_i$  et  $\hat{p}_i$  désignent les observables quantiques correspondantes, on a alors la relation suivante :

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] \frac{1}{i\hbar} = \delta_{ij} \quad \text{où encore} \quad [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (1.24)$$

Le commutateur  $[A, B]$  respecte les mêmes propriétés que le crochet de Poisson :

$$\text{L'antisymétrie : } [A, B] = -[B, A] \quad (1.25a)$$

$$\text{L'identité de Jacobi : } [A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \quad (1.25b)$$

$$\text{Commutateur avec un produit : } [A, BC] = B[A, C] + [A, B]C \quad (1.25c)$$

Notons que le commutateur de deux opérateurs hermitiens est en soi anti-hermitien :

$$[A, B]^\dagger = (AB)^\dagger - (BA)^\dagger = B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger = BA - AB = -[A, B] \quad (1.26)$$

Par contre,  $i[A, B]$  est un opérateur hermitien. Le fait de diviser par  $\hbar$  dans la correspondance (1.23) nous assure aussi que les unités du commutateur et du crochet de Poisson sont les mêmes : le crochet de Poisson  $\{\mathcal{A}, \mathcal{B}\}$  a les unités  $[\mathcal{A}][\mathcal{B}]/[p][q]$ , soit le produit des unités de  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ , divisé par les unités de  $p_i q_i$ , c'est-à-dire les unités de l'action, qui sont les unités de  $\hbar$ . La règle (1.23) préserve donc le caractère hermitien et les unités des quantités impliquées, ainsi que les propriétés algébriques des crochets de Poisson.

Les équations de Hamilton pour l'évolution temporelle d'une fonction  $A(q, p)$  dans l'espace des phase peuvent s'exprimer à l'aide des crochets de Poisson :

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (1.27)$$

En vertu de la règle de quantification canonique, cette relation devient, en fonction maintenant d'une observable  $A$  et du commutateur,

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A, H] + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (1.28)$$

Il s'agit là de l'équation d'évolution dans le schéma de Heisenberg. En somme, le postulat 4 ci-haut sur l'évolution temporelle est superflu, en vertu du postulat 5 sur la quantification canonique. Par contre, cette règle nous amène naturellement au schéma d'évolution de Heisenberg.

## B Observables compatibles, ECOC

### Lemme 1.1

Si deux observables  $A$  et  $B$  commutent ( $[A, B] = 0$ ), alors  $B$  n'a pas d'éléments de matrice entre les espaces propres associés à des valeurs propres différentes. Dit autrement, chaque sous-espace propre de  $A$  est invariant sous l'action de  $B$ .

**Preuve:** Désignons les états propres de  $A$  par  $|n, r\rangle$ , où  $n$  indexe les valeurs propres et  $r$  les  $d_n$  différents vecteurs propres associés à la même valeur propre :  $A|n, r\rangle = a_n|n, r\rangle$ . Pour une valeur donnée de  $n$ , les différents états  $|n, r\rangle$  engendrent l'espace propre  $\mathcal{E}(a_n)$  associé à la valeur propre  $a_n$ . Le vecteur  $B|n, r\rangle$  est encore un état propre de  $A$  de valeur propre  $a_n$ , car

$$A(B|n, r\rangle) = BA|n, r\rangle = a_n(B|n, r\rangle) \quad (1.29)$$

Donc  $B|n, r\rangle$  est encore dans le sous-espace  $\mathcal{E}(a_n)$ .

Un façon différente de démontrer la même chose est de considérer deux états  $|n, r\rangle$  et  $|n', r'\rangle$  associés à des valeurs propres différentes ( $n \neq n'$ ). Comme  $[A, B] = 0$ , on trouve

$$0 = \langle n', r' | (AB - BA) | n, r \rangle = \langle n', r' | (a_{n'} B - B a_n) | n, r \rangle = (a_{n'} - a_n) \langle n', r' | B | n, r \rangle \quad (1.30)$$

Comme  $a_{n'} \neq a_n$ , on conclut que  $\langle n', r' | B | n, r \rangle = 0$ , donc que  $B$  n'a pas d'éléments de matrice entre des états appartenant à des espaces propres différents.

### Lemme 1.2

Si deux observables  $A$  et  $B$  commutent, alors on peut définir une base  $\{|n, m, r\rangle\}$  de vecteurs propres communs aux deux observables, telle que

$$A|n, m, r\rangle = a_n|n, m, r\rangle \quad B|n, m, r\rangle = b_m|n, m, r\rangle \quad (1.31)$$

où  $n$  indexe les différentes valeurs propres de  $A$ ,  $m$  les différentes valeurs propres de  $B$ , et  $r$  toute dégénérescence restante, c'est-à-dire que  $r$  distingue les vecteurs propres linéairement indépendants associés à une même paire  $(a_n, b_m)$  de valeurs propres de  $A$  et  $B$ .

**Preuve:** D'après le lemme précédent, le sous-espace  $\mathcal{E}(a_n)$  est invariant par l'action de  $B$  (et par définition par l'action de  $A$ ). En même temps  $\mathcal{E}(b_m)$  est invariant par l'action de  $A$  (et par définition par l'action de  $B$ ). Ces deux sous-espaces ont une intersection  $\mathcal{E}(a_n, b_m) = \mathcal{E}(a_n) \cap \mathcal{E}(b_m)$  qui est aussi un sous-espace vectoriel à la fois de  $\mathcal{E}(a_n)$  et de  $\mathcal{E}(b_m)$ . Il est possible que ce sous-espace soit vide (de dimension zéro). Par contre, s'il ne l'est pas, il comporte une base  $|n, m, r\rangle$  de dimension  $d_{m,n}$  (l'indice  $r$  prend les valeurs  $1, 2, \dots, d_{m,n}$ ). Ces états sont par le fait même des états propres de  $A$  et de  $B$ . Ces bases diverses forment-elles au total une



base de  $\mathcal{E}$ ? On sait que  $\mathcal{E}$  est la somme directe des espaces propres de  $A$  et de  $B$  séparément :

$$\mathcal{E} = \bigoplus_n \mathcal{E}(a_n) \quad \mathcal{E} = \bigoplus_m \mathcal{E}(b_m) \quad (1.32)$$

D'autre part,

$$\mathcal{E}(a_n) = \bigoplus_m \mathcal{E}(a_n, b_m) \quad (1.33)$$

Autrement dit, au sein même de  $\mathcal{E}(a_n)$ , l'opérateur  $B$  peut être diagonalisé comme si  $\mathcal{E}(a_n)$  était un espace à part entière (car il est invariant par l'action de  $B$ ). Donc manifestement

$$\mathcal{E} = \bigoplus_{n,m} \mathcal{E}(a_n, b_m) \quad (1.34)$$

### 1.B.1 Ensemble complet d'observables qui commutent

Ce qui a été affirmé ci-dessus pour deux observables  $A$  et  $B$  se généralise à un ensemble de plus de deux observables qui commutent mutuellement. Par exemple, soit trois observables  $A$ ,  $B$  et  $C$  telles que  $[A, B] = [B, C] = [A, C] = 0$  et dont les valeurs propres sont notées  $a_n$ ,  $b_m$ ,  $c_l$ . Il existe alors une base  $\{|n, m, l, r\rangle\}$  de vecteurs propres simultanés des trois observables, où l'indice  $r$ , qui varie de 1 à  $d_{m,n,l}$ , sert à distinguer les vecteurs propres associés à un même multiplet  $(a_n, b_m, c_l)$  de valeurs propres.

Dans le cas où  $d_{m,n,l} \leq 1$ , il suffit pour spécifier un vecteur de base de spécifier le multiplet  $(a_n, b_m, c_l)$  des valeurs propres. Dans ce cas, nous sommes en présence d'un **ensemble complet d'observables qui commutent** (ECOOC).

Notons que le lien se fait trivialement dans l'autre sens : s'il existe une base formée des vecteurs propres communs à plusieurs observables, alors toutes ces observables commutent entre elles.

### 1.B.2 Compatibilité des mesures

Si deux observables  $A$  et  $B$  commutent, alors elles peuvent être mesurées l'une après l'autre, dans un ordre ou l'autre, sans que les probabilités des différentes valeurs possibles en soient affectées. On dit alors qu'elles peuvent être mesurées « simultanément ».

En effet, considérons premièrement une mesure de  $A$  dans un état  $|\psi\rangle$  qu'on exprime dans la base des vecteurs propres communs à  $A$  et  $B$  :

$$|\psi\rangle = \sum_{n,m,r} \psi_{m,n,r} |m, n, r\rangle \quad (1.35)$$

La probabilité d'obtenir la valeur  $a_n$  lors d'une mesure de  $A$  est alors

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{m,r} |\psi_{m,n,r}|^2 \quad (1.36)$$

(la somme est faite sur  $m$  et  $r$ ,  $n$  étant fixe). Suite à cette mesure, l'état normalisé du système est

$$|\psi^{(a_n)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}(a_n)}} \sum_{m,r} \psi_{m,n,r} |m, n, r\rangle \quad (1.37)$$

Si on effectue ensuite une mesure de  $B$ , on trouve la valeur  $b_m$  avec probabilité

$$\mathcal{P}(b_m; a_n) = \frac{1}{\mathcal{P}(a_n)} \sum_r |\psi_{m,n,r}|^2 \quad (1.38)$$

La notation  $\mathcal{P}(b_m; a_n)$  désigne une probabilité séquentielle : la probabilité d'obtenir  $B \rightarrow b_m$ , sachant qu'on a obtenu  $A \rightarrow a_n$  lors de la mesure précédente. L'état normalisé du système, suite à cette deuxième mesure, est

$$|\psi^{(b_m; a_n)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}(a_n)\mathcal{P}(b_m; a_n)}} \sum_r \psi_{m,n,r} |m, n, r\rangle \quad (1.39)$$

Si les deux mesures étaient effectuées dans l'ordre inverse (d'abord  $B$ , ensuite  $A$ ), on trouverait plutôt la probabilité

$$\mathcal{P}(a_n; b_m) = \frac{1}{\mathcal{P}(b_m)} \sum_r |\psi_{m,n,r}|^2 = \frac{\mathcal{P}(a_n)}{\mathcal{P}(b_m)} \mathcal{P}(b_m; a_n) \quad (1.40)$$

ce qui revient à dire

$$\mathcal{P}(b_m)\mathcal{P}(a_n; b_m) = \mathcal{P}(a_n)\mathcal{P}(b_m; a_n) \quad (1.41)$$

Cette relation est une règle élémentaire respectée par les probabilités conditionnelles associées à deux événements  $p$  et  $q$  :

$$\mathcal{P}(p \cap q) = P(q)P(p|q) = P(p)P(q|p) \quad (1.42)$$

Notons cependant une différence importante : la probabilité conditionnelle  $P(q|p)$ , soit la probabilité de  $q$  étant donné  $p$ , ne fait pas référence à une séquence de mesure, alors que la séquence est potentiellement importante en mécanique quantique. Dans le cas particulier d'opérateurs qui commutent, les probabilités de mesures successives se comportent comme des probabilités conditionnelles.

Suite à la deuxième mesure dans l'ordre inverse, l'état final serait

$$|\psi^{(a_n; b_m)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}(b_m)\mathcal{P}(a_n; b_m)}} \sum_r \psi_{m,n,r} |m, n, r\rangle = |\psi^{(b_m; a_n)}\rangle \quad (1.43)$$

Donc, en fin de compte, l'état final ne dépend pas de l'ordre dans lequel les mesures sont effectuées.

## C Observables incompatibles et relations d'incertitude

### 1.C.1 Incompatibilité des mesures

Deux observables  $A$  et  $B$  qui ne commutent pas sont dites incompatibles, car l'état résultant de la mesure successive des deux observables dépend de l'ordre dans lequel les mesures sont faites. Après la mesure de  $A$ , la probabilité d'obtenir la valeur  $a_n$  est

$$\mathcal{P}(a_n) = \langle \psi | P(a_n) | \psi \rangle \quad (1.44)$$

et l'état normalisé résultant est

$$|\psi^{(a_n)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}(a_n)}} P(a_n) |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | P(a_n) | \psi \rangle}} P(a_n) |\psi\rangle \quad (1.45)$$

Si on mesure ensuite  $B$ , la probabilité d'obtenir la valeur  $b_m$  est

$$\mathcal{P}(b_m; a_n) = \frac{1}{\langle \psi | P(a_n) | \psi \rangle} \langle \psi | P(a_n) P(b_m) P(a_n) | \psi \rangle \quad (1.46)$$

et l'état normalisé résultant est

$$|\psi^{(b_m; a_n)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | P(a_n) P(b_m) P(a_n) | \psi \rangle}} P(b_m) P(a_n) |\psi\rangle \quad (1.47)$$

Si les opérations sont effectuées dans l'ordre inverse, on trouve plutôt

$$\mathcal{P}(a_n; b_m) = \frac{1}{\langle \psi | P(b_m) | \psi \rangle} \langle \psi | P(a_n) P(b_m) P(a_n) | \psi \rangle \quad (1.48)$$

alors que l'état normalisé résultant est

$$|\psi^{(a_n; b_m)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \psi | P(b_m) P(a_n) P(b_m) | \psi \rangle}} P(a_n) P(b_m) |\psi\rangle \quad (1.49)$$

Le recouvrement de ces deux états est

$$\langle \psi^{(a_n; b_m)} | \psi^{(b_m; a_n)} \rangle = \frac{\langle \psi | P(b_m) P(a_n) P(b_m) P(a_n) | \psi \rangle}{\sqrt{\langle \psi | P(b_m) P(a_n) P(b_m) | \psi \rangle \langle \psi | P(a_n) P(b_m) P(a_n) | \psi \rangle}} \quad (1.50)$$

Si les deux observables commutent, alors les projecteurs correspondants commutent aussi. Dans ce cas,  $P(b_m)P(a_n)P(b_m) = P(a_n)P(b_m)P(b_m) = P(a_n)P(b_m)$  et

$$\langle \psi^{(a_n; b_m)} | \psi^{(b_m; a_n)} \rangle = \frac{\langle \psi | P(b_m) P(a_n) | \psi \rangle}{\langle \psi | P(a_n) P(b_m) | \psi \rangle} = 1 \quad (1.51)$$

Autrement dit, les états résultants sont les mêmes. Si les observables ne commutent pas, les états sont différents.

### 1.C.2 Relations d'incertitude

La relation d'incertitude de Heisenberg établit une valeur minimum du produit des écarts-type de deux observables, en fonction de la moyenne de leur commutateur.

**Théorème 1.1**

Soit deux observables  $A$  et  $B$  telles que  $[A, B] = iC$  ( $C$  est donc hermitien). Les écarts types des observables dans un état  $|\psi\rangle$  quelconque sont contraints par la relation

$$\Delta(A)\Delta(B) \geq \frac{1}{2}|\langle C \rangle| \quad (1.52)$$

**Preuve:** Considérons l'état

$$|\phi\rangle = (A + i\lambda B)|\psi\rangle \quad (1.53)$$

La norme de cet état est nécessairement positive ou nulle, pour toute valeur de  $\lambda$  :

$$0 \leq \langle \phi | \phi \rangle = \langle \psi | (A - i\lambda B)(A + i\lambda B) | \psi \rangle = \langle \psi | (A^2 + \lambda^2 B^2 + i\lambda[A, B]) | \psi \rangle \quad (1.54)$$

ou encore

$$\langle A^2 \rangle + \lambda^2 \langle B^2 \rangle - \lambda \langle C \rangle \geq 0 \quad (1.55)$$

Vu que cette expression quadratique en  $\lambda$  est toujours positive ou nulle, le discriminant doit être négatif ou nul :

$$\langle C \rangle^2 - 4\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \leq 0 \implies \langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle C \rangle^2 \quad (1.56)$$

Définissons maintenant les opérateurs translétés

$$A' = A - \langle A \rangle \quad B' = B - \langle B \rangle \quad (1.57)$$

qui ont manifestement le même commutateur que les opérateurs originaux :  $[A', B'] = iC$ . Il s'ensuit que le même raisonnement peut être appliqué à  $A'$  et à  $B'$ . Cependant,  $\langle (A')^2 \rangle = \Delta(A)^2$ , et pareillement pour  $\Delta(B)$ . Donc

$$\Delta(A)\Delta(B) \geq \frac{1}{2} \sqrt{\langle C \rangle^2} = \frac{1}{2} |\langle C \rangle| \quad (1.58)$$

Le cas particulier de la position  $\hat{x}_i$  et de l'impulsions  $\hat{p}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) se décline comme suit :

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \implies \Delta(\hat{x}_i)\Delta(\hat{p}_j) \geq \frac{1}{2}\hbar\delta_{ij} \quad (1.59)$$

## D Mouvement d'une particule

### 1.D.1 Position

La position d'une particule en dimension trois constitue une observable vectorielle  $\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ . On définit la base  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  des états propres de la position, telle que  $\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle$ . Cette base forme un ensemble continu et non dénombrable, avec les propriétés suivantes :

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z') \quad (1.60a)$$

$$\int d^3 r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \mathbb{I} \quad (1.60b)$$

Tout état de  $\mathcal{E}$  peut s'exprimer en fonction de la base des positions ainsi, en insérant la relation (1.60b) devant  $|\psi\rangle$  :

$$|\psi\rangle = \int d^3 r \psi(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle \quad \boxed{\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle} \quad (1.61)$$

La fonction  $\psi(\mathbf{r})$  est appelée « fonction d'onde » de l'état  $|\psi\rangle$ .

L'espace de Hilbert  $\mathcal{E}$  pour une particule sans spin ou autre degré de liberté interne est constitué de l'ensemble des fonctions différentiables  $\psi(\mathbf{r})$  de carré intégrable :

$$\int d^3 r |\psi(\mathbf{r})|^2 \text{ fini} \quad (1.62)$$

Par contre, les états  $|\mathbf{r}\rangle$  couvrent plus large que  $\mathcal{E}$ . En particulier, ils ne sont pas eux-mêmes normalisables, comme on le voit dans la relation (1.60a).

Une mesure de la position  $\mathbf{r}$  sur un état  $|\psi\rangle$  quelconque produit le résultat  $\mathbf{r}$  avec une densité de probabilité

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \langle \psi | P(\mathbf{r}) | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1.63)$$

### Coordonnées généralisées

Ce qui vaut pour la coordonnée d'une particule se généralise immédiatement à un système décrit par la mécanique de Lagrange, à l'aide de coordonnées généralisées. Un système comportant  $N$  degrés de liberté est décrit par  $N$  coordonnées généralisées  $q_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, N$ ). La version quantique du même système comporte une base des états propres de ces coordonnées, qu'on écrira  $|q_1, q_2, \dots\rangle$  ou encore, collectivement,  $|q\rangle$ . Cette base respecte les mêmes règles que la base des positions :

$$\langle q | q' \rangle = \frac{1}{w(q)} \delta(q - q') = \frac{1}{w(q)} \prod_{\alpha=1}^N \delta(q_\alpha - q'_\alpha) \quad (1.64a)$$

$$\int d^N q w(q) |q\rangle \langle q| = \mathbb{I} \quad (1.64b)$$

à la différence près qu'une fonction poids  $w(q)$  est généralement nécessaire si le lien entre les coordonnées généralisées et les coordonnées cartésiennes est pour se faire naturellement, lorsque c'est possible. La fonction d'onde, dans ce cas, dépend des  $N$  coordonnées généralisées :

$$|\psi\rangle = \int d^N q w(q) \psi(q) |q\rangle \quad \boxed{\psi(q) = \langle q | \psi \rangle} \quad (1.65)$$

Par exemple, on pourrait décrire le mouvement d'une particule en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$ , avec des états propres de la position exprimés comme  $|\mathbf{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$ . La relation de fermeture de ces états est la suivante :

$$\mathbb{I} = \int d^3r |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |r, \theta, \varphi\rangle\langle r, \theta, \varphi| \quad (1.66)$$

Donc la fonction  $w(q)$  dans ce cas vaut manifestement  $r^2 \sin\theta$ . Si on contraint par un moyen quelconque la particule à se déplacer sur la surface d'une sphère de rayon  $R$ , alors le système n'a que deux degrés de liberté et les états de base pertinents sont  $|\theta, \varphi\rangle$ , avec la relation de fermeture

$$\mathbb{I} = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\theta, \varphi\rangle\langle\theta, \varphi| \quad (1.67)$$

et la normalisation

$$\langle\theta', \varphi'|\theta, \varphi\rangle = \frac{1}{\sin\theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi') = \delta(\cos\theta - \cos\theta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (1.68)$$

## 1.D.2 Moment conjugué

L'opérateur vectoriel du moment conjugué  $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$  est défini par les relations de commutation

$$[\hat{x}_a, \hat{p}_b] = i\hbar \delta_{ab} \quad (1.69)$$

On définit également l'opérateur du vecteur d'onde  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ , tel que

$$[\hat{x}_a, \hat{k}_b] = i \delta_{ab} \quad (1.70)$$

dont le mérite essentiel est de faire disparaître les facteurs  $\hbar$  des équations. Concentrons-nous pour commencer sur une seule paire d'opérateurs conjugués :  $\hat{x}$  et  $\hat{k}$ , tels que  $[\hat{x}, \hat{k}] = i$ .

### Théorème 1.2

Soit une observable  $F(x)$ , fonction de  $x$ . Le commutateur de  $F$  avec  $\hat{k}$  est

$$[F(\hat{x}), \hat{k}] = i \frac{\partial F}{\partial x} \quad (1.71)$$

**Preuve:** La relation (1.25c) nous permet d'écrire

$$[\hat{x}^2, \hat{k}] = i2\hat{x} \quad , \quad [\hat{x}^3, \hat{k}] = i3\hat{x}^2 \quad \text{et généralement} \quad [\hat{x}^n, \hat{k}] = in\hat{x}^{n-1} \quad (1.72)$$

Cela prouve le théorème pour le cas de monômes ou, plus généralement, pour un polynôme de degré arbitraire, par linéarité. Formellement, cela revient à démontrer le théorème pour une série de puissance, donc pour toute fonction  $F(x)$  qui admet un tel développement en série.

La relation entre variables conjuguées est presque symétrique : par la substitution  $\hat{x} \rightarrow \hat{k}'$ ,  $\hat{k} \rightarrow -\hat{x}'$ , on retrouve de nouveau une paire de variables conjuguées telle que  $[\hat{x}', \hat{k}'] = i$ , où les rôles de  $\hat{x}$  et  $\hat{k}$  ont été échangés, sauf pour un signe. Cela entraîne que

$$[F(\hat{k}), \hat{x}] = -i \frac{\partial F(\hat{k})}{\partial \hat{k}} \quad (1.73)$$

et qu'il existe une base  $\{|\mathbf{k}\rangle\}$  des états propres de  $\hat{\mathbf{k}}$  en dimension trois, avec des propriétés similaires à la base des états propres de la position. Par convention cependant, on la définit avec une normalisation légèrement différente, impliquant un facteur  $2\pi$  pour chaque dimension :

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = (2\pi)^3 \delta(k - k') \delta(k_y - k'_y) \delta(k_z - k'_z) \quad (1.74a)$$

$$\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1 \quad (1.74b)$$

### Théorème 1.3 Opérateur de translation

Étant donné un nombre réel  $a$ , on définit l'opérateur de translation

$$T(a) = e^{-i\hat{\mathbf{k}}a} \quad (1.75)$$

Cet opérateur unitaire a la propriété suivante :

$$T(a)^{-1} \hat{x} T(a) = \hat{x} + a \quad (1.76)$$

En agissant sur l'état  $|x\rangle$ , cet opérateur a l'action suivante :

$$T(a)|x\rangle = |x + a\rangle \quad (1.77)$$

**Preuve:** L'opérateur  $T(a)$  étant l'exponentielle complexe d'une opérateur hermitien, il est forcément unitaire :

$$T^\dagger(a) = e^{(-i\hat{\mathbf{k}}a)^\dagger} = e^{i\hat{\mathbf{k}}a} = T^{-1}(a) = T(-a) \quad (1.78)$$

D'autre part, d'après l'éq. (1.71),

$$T(a)\hat{x} - \hat{x}T(a) = -i \frac{\partial T(a)}{\partial k} = -aT(a) \quad (1.79)$$

donc, en pré-multipliant par  $T(a)^{-1}$ , on trouve

$$\hat{x} - T(a)^{-1} \hat{x} T(a) = -a \implies T(a)^{-1} \hat{x} T(a) = \hat{x} + a \quad \text{ou encore} \quad \hat{x} T(a) = T(a)(\hat{x} + a) \quad (1.80)$$

Enfin, en agissant sur l'état  $|x\rangle$  avec cette relation, on trouve

$$\hat{x} T(a)|x\rangle = T(a)(\hat{x} + a)|x\rangle = (x + a)T(a)|x\rangle \quad (1.81)$$

ce qui démontre que  $T(a)|x\rangle$  est un état propre de  $\hat{x}$  de valeur propre  $(x + a)$ , donc que  $T(a)|x\rangle = e^{i\xi(a)}|x + a\rangle$ , où  $\xi(a)$  est une phase inconnue qui peut dépendre de  $a$ . Pour compléter la preuve, il nous faut montrer que  $\xi(a) = 0$ . Commençons par agir successivement avec deux opérateurs de translation  $T(a)$  et  $T(b)$ , ayant remarqué que  $T(a)T(b) = T(a + b)$ . On trouve alors la relation

$$e^{i\xi(a)} e^{i\xi(b)} = e^{i\xi(a+b)} \quad \text{ou encore} \quad \xi(a) + \xi(b) = \xi(a + b) \quad (1.82)$$

Autrement dit, la phase  $\xi(a)$  est une fonction linéaire :  $\xi(a) = \eta a$ . En posant  $x = 0$  et  $a \rightarrow x$ , on trouve  $T(x)|0\rangle = e^{i\eta x}|x\rangle$ . Remarquons ensuite qu'on peut multiplier l'état  $|x\rangle$  par une phase arbitraire  $e^{i\theta(x)}$  sans que les relations (1.60a) et (1.60b) en soient affectées. On peut donc, sans que cela n'impose une restriction indue, demander que  $\eta$  soit nul, ce qui démontre la relation (1.77).

**Théorème 1.4**

La fonction d'onde de l'état  $|\mathbf{k}\rangle$  est

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) := \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.83)$$

**Preuve:** Il suffit de démontrer cette assertion en dimension un :  $\langle x | k \rangle = e^{ikx}$  pour que la généralisation à trois dimensions soit immédiate. On se sert pour cela de la relation (1.77) :

$$\langle x | T(-a) | k \rangle = \langle T(a)x | k \rangle = \langle x + a | k \rangle \quad \text{et en même temps} \quad \langle x | T(-a) | k \rangle = e^{ika} \langle k | x \rangle \quad (1.84)$$

donc  $\langle x + a | k \rangle = e^{ika} \langle k | x \rangle$ . En posant  $x = 0$ , on trouve donc  $\langle a | k \rangle = e^{ika} \langle k | 0 \rangle$  ou, en substituant  $a \rightarrow x$ ,  $\langle x | k \rangle = e^{ikx} \langle k | 0 \rangle$ . La phase  $\langle k | 0 \rangle$ , qui ne dépend que de  $k$ , est alors matière à convention : on peut choisir cette phase comme étant nulle, sans affecter les relations (1.74a) et (1.74b). Il nous reste à démontrer que la normalisation qui apparaît dans ces relations est correcte. Pour ce faire, insérons la relation de fermeture (1.60b) dans la relation (1.74a) :

$$\int d^3 r' \langle \mathbf{k} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k}' \rangle = \int d^3 r' e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \quad (1.85)$$

La dernière égalité est un résultat de la théorie des transformées de Fourier et en même temps reproduit la relation (1.74a), ce qui démontre notre théorème.

**Moment conjugué en représentation X**

L'opérateur du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  peut s'exprimer dans la base des positions à l'aide des éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{k}} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle \\ &= \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (1.86)$$

L'action de l'opérateur  $\hat{\mathbf{k}}$  sur un état quelconque, mais exprimé dans la base des positions, est

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{k}} | \psi \rangle &= \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{k}} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \\ &= i \int d^3 r' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \\ &= -i \int d^3 r' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \psi(\mathbf{r}') \quad (\text{intégration par parties}) \\ &= -i \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.87)$$

L'action de l'opération du moment conjugué est donc

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \quad (1.88)$$



### 1.D.3 Particule dans un potentiel

Le hamiltonien décrivant une particule non relativiste de masse  $m$  se déplaçant dans un potentiel  $V(\mathbf{r})$  est

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.89)$$

L'équation de Schrödinger, dans la représentation X, est dans ce cas

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle \mathbf{r} | H | \psi \rangle \quad (1.90)$$

ce qui se traduit par l'équation différentielle suivante pour  $\psi(\mathbf{r})$  :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r})\psi \quad (1.91)$$

Les états propres  $|\psi_n\rangle$  du hamiltonien  $H$  sont appelés **états stationnaires**. L'équation aux valeurs propres associée est

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_n + V(\mathbf{r})\psi_n = E_n \psi_n \quad (1.92)$$

où  $E_n$  est l'énergie associée au  $n^{\text{e}}$  état propre. La fonction d'onde d'un état stationnaire, en fonction du temps, ne varie que par un facteur de phase :

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\mathbf{r}, 0) \quad (1.93)$$

La densité de probabilité associée est donc indépendante du temps :

$$|\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi_n(\mathbf{r}, 0)|^2 \quad (1.94)$$

C'est d'ailleurs la raison pour laquelle ces états sont qualifiés de « stationnaires ».

## E Systèmes composés : produit tensoriel

La composition des systèmes physiques est un aspect important de la mécanique quantique. Par composition, on entend la fusion de deux systèmes physiques a priori distincts, par exemple deux particules, ou bien deux systèmes plus vastes. Considérons deux systèmes  $S_1$  et  $S_2$ . Sur chacun de ces systèmes, on supposera qu'on a construit un ECOG. Si on veut maintenant décrire le système  $S$  obtenu par la fusion de  $S_1$  et de  $S_2$ , comment doit-on procéder? On supposera que les mesures physiques effectuées sur  $S_1$  n'affectent pas le système  $S_2$ , et vice-versa. Les processus de mesures dans les deux systèmes sont donc indépendants. Par exemple, supposons que  $(a_n, b_m)$  sont les valeurs propres d'un ECOG dans  $S_1$ , associées aux observables  $A$  et  $B$ , et  $(c_k, d_l)$  les valeurs propres d'un ECOG dans  $S_2$ , associées aux observables  $C$  et  $D$ . Dans le système fusionné  $S$ , l'ECOG serait formé des quatre observables  $A, B, C, D$  et les combinaisons possibles de valeurs propres  $(a_n, b_m, c_k, d_l)$  désigneraient les états physiques possibles. L'espace des états est donc un « espace produit », qu'on appelle **produit tensoriel**, et que nous allons définir plus formellement ci-dessous. Si les systèmes décrits par les espaces  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  sont de dimensions finies ( $d_1$  et  $d_2$ ), alors la dimension de l'espace produit est  $d = d_1 d_2$ .

### 1.E.1 Produit tensoriel d'espaces vectoriels

Considérons deux espaces vectoriels  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$ . Choisissons une base  $\{|n\rangle\}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) sur  $\mathcal{E}_1$ , et  $\{|m\rangle\}$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) sur  $\mathcal{E}_2$ . Dans chacun des deux espaces, un état général se décline comme suit :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1} \psi_n |n\rangle \quad |\phi\rangle = \sum_{m=1} \phi_m |m\rangle \quad (1.95)$$

À partir de deux états quelconques  $|\psi\rangle$  de  $\mathcal{E}_1$  et  $|\phi\rangle$  de  $\mathcal{E}_2$ , on peut définir un état produit, noté  $|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$ , qui réside dans un espace produit, noté  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ . Les deux produits, le produit d'états, comme le produit d'espaces, portent le nom de **produit tensoriel**. Le produit tensoriel d'états est défini comme possédant les propriétés suivantes de linéarité :

$$(|\psi\rangle + |\psi'\rangle) \otimes |\phi\rangle = |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle + |\psi'\rangle \otimes |\phi\rangle \quad (1.96)$$

$$|\psi\rangle \otimes (|\phi\rangle + |\phi'\rangle) = |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle + |\psi\rangle \otimes |\phi'\rangle \quad (1.97)$$

$$(\lambda|\psi\rangle) \otimes |\phi\rangle = \lambda|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle \quad (1.98)$$

$$|\psi\rangle \otimes (\lambda|\phi\rangle) = \lambda|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle \quad (1.99)$$

ce qui permet de définir naturellement une structure d'espace vectoriel sur  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ .

À partir des deux bases introduites ci-dessus, on forme une base dans  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$  à l'aide de tous les produits possibles  $|n\rangle \otimes |m\rangle$  entre vecteurs de base de  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  : Tout état de  $\mathcal{E}$  peut donc être décomposé comme suit :

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} \Psi_{m,n} |n\rangle \otimes |m\rangle \quad (1.100)$$

Afin d'alléger la notation, on note souvent  $|n\rangle \otimes |m\rangle \rightarrow |n\rangle|m\rangle$  ou encore  $|n\rangle \otimes |m\rangle \rightarrow |n, m\rangle$ . En particulier, le produit tensoriel  $|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$  de deux états se décline comme suit dans cette base :

$$|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle = \left( \sum_{n=1} \psi_n |n\rangle \right) \otimes \left( \sum_{m=1} \phi_m |m\rangle \right) = \sum_{m,n} \psi_n \phi_m |n, m\rangle \quad (1.101)$$

Dans ce cas, les coefficients  $\Psi_{m,n}$  sont les produits  $\psi_n \phi_m$ .

Mais un état quelconque de l'espace produit n'est généralement pas le produit tensoriel d'un état de  $\mathcal{E}_1$  avec un état de  $\mathcal{E}_2$ . On parle alors d'**état enchevêtré**. L'enchevêtrement des états des systèmes composés est une propriété quantique fondamentale, à la base de considérations comme le paradoxe d'Einstein-Podolsky-Rosen (EPR) et au centre de la théorie de l'information quantique.

### 1.E.2 Produit tensoriel d'opérateurs

Soit  $A$  un opérateur agissant sur l'espace  $\mathcal{E}_1$ . Sur un état quelconque de  $\mathcal{E}_1$  exprimé dans la base  $\{|n\rangle\}$ , l'effet de cet opérateur peut être représenté ainsi :

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle \implies |\psi'\rangle = A|\psi\rangle = \sum_n \psi_n A|n\rangle = \sum_{n,n'} \psi_n A_{n'n} |n'\rangle \quad (1.102)$$

ou encore

$$\psi'_{n'} = \sum_n A_{n'n} \psi_n \quad (1.103)$$

On peut définir une extension de cet opérateur agissant sur l'espace produit  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$  en définissant son action sur les états de base :

$$A|n, m\rangle = \sum_{n'} A_{n'n} |n', m\rangle \quad (1.104)$$

Autrement dit, l'opérateur  $A$  n'agit que sur les indices des états de base qui se rapportent à l'espace  $\mathcal{E}_1$ .

Considérons maintenant un opérateur  $A$  n'agissant que sur  $\mathcal{E}_1$  et un opérateur  $B$  n'agissant que sur  $\mathcal{E}_2$ . En agissant simultanément avec les deux opérateurs sur un état de base  $|n, m\rangle$  de  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ , on trouve

$$\sum_{n',m'} A_{n'n} B_{m'm} |n', m'\rangle \quad (1.105)$$

cet opération correspond à ce qu'on appelle le **produit tensoriel** des opérateurs  $A$  et  $B$ , qu'on note  $A \otimes B$ . L'action de  $A$  tout seul, décrite ci-dessus, correspond au produit tensoriel  $A \otimes \mathbb{I}$ , où  $\mathbb{I}$  désigne l'opérateur identité. Le terme « produit tensoriel » s'applique donc à des vecteurs, des opérateurs ou des espaces ; le contexte permet de déterminer plus précisément le sens qu'on doit lui donner.

Considérons maintenant un exemple simple : un espace  $\mathcal{E}_1$  de dimension 2, sur lequel agit un opérateur  $A$  représenté par la matrice

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (1.106)$$

et un espace  $\mathcal{E}_2$  de dimension 3, sur lequel agit un opérateur  $B$  représenté par la matrice

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \quad (1.107)$$

Pour représenter le produit tensoriel  $A \otimes B$  sous forme d'une matrice, il faut d'abord convenir d'un ordre séquentiel pour les 6 vecteurs de base de l'espace produit  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ . Ces états peuvent bien sûr

être désignés par les doublets  $(i, j)$ , où  $i = 1, 2$  et  $j = 1, 2, 3$ . On peut, par exemple, choisir de les ordonner en variant le deuxième indice plus rapidement :

$$(1, 1) \quad (1, 2) \quad (1, 3) \quad (2, 1) \quad (2, 2) \quad (2, 3) \quad (1.108)$$

Dans cet ordre, la matrice  $6 \times 6$  représentant le produit  $A \otimes B$  est

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{12}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{11}b_{23} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} & a_{12}b_{23} \\ a_{11}b_{31} & a_{11}b_{32} & a_{11}b_{33} & a_{12}b_{31} & a_{12}b_{32} & a_{12}b_{33} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{21}b_{13} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} & a_{22}b_{13} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{21}b_{23} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} & a_{22}b_{23} \\ a_{21}b_{31} & a_{21}b_{32} & a_{21}b_{33} & a_{22}b_{31} & a_{22}b_{32} & a_{22}b_{33} \end{pmatrix} \quad (1.109)$$

Une telle représentation matricielle est souvent nécessaire en pratique, en particulier dans les calculs numériques, mais rarement dans les démonstrations théoriques que nous allons utiliser dans ce cours.

## F Principe variationnel de Rayleigh-Ritz

Supposons qu'un hamiltonien  $H$  possède un état fondamental unique  $|\psi_0\rangle$ . De tous les états quantiques possibles,  $|\psi_0\rangle$  est celui qui minimise la valeur moyenne de  $H$ . C'est l'objet du théorème de Rayleigh-Ritz :

### Théorème 1.5 Rayleigh-Ritz

La valeur moyenne du hamiltonien  $H$  :

$$\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (1.110)$$

est minimale lorsque  $|\psi\rangle = |0\rangle$ , l'état fondamental de  $H$ .

**Preuve:** Un état général est une superposition d'états propres de  $H$  :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0} \psi_n |n\rangle \quad H|n\rangle = E_n |n\rangle \quad (1.111)$$

La valeur moyenne est alors donnée par la série suivante :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{n=0} |\psi_n|^2 E_n \quad \text{avec la contrainte} \quad \sum_{n=0} |\psi_n|^2 = 1 \quad (1.112)$$

Il est alors manifeste que la valeur moyenne est minimisée en ne conservant que le terme  $n = 0$ , c'est-à-dire en imposant que  $\psi_{n>1} = 0$ . Une façon plus serrée de le démontrer est de tenir compte de la contrainte de normalisation à l'aide d'un paramètre de Lagrange. On minimise alors la fonction

$$f(\psi_0, \psi_1, \dots) = \sum_{n=0} |\psi_n|^2 E_n + \lambda \left\{ 1 - \sum_{n=0} |\psi_n|^2 \right\} \quad (1.113)$$

La condition  $\partial f / \partial \psi_n = 0$  est alors

$$\psi_n^*(E_n - \lambda) = 0 \quad (1.114)$$

dont la solution est que  $\psi_m = 0$ , sauf pour une valeur particulière de  $n$  pour laquelle  $\lambda = E_n$  et  $|\psi_n|^2 = 1$ . Ces solutions sont des points d'inflexion en général, sauf pour  $n = 0$  où il s'agit manifestement d'un minimum absolu.

Il est fréquent de mettre à profit ce principe dans une recherche de l'état fondamental basée sur l'exploration d'un espace restreint de fonctions. Spécifiquement, on peut définir une famille d'états  $|\alpha\rangle$ , où  $\alpha$  désigne un multiplet de paramètres, et minimiser numériquement la valeur moyenne

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \alpha | H | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle} \quad (1.115)$$

Il faut pour cela être en mesure de calculer le numérateur et de dénominateur, et disposer d'une méthode de minimisation paramétrique. Notons qu'il n'est pas nécessaire de définir des états normalisés, ce qui rendrait la méthode très ardue.

## Problèmes

### Question 1.1

Si  $|\psi\rangle$  et  $|\psi'\rangle$  sont deux vecteurs propres d'une observable  $A$ , sous quelle condition une combinaison linéaire des deux est aussi un vecteur propre de  $A$ ?

### Problème 1.1 Commutateurs et anticommutateurs

Considérons deux observables  $A$  et  $B$  et un état quelconque  $|\psi\rangle$ . Montrez que :

1.  $\langle \psi | (AB + BA) | \psi \rangle$  est toujours réel.
2.  $\langle \psi | (AB - BA) | \psi \rangle$  est toujours imaginaire.

### Problème 1.2 Égalité de deux opérateurs

Supposons que  $\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | B | \psi \rangle$  pour tout état quantique  $|\psi\rangle$ . Montrez que cela implique que  $A = B$ , c'est-à-dire que  $\langle \phi_1 | A | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | B | \phi_2 \rangle$  pour tous états  $|\phi_1\rangle$  et  $|\phi_2\rangle$ .

### Problème 1.3 Matrice non hermitienne

Considérons la matrice non hermitienne

$$V = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

**A** Montrez que les valeurs propres de  $V$  sont toutes réelles, mais que ses vecteurs propres ne forment pas une base complète.

**B** Montrez qu'il existe un état  $|v\rangle$  pour lequel  $\langle v|V|v\rangle$  est complexe. (Cet exercice démontre qu'il est important de représenter les observables physiques par des opérateurs hermitiens et non simplement des opérateurs dont les valeurs propres sont réelles.)

### Problème 1.4 Mesure de l'énergie

On s'intéresse à une particule de masse  $m$  dans un puits infini situé dans l'intervalle  $x \in [0, a]$ . En représentation  $X$ , les fonctions propres du hamiltonien de ce système sont

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (1.116)$$

et les énergies propres associées sont

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1.117)$$

(vous n'avez pas besoin de démontrer ce fait). Au temps  $t = 0$ , le système se trouve dans l'état

$$\psi(x, 0) = \sqrt{\frac{2}{9a}} [\sin 2\theta + 8 \cos^2 \theta \sin \theta] \quad \text{où} \quad \theta = \frac{\pi x}{a} \quad (1.118)$$

**A** Montrez que  $\psi(x, 0)$  correspond à un vecteur d'états de la forme

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{i=1}^3 \alpha_i |\phi_i\rangle \quad \text{où} \quad \alpha_1 = \alpha_3 = 2/3 \quad \text{et} \quad \alpha_2 = 1/3 \quad (1.119)$$

**B** Déterminez l'état au temps  $t$ . Écrivez le résultat en terme de  $E_1$  seulement et sans phase globale.

**C** On imagine un appareil de mesure imparfait qui ne permet que de distinguer si l'énergie du système est soit inférieure, soit supérieure ou égale à  $E = 3\hbar^2\pi^2/ma^2$ . Pour l'état au temps  $t$ , quelle est la probabilité de chacun de ces résultats? Quels sont les états possibles après la mesure?

**Problème 1.5 Théorème de Hellmann-Feynman**

Supposons que le hamiltonien  $H(\lambda)$  dépende d'un paramètre  $\lambda$  (champ magnétique, facteur géométrique, etc.). Démontrez l'égalité suivante, dite **théorème de Hellmann-Feynman** :

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \psi | \frac{dH}{d\lambda} | \psi \rangle \quad (1.120)$$

où  $|\psi(\lambda)\rangle$  est un vecteur propre de  $H(\lambda)$  avec valeur propre  $E(\lambda)$ . Indice : le fait que  $|\psi\rangle$  soit un vecteur propre normalisé de  $H$  est important.

**Problème 1.6 Sauts de particules**

Une molécule triatomique comporte trois atomes A, B et C, qui comportent chacun une orbitale dans laquelle peut résider un électron. Cet électron peut être décrit de manière simplifiée par un espace de Hilbert comportant trois états, notés  $|A\rangle$ ,  $|B\rangle$  et  $|C\rangle$ , dans lesquels l'électron est localisé sur l'atome respectif.

On suppose que le hamiltonien  $H$  permet à l'électron de sauter d'un atome à l'autre, donc que son action est la suivante :

$$H|A\rangle = \hbar\theta|B\rangle \quad H|B\rangle = \hbar\theta|A\rangle + \hbar\theta|C\rangle \quad H|C\rangle = \hbar\theta|B\rangle \quad (1.121)$$

où  $\theta$  est une amplitude de saut ayant les unités de la fréquence.

**A** Écrivez la représentation matricielle de  $H$  dans la base des états localisés  $\{|A\rangle, |B\rangle, |C\rangle\}$ . Calculez les états propres et les valeurs propres de  $H$ .

**B** Si l'électron est initialement localisé sur l'atome A, au temps  $t = 0$ , trouvez l'expression de l'état  $|\psi(t)\rangle$ . À quels moments l'électron sera-t-il exactement localisé sur l'atome C?

**C** On définit une observable décrivant le moment dipolaire électrique de l'électron, proportionnelle à sa position le long de la molécule. Si on adopte comme origine le centre de l'atome B, cette observable a l'expression suivante :

$$D = a|C\rangle\langle C| - a|A\rangle\langle A| \quad (1.122)$$

Calculez la valeur moyenne de  $D$  en fonction du temps.

**Problème 1.7 Projecteurs**

Soit  $K = |\psi\rangle\langle\phi|$  où  $|\psi\rangle$  et  $|\phi\rangle$  sont deux vecteurs quelconques de l'espace des états.

**A** À quelle condition  $K$  est-il hermitien?

**B** Calculez  $K^2$ . À quelle condition  $K$  est-il un projecteur?

**C** Montrez que  $K$  peut s'écrire sous la forme  $K = \lambda P_1 P_2$ , où  $\lambda$  est une constante et  $P_{1,2}$  sont des

projecteurs. Déterminez  $\lambda$ .

**Problème 1.8 Bras et kets**

Considérons les kets  $|\varphi_j\rangle$ , qui sont les états propres d'un opérateur hermitien  $H$  dans un espace de Hilbert de dimension finie, c'est-à-dire  $H|\varphi_j\rangle = E_j|\varphi_j\rangle$ . (Par exemple  $H$  pourrait être le hamiltonien d'un système quelconque, dans quel cas les  $E_j$  seraient les énergies propres du système.) L'opérateur  $U(i, j)$  est défini par :

$$U(i, j) = |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|$$

**A** Calculez l'adjoint  $U^\dagger(i, j)$  de  $U(i, j)$ .

**B** Calculez le commutateur  $[H, U(i, j)]$ .

**C** Démontrez la relation

$$U(i, j)U^\dagger(m, n) = \delta_{jn}U(i, m).$$

**D** Calculez  $\text{tr } U(i, j)$ , la trace de l'opérateur  $U(i, j)$ .

**E** Soit  $A$  un opérateur, avec éléments de matrice  $A_{ij} = \langle\varphi_i|A|\varphi_j\rangle$ . Démontrez la relation

$$A = \sum_{i,j} A_{ij}U(i, j).$$

**F** Montrez que  $A_{ij} = \text{tr}(AU^\dagger(i, j))$ .

**G** Montrez que  $\langle\varphi_i|[H, A]|\varphi_i\rangle = 0$ .

**Problème 1.9 Principe d'incertitude**

Soit  $A$  et  $B$  hermitiens. Montrez que si

$$\begin{aligned} [B, C] &= iA \\ [A, C] &= iB, \end{aligned}$$

alors

$$\Delta(AB)\Delta C \geq \frac{1}{2}|\langle A^2 \rangle + \langle B^2 \rangle|.$$

**Question 1.2**

Démontrez que les opérateurs conjugués  $\hat{p}$  et  $\hat{x}$  ne peuvent pas être représentés par des matrices d'ordre fini. Autrement dit, la relation de commutation  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  est impossible pour des matrices. Indice : prenez la trace de chaque côté de cette relation.



**Problème 1.10 Particule libre**

On s'intéresse à une particule libre de masse  $m$ .

**A** Supposons que cette particule soit dans un état  $|\psi\rangle$  tel que  $\langle\psi|\hat{x}|\psi\rangle = x_0$ . Est-il possible que l'état de la particule soit physiquement décrit par le ket  $|x_0\rangle$ ? Justifiez votre réponse.

**B** Supposons maintenant qu'au temps  $t = 0$ , la particule soit dans un état  $|\psi(0)\rangle$  tel que  $\langle\psi(0)|\hat{x}|\psi(0)\rangle = x_0$  et  $\langle\psi(0)|\hat{p}|\psi(0)\rangle = p_0$ . Déterminez  $\langle p(t)\rangle$  et  $\langle x(t)\rangle$ .

**C** Montrez que les fluctuations de position et d'impulsion sont reliées par

$$\frac{d^2\Delta(x)^2}{dt^2} = \frac{2}{m^2}\Delta(p)^2 \quad (1.123)$$

Trouvez la solution générale à cette équation et interprétez physiquement le résultat. Note : vous ne connaissez pas explicitement les conditions initiales à cette équation différentielle.

**Problème 1.11 Théorème du viriel**

Une particule de masse  $m$  est soumise à un potentiel central de la forme  $V(r) = \lambda r^\alpha$ . Le hamiltonien correspondant est

$$H = T + V(r) \quad T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (1.124)$$

**A** Exprimez le commutateur  $[H, \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}]$  en fonction de  $T$  et de  $V$ .

**B** Utilisez ce résultat pour montrer que, dans tout état propre de  $H$ , on a la relation  $2\langle T \rangle = \alpha\langle V \rangle$ .

**C** Montrez que, pour un potentiel central quelconque  $V(r)$ , cette relation devient

$$2\langle T \rangle = \left\langle r \frac{dV}{dr} \right\rangle \quad (1.125)$$

**D** On considère maintenant un ensemble de  $N$  particules de masses  $m_i$ , positions  $\mathbf{r}_i$  et impulsions  $\mathbf{p}_i$ , par exemple les électrons d'un atome complexe. Nous allons simplement supposer que la fonction d'énergie potentielle  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  est homogène, c'est-à-dire que

$$V(\lambda\mathbf{r}_1, \lambda\mathbf{r}_2, \dots, \lambda\mathbf{r}_N) = \lambda^\alpha V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.126)$$

Obtenez une relation entre l'énergie cinétique moyenne et l'énergie potentielle moyenne dans un état propre du hamiltonien, en utilisant le commutateur  $[H, G]$ , où le *viriel*  $G$  est défini par

$$G = \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (1.127)$$

**E** Exprimez l'énergie cinétique moyenne  $\langle T \rangle$  de l'ensemble des électrons en fonction de l'énergie totale  $E$  d'un atome complexe dans un état propre de  $H$ ? Soyez spécifiques sur la valeur de  $\alpha$  dans ce cas.

**Problème 1.12 Relation de Hausdorff**

**A**  $A$  et  $B$  étant deux opérateurs quelconques, démontrez la relation de Hausdorff :

$$e^{-A} B e^A = B + [B, A] + \frac{1}{2!} [[B, A], A] + \frac{1}{3!} [[[B, A], A], A] + \dots \quad (1.128)$$

Indice : remplacez  $A$  par  $tA$  et effectuez un développement de Taylor en  $t$ .

**B** Si  $[B, A] = cB$ , où  $c$  est une constante, montrez que

$$e^{-A} B e^A = e^c B \quad (1.129)$$

D'autre part, si  $[[B, A], A] = c^2 B$ , montrez que

$$e^{-A} B e^A = B \cosh(c) + [B, A] \frac{\sinh(c)}{c} \quad (1.130)$$

**C** Utilisez la relation de Hausdorff pour montrer que l'opérateur unitaire

$$T(\mathbf{a}) = \exp -i\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{a} / \hbar \quad (1.131)$$

effectue une translation lorsqu'appliqué à l'opérateur position  $\hat{\mathbf{r}}$ .

**Problème 1.13 Relation de Campbell-Baker-Hausdorff**

L'objet de cet exercice est de démontrer la formule de Campbell-Baker-Hausdorff :

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-[A,B]/2} \quad (1.132)$$

où le commutateur  $c = [A, B]$  est un nombre, c'est-à-dire commute avec  $A$  et  $B$ . Pour ce faire, nous allons étudier la fonction  $f(t) \equiv e^{A+tB}$  et la développer en série de puissances de  $t$  :

$$e^{A+B} = f(1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \quad (1.133)$$

où  $f^{(n)}$  est la  $n^e$  dérivée de  $f$ .

**A** Montrez que  $[B, A^n] = -ncA^{n-1}$ .

**B** Montrez que

$$\frac{d}{dt}(A+tB)^n = -\frac{1}{2}n(n-1)c(A+tB)^{n-2} + n(A+tB)^{n-1}B \quad (1.134)$$

**C** Montrez que

$$\frac{d^n}{dt^n} e^{A+tB} = e^{A+tB} (B - c/2)^n \quad (1.135)$$

**D** Démontrez enfin la formule de Campbell-Baker-Hausdorff à l'aide du développement de Taylor ci-haut.

**Problème 1.14 Produits tensoriels d'opérateurs**

**A** Si  $A_1$  et  $B_1$  agissent sur l'espace  $\mathcal{E}_1$ , alors que  $A_2$  et  $B_2$  agissent sur l'espace  $\mathcal{E}_2$ , montrez que  $(A_1 \otimes A_2)(B_1 \otimes B_2) = (A_1 A_2) \otimes (B_1 B_2)$

**B** Si  $A$  et  $B$  agissent sur l'espace  $\mathcal{E}_1$  et  $C$  sur l'espace  $\mathcal{E}_2$ , montrez que  $[A \otimes \mathbb{I}, B \otimes C] = [A, B] \otimes C$ .

**Problème 1.15 Produit tensoriel de matrices**

On considère deux matrices et deux vecteurs

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 5 & 1 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \quad u = \begin{pmatrix} 2 \\ 8 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad v = \begin{pmatrix} 3 \\ 4 \end{pmatrix}$$

**A** Écrivez la matrice  $C = A \otimes B$  et le vecteur  $w = u \otimes v$ .

**B** Calculez les vecteurs  $u' = Au$  et  $v' = Bv$ .

**C** Par un calcul direct, montrez que  $Cw = u' \otimes v'$ .

**Problème 1.16 Clônage quantique**

Montrez qu'il n'existe pas de transformation unitaire qui clone un état quantique arbitraire, c'est-à-dire qui agit de la façon suivante  $U(|\psi\rangle \otimes |0\rangle) = |\psi\rangle \otimes |\psi\rangle$  pour tout état  $|\psi\rangle$ .

**Problème 1.17 Méthode de Rayleigh-Ritz appliquée au problème de Kepler**

Considérez une particule de charge  $e$  et de masse  $m$  en trois dimensions dans un puits de potentiel coulombien, avec hamiltonien

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.136)$$

Minimisez le rapport de Rayleigh-Ritz dans une famille de gaussiennes  $\psi(\mathbf{r}|a) = \exp(-r^2/2a^2)$ , en fonction de  $a$ . Exprimez votre réponse pour  $a$  et l'énergie et fonction du rayon de Bohr  $a_0$  et de

l'énergie exacte – Ry de l'état fondamental dans ce cas :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad \text{Ry} = \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \quad (1.137)$$

**Problème 1.18 Méthode de Rayleigh-Ritz**

Appliquez la méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz pour trouver l'énergie du fondamental des hamiltoniens suivants en dimension 1 :

**A**

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.138)$$

**B**

$$H = \frac{p^2}{2m} + \lambda x^4 \quad (1.139)$$

Dans les deux cas, utilisez une famille de gaussiennes :  $\psi(x|a) = e^{-x^2/2a^2}$ .

## CHAPITRE 2

# L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

L'oscillateur harmonique est un système physique omniprésent.

1. Il modélise le mouvement d'une particule près du minimum d'un puits de potentiel, là où l'approximation quadratique est acceptable. Plus généralement, il permet de traiter le problème des **petites oscillations** autour d'un minimum d'énergie potentielle dans un système à plusieurs degrés de liberté. On a alors affaire à un problème de plusieurs oscillateurs indépendants qui résulte de la diagonalisation d'une forme quadratique.
2. On peut montrer que le champ électromagnétique est en fait une collection infinie d'oscillateurs harmoniques, un oscillateur par mode d'oscillation du champ. Cette réalisation de l'oscillateur harmonique est peut-être la plus importante.
3. La description d'un système de plusieurs particules identiques de type boson se fait à l'aide d'oscillateurs harmoniques. Il s'agit ici d'une application similaire à la description du champ électromagnétique, sauf que les photons sont remplacés par d'autres particules obéissant à la statistique de Bose.

---

### A États propres de l'oscillateur harmonique

Dans cette section nous allons résoudre le problème de l'oscillateur harmonique, c'est-à-dire construire les états propres et les valeurs propres du hamiltonien, sans avoir recours à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Nous allons plutôt utiliser une méthode purement algébrique, basée uniquement sur les relations de commutation de certains opérateurs.

---

#### 2.A.1 Opérateurs d'échelle

Le Hamiltonien de l'oscillateur harmonique est

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (2.1)$$

Déjà en mécanique de Hamilton on trouve qu'il est utile d'introduire la variable complexe suivante :

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2}} \left( x + i \frac{p}{m\omega} \right) \quad a^* = \sqrt{\frac{m\omega}{2}} \left( x - i \frac{p}{m\omega} \right) \quad (2.2)$$

Chapitre 2. L'oscillateur harmonique

dont les crochets de Poisson mutuels et avec  $H$  sont

$$\{a, a^*\} = -i \quad \{a, H\} = -i\omega a \quad (2.3)$$

Dans la version quantique du problème, on introduit donc l'opérateur non hermitien suivant (notation identique, puisque nous n'utiliserons plus la version classique désormais) :

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \quad (2.4)$$

Notez la différence : un facteur de  $\hbar^{-1/2}$  supplémentaire apparaît, et les variables classiques  $x$  et  $p$  ont été remplacées par des observables quantiques. Il est utile de définir la longueur caractéristique

$$\ell = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (2.5)$$

en fonction de laquelle les opérateurs ci-dessus deviennent

$$a = \frac{1}{\ell} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \quad a^\dagger = \frac{1}{\ell} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \hat{x} - i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \quad (2.6)$$

On constate que

$$\begin{aligned} aa^\dagger &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left( \hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{m^2\omega^2} - i \frac{1}{m\omega} [\hat{x}, \hat{p}] \right) = \frac{m\omega}{2\hbar} \left( \hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{m^2\omega^2} \right) + \frac{1}{2} \\ a^\dagger a &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left( \hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{m^2\omega^2} + i \frac{1}{m\omega} [\hat{x}, \hat{p}] \right) = \frac{m\omega}{2\hbar} \left( \hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{m^2\omega^2} \right) - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Il s'ensuit que

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (2.8)$$

En fonction de ces opérateurs, le hamiltonien s'exprime comme suit :

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (aa^\dagger + a^\dagger a) = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (2.9)$$

où on a mis à profit le commutateur (2.8) pour passer à la dernière expression. Il est d'usage de définir l'opérateur

$$N := a^\dagger a \quad (2.10)$$

en fonction duquel le hamiltonien est simplement

$$H = \hbar\omega \left( N + \frac{1}{2} \right) \quad (2.11)$$

Enfin, les commutateurs de  $N$  avec les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  sont

$$\begin{aligned} [N, a] &= [a^\dagger a, a] = [a^\dagger, a] a = -a \\ [N, a^\dagger] &= [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger [a, a^\dagger] = a^\dagger \end{aligned} \quad (2.12)$$

ou, en somme,

$$[N, a] = -a \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger \quad (2.13)$$

## 2.A.2 États propres

### Théorème 2.1

Les valeurs propres de l'opérateur  $N$  sont les entiers naturels  $n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) et les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  relient les vecteurs propres associés entre eux de la manière suivante :

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad a|0\rangle = 0 \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (2.14)$$

**Preuve:** Premièrement, montrons que si  $|n\rangle$  est un état propre de  $N$  avec valeur propre  $n$  (pas nécessairement un entier à ce stade), alors  $a|n\rangle$ , s'il est non nul, est un vecteur propre de  $N$  de valeur propre  $n-1$ . Cela découle de la première des relations (2.13), qu'on applique sur  $|n\rangle$  :

$$Na|n\rangle = aN|n\rangle - a|n\rangle = (n-1)a|n\rangle \quad (2.15)$$

ce qui démontre que  $a|n\rangle$  est un état propre de  $N$  de valeur propre  $n-1$ . De même, on montre que  $a^\dagger|n\rangle$  est un état propre de  $N$  de valeur propre  $n+1$  :

$$Na^\dagger|n\rangle = a^\dagger N|n\rangle + a^\dagger|n\rangle = (n+1)a^\dagger|n\rangle \quad (2.16)$$

La normalisation de ces états propres se calcule directement à l'aide de la définition de  $N$  ou du commutateur (2.8) :

$$\|a|n\rangle\|^2 = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|N|n\rangle = n \quad \|(a^\dagger|n\rangle)\|^2 = \langle n|aa^\dagger|n\rangle = \langle n|(N+[a, a^\dagger])|n\rangle = n+1 \quad (2.17)$$

ce qui démontre bien que  $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$  et que  $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ . Cela entraîne aussi que les états propres dont les valeurs propres sont espacées d'un entier forment une suite sur laquelle on peut progresser vers la droite en appliquant l'opérateur  $a^\dagger$ , et vers la gauche en appliquant son conjugué  $a$  :

$$\begin{array}{ccccccc} \cdots & \xrightarrow{a^\dagger} & |n-1\rangle & \xrightarrow{a^\dagger} & |n\rangle & \xrightarrow{a^\dagger} & |n+1\rangle & \xrightarrow{a^\dagger} & \cdots \\ & \xleftarrow{a} & & \xleftarrow{a} & & \xleftarrow{a} & & \xleftarrow{a} & \end{array} \quad (2.18)$$

Par contre, la norme doit être positive, ce qui entraîne que  $n$  doit être positif ou nul. La seule façon d'y arriver est que  $n=0$  fasse partie de la chaîne, ce qui permet de tronquer celle-ci. Donc  $n$  est nécessairement un entier naturel, l'état  $|0\rangle$  est le premier de la chaîne, et l'opération  $a|0\rangle$  donne l'état nul.

Les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  sont appelés **opérateurs d'échelle** car ils permettent de descendre et de monter les « barreaux » d'une échelle qui représentent les différents états  $|n\rangle$ . L'opérateur  $N$  est appelé « opérateur du nombre », car ses valeurs propres sont les entiers naturels.

L'état propre  $|n\rangle$  s'obtient de l'état fondamental  $|0\rangle$  par  $n$  applications successives de l'opérateur  $a^\dagger$ , tout en tenant compte du facteur de normalisation :

$$|1\rangle = a^\dagger|0\rangle \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger)^2|0\rangle \quad \cdots \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle \quad (2.19)$$

Puisque  $H = \hbar\omega(N + \frac{1}{2})$ , les états propres du hamiltonien sont ceux de  $N$ , et les énergies propres

sont simplement

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (2.20)$$

En particulier, l'énergie de l'état fondamental est  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ . Notons que, classiquement, l'énergie minimale de l'oscillateur est nulle (énergies cinétique et potentielle nulles), correspondant à une particule au repos située à  $x = 0$ . En mécanique quantique, le principe d'incertitude interdit que la particule ait à la fois une position et une impulsion bien définies, de sorte que l'état fondamental présente un certain étalement dans l'espace et que son énergie est strictement positive.

### 2.A.3 Opérateurs position et impulsion

Les relations (2.6) peuvent être inversées pour exprimer les opérateurs  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  en fonction des opérateurs d'échelle :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \quad \hat{p} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a - a^\dagger) \quad (2.21)$$

ou encore

$$\hat{x} = \ell \frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}} \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i\ell} \frac{a - a^\dagger}{\sqrt{2}} \quad (2.22)$$

Ces relations, conjuguées aux relations (2.14), nous permettent d'obtenir les éléments de matrice suivants pour les opérateurs  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  :

$$\begin{aligned} \langle n+1 | \hat{x} | n \rangle &= \langle n | \hat{x} | n+1 \rangle^* = \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}} = \ell \sqrt{\frac{n+1}{2}} \\ \langle n+1 | \hat{p} | n \rangle &= \langle n | \hat{p} | n+1 \rangle^* = -\frac{1}{i} \sqrt{\frac{(n+1)m\omega\hbar}{2}} = im\omega\ell \sqrt{\frac{n+1}{2}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Tous les autres éléments de matrice de ces opérateurs sont nuls.

### 2.A.4 Fonctions d'onde

En représentation  $X$ , les opérateurs d'échelle prennent la forme

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \quad (2.24)$$

En définissant la variable sans unités  $u = x/\ell$ , on peut récrire ces opérateurs ainsi :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( u + \frac{d}{du} \right) \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( u - \frac{d}{du} \right) \quad (2.25)$$

et donc la relation  $a|0\rangle = 0$  définissant l'état fondamental devient

$$u\psi_0 + \frac{d\psi_0}{du} = 0 \quad (2.26)$$



où  $\psi_0(u)$  est la fonction d'onde associée. Or, en dérivant par rapport à  $u^2$ , on trouve plutôt

$$\frac{d\psi_0}{d(u^2)} = \frac{d\psi_0}{du} \frac{du}{d(u^2)} = \frac{1}{2u} \frac{d\psi_0}{du} = -\frac{1}{2}\psi_0 \quad (2.27)$$

où on a substitué (2.26) à la dernière égalité. La solution à cette équation est  $\psi_0(u) = C e^{-u^2/2}$ , soit une gaussienne de largeur  $\ell$ , en fonction de  $x$ . La constante  $C$  est déterminée par la condition de normalisation

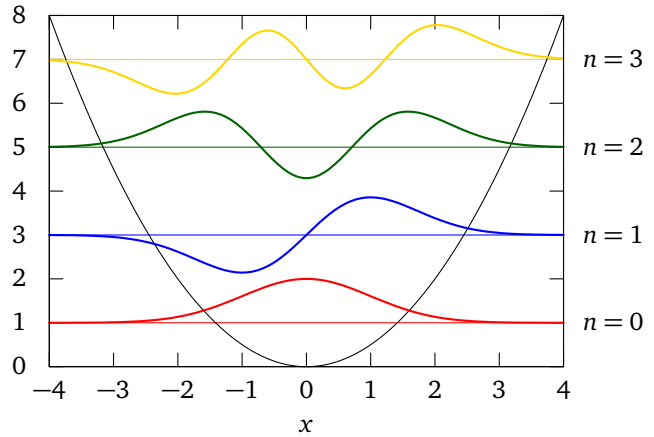
$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_0(x/\ell)|^2 = 1 \quad (2.28)$$

Une fois normalisée, la fonction d'onde de l'état fondamental est

$$\psi_0(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\ell}} e^{-u^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\ell}} e^{-x^2/2\ell^2} \quad (2.29)$$

**FIGURE 2.1**

Les 4 premières fonctions propres de l'oscillateur harmonique, décalées verticalement pour plus de clarté. Le potentiel quadratique  $V(x)$  est illustré également.



Les fonctions plus élevées sont obtenues en appliquant  $a^\dagger$  à répétition, ce qui donne

$$\psi_n(u) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( u - \frac{d}{du} \right)^n \psi_0(u) \quad (2.30)$$

Comme la gaussienne demeure intacte après l'application des dérivées, ces fonctions sont des polynômes en  $u$ , les polynômes de Hermite  $H_n(u)$ , multipliés par la gaussienne :

$$\psi_n(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\ell}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(u) e^{-u^2/2} \quad (2.31)$$

Les 4 premières fonctions sont illustrées sur la figure 2.1.

## B Mouvement dans un champ magnétique : niveaux de Landau

Comme exemple d'application de l'oscillateur harmonique, nous allons étudier le mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique uniforme. Nous allons supposer que ce champ est orienté selon l'axe  $\mathbf{z}$  :  $\mathbf{B} = B\mathbf{z}$  (dans cette notation,  $B$  peut être négatif ou positif).

Le hamiltonien d'une particule de charge  $e$  dans un champ magnétique est donné par couplage minimal, en remplaçant l'impulsion par  $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$ , où  $\mathbf{A}$  est le potentiel vecteur associé à  $\mathbf{B}$  :

$$H = \frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2}{2m} \quad (2.32)$$

Le potentiel vecteur n'est pas déterminé de manière unique par le champ  $\mathbf{B}$ , car la relation  $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$  nous laisse le choix d'ajouter à  $\mathbf{A}$  le gradient d'une fonction  $f$ , sans affecter  $\mathbf{B}$ , puisque que  $\nabla \wedge \nabla f \equiv 0$ . Un choix fréquent dans la situation présente est la « jauge de Landau » :

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0) \implies \mathbf{B} = \frac{\partial A_y}{\partial x} \mathbf{z} = B\mathbf{z} \quad (2.33)$$

Le hamiltonien quantique, dans cette jauge, s'écrit donc

$$H = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - eB\hat{x})^2}{2m} \quad (2.34)$$

Le hamiltonien commute manifestement avec  $\hat{p}_z$  et  $\hat{p}_y$ , qui sont alors des constantes du mouvement, que nous pouvons remplacer par leurs valeurs propres  $p_z$  et  $p_y$ . On peut ensuite récrire le hamiltonien ainsi :

$$H = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{e^2 B^2}{2m} \left( \hat{x} - \frac{p_y}{eB} \right)^2 \quad (2.35)$$

Nous allons ignorer dans ce qui suit le terme en  $p_z$ . Dans la plupart des situations d'intérêt, la particule chargée est confinée dans un espace bidimensionnel (une hétérostructure) et  $\hat{p}_z$  n'apparaît pas tel quel dans le problème. Le reste du hamiltonien est un oscillateur harmonique, exprimé en fonction d'une position déplacée  $\hat{x}' = \hat{x} - p_y/eB$ . En introduisant la **fréquence cyclotron**

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad \text{et la longueur magnétique} \quad \ell_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \quad (2.36)$$

on écrit

$$H = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (\hat{x}')^2 \quad \hat{x}' = \hat{x} - \frac{p_y \ell_B^2}{\hbar} \quad [\hat{x}', \hat{p}_x] = i\hbar \quad (2.37)$$

Les niveaux d'énergie sont donc

$$E_n = \hbar \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.38)$$

et sont appelés **niveaux de Landau**.

À la différence de l'oscillateur harmonique simple, les niveaux de Landau sont dégénérés, car à chaque valeur de  $n$  correspondent plusieurs valeurs de la composante  $p_y$ , qui n'affectent pas l'énergie. Comment peut-on quantifier cette dégénérescence? Il faut pour cela supposer que l'étendue

du système dans la direction  $y$  est finie, disons de largeur  $L_y$ . Pour simplifier les choses, nous allons utiliser des conditions aux limites périodiques dans cette direction, c'est-à-dire que nous allons imposer la condition  $\psi(x, y + L_y) = \psi(x, y)$ . Cela a pour effet de quantifier les valeurs de  $p_y$  à des multiples entiers de  $2\pi\hbar/L$  :

$$p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L_y} \quad \text{de sorte que} \quad e^{ip_y L_y/\hbar} = 1 \quad (2.39)$$

Cela laisse tout de même un nombre infini de valeurs de  $p_y$  possibles.

Par contre, si on impose des conditions aux limites périodiques dans la direction  $x$  également, sur une longueur  $L_x$ , alors il existe une translation  $p_y/eB$  « maximale », d'une distance  $L_x$ , qui nous fait revenir au point de départ :

$$\frac{p_y}{eB} = L_x \implies n_y|_{\max} = \frac{eBL_x L_y}{2\pi\hbar} = \frac{eB\mathcal{A}}{h} \quad (2.40)$$

où  $\mathcal{A}$  est l'aire du système. Le produit  $B\mathcal{A}$  est simplement le flux magnétique  $\Phi$  traversant le système. Les translations qui vont au-delà de cette translation maximale sont redondantes et décrivent les mêmes états quantiques. Si on définit le quantum de flux magnétique  $\Phi_0$  comme

$$\Phi_0 = \frac{h}{e} \quad (2.41)$$

alors la valeur maximale de  $n_y$ , donc la dégénérescence  $N$  de chaque niveau de Landau, est

$$N = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (2.42)$$

Comme chaque niveau est dégénéré, le choix des états propres n'est pas unique. Selon notre choix de jauge pour  $\mathbf{A}$ , les états propres sont les fonctions propres  $\psi_n$  de l'oscillateur harmonique, centrées à la position

$$x_{n_y} = \frac{p_y}{eB} = \frac{2\pi\hbar n_y}{L_y eB} = \frac{2\pi n_y \ell_B^2}{L_y} \quad (2.43)$$

multipliées par des ondes progressives (exponentielles complexes) en fonction de  $y$  :

$$\Psi_{n,n_y}(x, y) = \psi_n(x - x_{n_y}) e^{i2\pi n_y y/L_y} \quad (2.44)$$

où  $\psi_n(x)$  est la fonction d'onde associée au  $n^e$  état propre de l'oscillateur harmonique. Pour une valeur donnée de  $n$ , on pourrait construire des combinaisons linéaires des fonctions propres ci-dessus avec des valeurs de  $n_y$  différentes et obtenir ainsi d'autres fonctions propres tout aussi valables.

## C Le champ électromagnétique

Le champ électromagnétique est l'un des premiers systèmes à avoir été quantifié formellement. Il fut alors démontré que ce système est en fait une collection d'oscillateurs harmoniques découplés, chaque mode d'oscillation étant associé à un oscillateur différent.<sup>1</sup> Il s'agit en fait de l'une des premières et des plus importantes applications de la théorie de l'oscillateur harmonique.

1. M. Born, W. Heisenberg, and P. Jordan, *Zur quantenmechanik II*, Zeitschrift für Physik 35 (1926), 557615.

### 2.C.1 Modes électromagnétiques dans une cavité simplifiée

Nous ne démontrerons pas cette correspondance dans toute sa splendeur, mais nous allons tout de même en donner une bonne idée. L'une des difficultés associées à cette démonstration est le caractère continu du champ électromagnétique, ce qui se traduit par un continuum de modes d'oscillations possibles. Pour pallier cette difficulté, nous n'allons considérer que des ondes électromagnétiques se propageant dans la direction  $z$ , entre deux parois parfaitement réfléchissantes séparées par une distance  $L$ . On peut penser, par exemple, à une cavité de type Fabry-Pérot. Les parois situées à  $z = 0$  et  $z = L$  sont faites d'un conducteur parfait qui force le champ électrique transverse (les composantes  $E_x$  et  $E_y$ ) à s'annuler à  $z = 0$  et à  $z = L$ . Ceci entraîne que ces composantes du champ peuvent être exprimées comme des séries de Fourier :

$$\begin{aligned} E_x(z, t) &= \sum_{m>0} E_{xm}(t) \sin q_m z \\ E_y(z, t) &= \sum_{m>0} E_{ym}(t) \sin q_m z \end{aligned} \quad q_m = \frac{m\pi}{L} \quad (2.45)$$

Les coefficients de Fourier  $E_{xm}$  et  $E_{ym}$  dépendent du temps, et vont constituer les véritables variables dynamiques du système. Les autres composantes de  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  sont déterminées par les équations de Maxwell dans le vide :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 & \nabla \wedge \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \nabla \wedge \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (2.46)$$

En supposant que les champs ne dépendent que de  $z$  et de  $t$ , ces équations deviennent

$$\begin{aligned} (a) \quad \frac{\partial B_z}{\partial z} &= 0 & (c) \quad \frac{\partial E_z}{\partial z} &= 0 \\ (b) \quad \frac{\partial B_y}{\partial z} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial E_x}{\partial t} &= 0 & (d) \quad -\frac{\partial E_y}{\partial z} + \frac{\partial B_x}{\partial t} &= 0 \\ (e) \quad \frac{\partial B_x}{\partial z} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial E_y}{\partial t} &= 0 & (f) \quad \frac{\partial E_x}{\partial z} + \frac{\partial B_y}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

La première ligne nous dit que les composantes  $E_z$  et  $B_z$  seront constantes dans l'espace, comme si elles faisaient partie d'un champ externe qui n'est pas affecté par les miroirs. Nous allons donc supposer que ce champ externe au dispositif est nul.

En substituant le développement (2.45) dans l'équation (b) ci-dessus, on trouve

$$\frac{\partial B_y}{\partial z} = -\frac{1}{c^2} \sum_{m>0} \dot{E}_{xm}(t) \sin q_m z \quad \text{et donc} \quad B_y = \frac{1}{c^2} \sum_{m>0} \frac{1}{q_m} \dot{E}_{xm}(t) \cos q_m z \quad (2.48)$$

De même, en substituant dans l'équation (c), on trouve

$$B_x = -\frac{1}{c^2} \sum_{m>0} \frac{1}{q_m} \dot{E}_{ym}(t) \cos q_m z \quad (2.49)$$

Le champ magnétique est donc déterminé par le champ électrique.

Quel serait le hamiltonien d'un tel système? Il est bien connu en électromagnétisme que l'énergie électrique est une intégrale sur l'espace du carré du champ électrique :

$$U_E = \frac{1}{2} \epsilon_0 \int d^3 r \mathbf{E}^2 \quad \text{alors que l'énergie magnétique est} \quad U_B = \frac{1}{2\mu_0} \int d^3 r \mathbf{B}^2 = \frac{1}{2} c^2 \epsilon_0 \int d^3 r \mathbf{B}^2 \quad (2.50)$$

En substituant les développements ci-dessus pour  $\mathbf{E}$ , on trouve

$$U_E = \frac{1}{2} \epsilon_0 \sum_{m,n} \int d^3 r [E_{x,m} E_{x,n} + E_{y,m} E_{y,n}] \sin q_m z \sin q_n z \quad (2.51)$$

Les modes associés à des valeurs différentes de  $q_m$  sont orthogonaux :

$$\int d^3 r \sin q_m z \sin q_n z = \mathcal{A} \frac{1}{2} L \delta_{mn} \quad (2.52)$$

où  $\mathcal{A}$  est l'aire transversale sur laquelle on intègre. En principe, il faut intégrer sur tout l'espace, donc considérer une cavité infinie, ce qui n'est pas très naturel! Nous allons supposer que  $\mathcal{A}$  est grand, mais fini. Le produit  $\mathcal{V} = \mathcal{A} L$  est alors le volume de la cavité. L'énergie électrique prend donc la forme

$$U_E = \frac{1}{4} \epsilon_0 \mathcal{V} \sum_m [E_{x,m}^2 + E_{y,m}^2] \quad (2.53)$$

On montre de manière identique que l'énergie magnétique prend la forme

$$U_B = \frac{1}{4} \epsilon_0 \mathcal{V} \sum_m \frac{1}{\omega_m^2} [\dot{E}_{x,m}^2 + \dot{E}_{y,m}^2] \quad (2.54)$$

où on a introduit la fréquence  $\omega_m = c q_m$ . Pour exploiter l'analogie avec l'oscillateur harmonique, nous allons définir de nouvelles variables

$$Q_{xm} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \mathcal{V}}{2}} \frac{1}{\omega_m} E_{xm} \quad \text{et} \quad Q_{ym} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \mathcal{V}}{2}} \frac{1}{\omega_m} E_{ym} \quad (2.55)$$

en fonction desquelles l'énergie totale s'écrit

$$U_B + U_E = \frac{1}{2} \sum_m [\dot{Q}_{xm}^2 + \omega_m^2 Q_{xm}^2 + \dot{Q}_{ym}^2 + \omega_m^2 Q_{ym}^2] \quad (2.56)$$

Nous avons donc affaire, en apparence, à une collection d'oscillateurs harmoniques, soit deux pour chaque valeur de  $m$ . Dans cette analogie, l'énergie magnétique correspond à l'énergie cinétique et l'énergie électrique à l'énergie potentielle. Il faudrait ensuite exprimer le lagrangien comme suit :

$$L_{EM} = \frac{1}{2} \sum_m [\dot{Q}_{xm}^2 - \omega_m^2 Q_{xm}^2 + \dot{Q}_{ym}^2 - \omega_m^2 Q_{ym}^2] \quad (2.57)$$

et le moment conjugué  $P_m$  associé à la variable  $Q_m$  serait simplement  $P_m = \dot{Q}_m$ . Le hamiltonien se construit ensuite par transformation de Legendre et on trouve naturellement

$$H_{EM} = \frac{1}{2} \sum_m [P_{xm}^2 + \omega_m^2 Q_{xm}^2 + P_{ym}^2 + \omega_m^2 Q_{ym}^2] \quad (2.58)$$

avec les relations de commutation canoniques

$$[Q_{\alpha m}, P_{\beta n}] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn} \quad (\alpha, \beta \in \{x, y\}) \quad (2.59)$$

**Remarques :**

- ◆ La fréquence  $\omega_m$  est quantifiée en fonction de la longueur de la cavité :

$$\omega_m = \frac{c m \pi}{L} \quad (2.60)$$

- ◆ Notre traitement est très simplifié : une véritable cavité électromagnétique est presque fermée de tous les côtés, ce qui entraîne que des ondes électromagnétiques stationnaires se propagent dans les trois directions. Si la cavité est un parallélépipède de côtés  $(L_x, L_y, L_z)$ , on montre que les fréquences d'oscillation sont indexées par trois indices entiers  $(m_x, m_y, m_z)$  :

$$\omega(m_x, m_y, m_z) = c\pi \sqrt{\left(\frac{m_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{m_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{m_z}{L_z}\right)^2} \quad (2.61)$$

où au moins un des trois entiers doit être non nul. Mais le résultat final est le même : le système est quand même une collection d'oscillateurs harmoniques dont les fréquences sont quantifiées et bien séparées les unes des autres.

- ◆ Pour chaque fréquence, deux modes existent avec des polarisations perpendiculaires ( $x$  et  $y$ ). Dans une véritable cavité rectangulaire, ce type de dégénérescence n'existe que si les trois côtés  $(L_x, L_y, L_z)$  ont des relations particulières.
- ◆ S'il n'y avait pas de cavité, pas de parois, que deviendrait ce résultat ? Nous aurions alors affaire à un continuum de vecteurs d'onde  $\mathbf{q}$ . Ce continuum pourrait être mathématiquement apprivoisé en supposant que l'espace n'est pas infini, mais qu'il forme une structure périodique de longueur  $L$  dans chaque direction (on peut prendre la limite  $L \rightarrow \infty$  à la fin des calculs). Cette astuce confine les valeurs de  $\mathbf{q}$  à un ensemble infini, mais discret, où

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{L}(m_x, m_y, m_z) \quad m_\alpha \in \mathbb{Z} \quad (2.62)$$

La fréquence associée au vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est alors  $\omega_{\mathbf{q}} = c|\mathbf{q}|$  et à chaque vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  on associe deux polarisations perpendiculaires à  $\mathbf{q}$ . À chaque vecteur d'onde et à chaque polarisation correspond alors un oscillateur harmonique.

- ◆ Comment peut-on comprendre le rôle de l'énergie électrique comme énergie potentielle et de l'énergie magnétique comme énergie cinétique ? En fait, ce n'est pas nécessaire. On aurait tout aussi bien pu échanger les deux rôles. C'est d'ailleurs ce qui se produit quand on procède à la quantification du champ électromagnétique dans les cours plus avancés, où le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  joue le rôle de variable dynamique fondamentale.

## 2.C.2 Photons

Maintenant que nous avons « démontré » l'équivalence entre un mode de propagation du champ électromagnétique et un oscillateur harmonique, nous pouvons identifier les états propres du champ électromagnétique quantifié. On doit introduire les opérateurs d'échelle

$$a_{xm} = \sqrt{\frac{\omega_m}{2\hbar}} \left( Q_{xm} + i \frac{P_{xm}}{\omega_m} \right) \quad a_{xm}^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_m}{2\hbar}} \left( Q_{xm} - i \frac{P_{xm}}{\omega_m} \right) \quad (2.63)$$

dont les relations de commutations sont

$$[a_{\alpha m}, a_{\beta n}^\dagger] = \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn} \quad (\alpha, \beta \in \{x, y\}) \quad (2.64)$$

Fait à noter : les opérateurs d'échelle associés à des modes différents (polarisation ou fréquences différentes) commutent entre eux.

En fonction de ces opérateurs, le hamiltonien du champ électromagnétique devient

$$H_{EM} = \sum_{m,\alpha} \hbar\omega_m \left[ a_{\alpha m}^\dagger a_{\alpha m} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.65)$$

Comme le système est une somme d'oscillateurs harmoniques découplés, l'espace de Hilbert global est le produit tensoriel des différents espaces de Hilbert  $\mathcal{E}_{m\alpha}$  associés à chacun des oscillateurs :

$$\mathcal{E} = \bigotimes_{m,\alpha} \mathcal{E}_{m\alpha} \quad (2.66)$$

Un état du système est donc spécifié par une collection d'indices entiers  $n_{m\alpha}$ , chacun d'entre eux indiquant l'état de l'oscillateur associé :

$$|n_{m\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{m\alpha}!}} (a^\dagger)^{n_{m\alpha}} |0\rangle \quad (2.67)$$

On pourrait donc noter un état général de la manière suivante :

$$|n_{1x}\rangle \otimes |n_{1y}\rangle \otimes |n_{2x}\rangle \otimes |n_{2y}\rangle \otimes \dots = |n_{1x}, n_{1y}, n_{2x}, n_{2y}, \dots\rangle \quad (2.68)$$

L'énergie d'un tel état serait, par rapport au fondamental,

$$E = (n_{1x} + n_{1y})\hbar\omega_1 + (n_{2x} + n_{2y})\hbar\omega_2 + \dots = \hbar \sum_{m,\alpha} n_{m\alpha} \omega_m \quad (2.69)$$

Chaque mode d'oscillation porte donc une énergie quantifiée en multiples de  $\hbar\omega_m$ . Chaque paquet d'énergie  $\hbar\omega_m$  constitue ce qu'on appelle un **photon**. L'opérateur d'échelle  $a_{\alpha m}^\dagger$  se trouve à créer un tel paquet d'énergie (ou quantum) dans le mode d'oscillation  $(\alpha, m)$  et est dans ce contexte appelé **opérateur de création**. De même, son conjugué hermitien  $a_{\beta m}$  est appelé **opérateur d'annihilation**. Ces paquets sont associés à des particules, car on peut montrer que, dans le vide, chacun d'entre eux contribue  $\hbar\mathbf{q}$  à la quantité de mouvement totale du champ électromagnétique,  $\mathbf{q}$  étant le vecteur d'onde.

### Le photon a-t-il une fonction d'onde?

La fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  d'une particule est formellement définie par l'expression  $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle$  et suppose l'existence d'une base des états propres de la position. Pour plusieurs particules ou un système mécanique général, c'est l'espace des configurations, tel que défini dans la mécanique de Lagrange, qui remplace l'espace  $\mathbb{R}^3$ . La fonction d'onde serait alors définie dans l'espace des configurations. Qu'en est-il pour un photon? Il est clair que le photon n'a pas de fonction d'onde au sens donné à cette expression pour une particule. Le photon est un état propre du champ électromagnétique, et ce dernier peut être décrit dans un espace de configurations de dimension infinie, où les coefficients  $Q_{m\alpha}$  introduits plus haut servent de coordonnées. La fonction d'onde du champ électromagnétique serait donc un objet qui dépend d'un nombre infini de variables :

$$\Psi(Q_{1x}, Q_{1y}, Q_{2x}, Q_{2y}, \dots) \quad (2.70)$$

Par contre un photon individuel n'a pas de fonction d'onde. Qu'est-ce qui interfère alors dans une expérience de fentes d'Young réalisée avec des photons? Le champ électrique, bien sûr; la description du phénomène d'interférence dans ce cas est préférablement faite directement en fonction des opérateurs comme  $\mathbf{E}$ .

## D États cohérents

### 2.D.1 Superposition d'états stationnaires

Le théorème d'Ehrenfest (1.12) stipule comment évolue la valeur moyenne d'une observable en fonction du temps. En particulier, la valeur moyenne de la position de l'oscillateur harmonique obéit à l'équation suivante :

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}, H] \rangle = \frac{1}{m} \langle p \rangle \quad (2.71)$$

ce qui est identique à l'équation classique correspondante. Cependant, dans un état stationnaire de l'oscillateur harmonique, les valeurs moyennes  $\langle x \rangle$  et  $\langle p \rangle$  sont nulles en tout temps; le théorème d'Ehrenfest ne donne donc rien d'intéressant dans ce cas.

Supposons par contre que l'état  $|\psi\rangle$  soit une superposition de deux états stationnaires, disons les états  $|n\rangle$  et  $|n+1\rangle$ . L'état le plus général de ce type a la forme

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |n\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |n+1\rangle \quad (2.72)$$

ou  $\theta \in [0, \pi]$  et  $\phi \in [0, 2\pi]$ . Cette forme sera étudiée plus en détail à la page 89. Calculons la valeur moyenne de  $\hat{x}$  dans cet état; seuls les termes impliquant à la fois  $|n\rangle$  et  $|n+1\rangle$  (les termes croisés) contribuent :

$$\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} [e^{i\phi} \langle n | \hat{x} | n+1 \rangle + \text{c.h.}] \quad (2.73)$$



Selon l'éq. (2.23), ceci revient à

$$\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = 2\ell \cos \phi \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} = \ell \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sin \theta \cos \phi \quad (2.74)$$

Comment cette valeur moyenne évolue-t-elle en fonction du temps? Il suffit pour répondre à cette question de multiplier les états  $|n\rangle$  et  $|n+1\rangle$  par leurs facteurs d'évolution temporelle, soit  $e^{-iE_n t/\hbar}$  et  $e^{-iE_{n+1} t/\hbar}$ , respectivement. Ce qui compte en fait est la phase relative des deux états, soit  $e^{-i(E_{n+1}-E_n)t/\hbar} = e^{-i\omega t}$ . Cette phase relative oscille à la fréquence  $\omega$ , dite **fréquence de Bohr**, associée à la différence entre deux niveaux d'énergie. On trouvera donc

$$\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} [e^{i\phi-i\omega t} \langle n | \hat{x} | n+1 \rangle + \text{c.h.}] \quad (2.75)$$

ce qui revient à remplacer la phase  $\phi$  par  $\phi - \omega t$  :

$$\langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle = \ell \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sin \theta \cos(\phi - \omega t) \quad (2.76)$$

**Remarques :**

- ◆ Cette valeur moyenne oscille dans le temps à une fréquence  $\omega$ .
- ◆ Son amplitude est proportionnelle à la racine de  $n+1$ , ainsi qu'à  $\sin \theta$ , qui paramètre en quelque sorte le degré de mélange entre les deux états stationnaires.
- ◆ La valeur moyenne est proportionnelle à la longueur caractéristique  $\ell$  du système.
- ◆ Ce ne sont pas les valeurs absolues des énergies qui comptent ici, mais la différence d'énergie entre les deux états propres (ici  $\hbar\omega$ ). L'oscillation à la fréquence naturelle  $\omega$  apparaît en raison des éléments de matrices entre états stationnaires voisins.

C'est un exercice simple de montrer que la valeur moyenne correspondante de  $p$  est

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \hat{p} | \psi(t) \rangle &= \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} [-im\omega e^{i\phi-i\omega t} \langle n | \hat{x} | n+1 \rangle + \text{c.h.}] \\ &= m\omega\ell \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sin \theta \sin(\phi - \omega t) \end{aligned} \quad (2.77)$$

On constate que l'équation d'Ehrenfest (2.71) est respectée.

### 2.D.2 États cohérents

L'état fondamental  $|0\rangle$  de l'oscillateur est, en représentation  $X$ , un paquet d'ondes gaussien dont les incertitudes en  $x$  et  $p$  sont minimales, c'est-à-dire tout juste compatibles avec le principe d'incertitude :  $\Delta(x)\Delta(p) = \hbar/2$ . Cet état représente un oscillateur au repos.

Définissons un nouvel état, obtenu de l'état fondamental en translatant la position d'une distance  $b$ . Ceci est l'équivalent quantique de déplacer un oscillateur de sa position d'équilibre jusqu'à une

## Chapitre 2. L'oscillateur harmonique

nouvelle position, pour ensuite le relâcher. L'opérateur de translation (1.75), exprimé en fonction de  $a$  et  $a^\dagger$  en vertu de l'éq. (2.22), est

$$T(b) = e^{-i\hat{p}b/\hbar} = \exp\left[\frac{b}{\ell} \frac{a^\dagger - a}{\sqrt{2}}\right] \quad (2.78)$$

Définissons donc l'état

$$|b\rangle = T(b)|0\rangle \quad (2.79)$$

Cet état est déjà normalisé, car l'opérateur  $T(b)$  est unitaire.

Les valeurs moyennes de  $x$  et de  $p$  dans ce nouvel état sont :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_b &:= \langle b | \hat{x} | b \rangle = \langle 0 | T(b)^{-1} \hat{x} T(b) | 0 \rangle = \langle 0 | (\hat{x} + b) | 0 \rangle = b \\ \langle p \rangle_b &:= \langle b | \hat{p} | b \rangle = \langle 0 | T(b)^{-1} \hat{p} T(b) | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{p} | 0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.80)$$

où l'éq. (1.80) a été utilisé dans la première ligne, et où on a utilisé le fait que  $T(b)$  commute avec  $\hat{p}$  dans la deuxième ligne. Notons que si un opérateur  $F(\hat{x})$  est fonction de  $\hat{x}$ , alors  $T(b)^{-1} F(\hat{x}) T(b) = F(\hat{x} + b)$ .

### Évolution des valeurs moyennes

On montre facilement, par le théorème d'Ehrenfest (1.12), que

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle_b = \frac{1}{m} \langle p \rangle_b \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt} \langle p \rangle_b = -m\omega^2 \langle x \rangle_b \quad (2.81)$$

Ce sont les équations classiques du mouvement pour l'oscillateur harmonique, dont les solutions sont

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle_b &= \langle x(0) \rangle_b \cos \omega t = b \cos \omega t \\ \langle p(t) \rangle_b &= -\frac{\omega}{m} \langle x(0) \rangle_b \sin \omega t = -\frac{\omega b}{m} \sin \omega t \end{aligned} \quad (2.82)$$

En particulier, même si  $\langle p \rangle_b$  est initialement nul, cette valeur moyenne se développe au cours du temps. Notons cependant que  $|b(t)\rangle$  n'est plus obtenu de  $|0\rangle$  par une simple translation : la relation (2.79) n'est valable qu'au temps  $t = 0$ . Ultérieurement, la valeur moyenne de  $P$  n'est plus nulle, alors que  $\langle p \rangle$  est toujours nul dans un état de type (2.79).

### Calcul des incertitudes

On calcule également les valeurs moyennes de  $x^2$  et  $p^2$  :

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_b &= \langle 0 | T(b)^{-1} \hat{x}^2 T(b) | 0 \rangle = \langle 0 | (\hat{x} + b)^2 | 0 \rangle = \langle x^2 \rangle_0 + b^2 \\ \langle p^2 \rangle_b &= \langle 0 | T(b)^{-1} \hat{p}^2 T(b) | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{p}^2 | 0 \rangle = \langle p^2 \rangle_0 \end{aligned} \quad (2.83)$$

où on a utilisé le fait que  $\langle x \rangle_0 = 0$  dans la première ligne pour éliminer le terme croisé. On en conclut que

$$\begin{aligned} \Delta(x)_b^2 &:= \langle x^2 \rangle_b - \langle x \rangle_b^2 = \langle x^2 \rangle_0 = \Delta(x)_0^2 \\ \Delta(p)_b^2 &:= \langle p^2 \rangle_b - \langle p \rangle_b^2 = \langle p^2 \rangle_0 = \Delta(p)_0^2 \end{aligned} \quad (2.84)$$

et donc que les incertitudes dans cet état sont les mêmes que dans l'état fondamental :

$$\Delta(x)_b \Delta(p)_b = \frac{\hbar}{2} \quad (2.85)$$

De plus, ces incertitudes minimales sont préservées au cours du temps, comme nous allons le démontrer plus loin.

### États d'impulsion

Au lieu de relâcher l'oscillateur au repos à partir d'une position finie, on pourrait lui conférer une impulsion finie alors qu'il est à sa position d'équilibre. Ceci se fait en appliquant à l'état fondamental un opérateur de « choc » qui lui donne une impulsion  $q$  sans affecter sa position. Cet opérateur a la même forme que l'opérateur de translation, sauf que les rôles de  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  sont échangés. Plus précisément, on effectue les substitutions  $\hat{p} \rightarrow -\hat{x}$  et  $\hat{x} \rightarrow \hat{p}$  :

$$B(q) = e^{i\hat{x}q/\hbar} = \exp \left[ i \frac{\ell q}{\hbar} \frac{a^\dagger + a}{\sqrt{2}} \right] \quad (2.86)$$

Cet opérateur unitaire effectue un changement de l'impulsion  $\hat{p}$  de la manière suivante :

$$B(q)|p\rangle = |p+q\rangle \quad B(q)^{-1}f(\hat{p})B(q) = f(\hat{p}+q) \quad (2.87)$$

À partir de l'état  $|q\rangle = B(q)|0\rangle$ , on montre facilement les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_q &:= \langle q|\hat{x}|q\rangle = \langle 0|B(q)^{-1}\hat{x}B(q)|0\rangle = \langle 0|\hat{x}|0\rangle = 0 \\ \langle p \rangle_q &:= \langle q|\hat{p}|q\rangle = \langle 0|B(q)^{-1}\hat{p}B(q)|0\rangle = \langle 0|\hat{p}+q|0\rangle = q \end{aligned} \quad (2.88)$$

et

$$\begin{aligned} \Delta(x)_q^2 &:= \langle x^2 \rangle_q - \langle x \rangle_q^2 = \langle x^2 \rangle_0 = \Delta(x)_0^2 \\ \Delta(p)_q^2 &:= \langle p^2 \rangle_q - \langle p \rangle_q^2 = \langle p^2 \rangle_0 = \Delta(p)_0^2 \end{aligned} \quad (2.89)$$

### États cohérents généraux

En général, on peut définir un **état cohérent**, sorte de mélange entre les états translatés et les états d'impulsion :

$$|\alpha\rangle \equiv e^{-|\alpha|^2/2} e^{a\alpha^\dagger} |0\rangle \quad (2.90)$$

où  $\alpha$  est un nombre complexe. La constante  $e^{-|\alpha|^2/2}$  assure la normalisation  $\langle \alpha|\alpha\rangle = 1$ , comme nous le vérifierons plus bas. L'état  $|\alpha\rangle$  est une superposition de tous les états propres  $|n\rangle$ , comme on peut le constater en développant l'exponentielle en série et en substituant la définition de  $|n\rangle$  :

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (2.91)$$

#### Lemme 2.1

Étant donné les opérateurs d'échelle  $a$  et  $a^\dagger$  et un nombre complexe  $\alpha$ , on a la relation

$$[a, e^{a\alpha^\dagger}] = \alpha e^{a\alpha^\dagger} \quad (2.92)$$

**Preuve:** On doit d'abord montrer que  $[a, (a^\dagger)^n] = n(a^\dagger)^{n-1}$ , ce qui se fait aisément par récurrence, c'est-à-dire en supposant que la relation est vraie pour  $n-1$  :

$$[a, (a^\dagger)^n] = a a^\dagger (a^\dagger)^{n-1} - a^\dagger (a^\dagger)^{n-1} a$$

$$\begin{aligned}
 &= (a^\dagger a + 1)(a^\dagger)^{n-1} - a^\dagger (a^\dagger)^{n-1} a \\
 &= a^\dagger [a, (a^\dagger)^{n-1}] + (a^\dagger)^{n-1} \\
 &= a^\dagger (n-1)(a^\dagger)^{n-2} + (a^\dagger)^{n-1} \\
 &= n(a^\dagger)^{n-1}
 \end{aligned} \tag{2.93}$$

Il faut aussi constater que le résultat est vrai pour  $n = 1$ , ce qui est ici évident. Ensuite, on procède à un développement de Taylor :

$$[a, e^{a a^\dagger}] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} [a, (a^\dagger)^n] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{(n-1)!} (a^\dagger)^{n-1} = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} (a^\dagger)^n = \alpha e^{a a^\dagger} \tag{2.94}$$

Dans la dernière équation nous avons fait la substitution  $n \rightarrow n + 1$ .

### Lemme 2.2

$|\alpha\rangle$  est un état propre de  $a$  avec valeur propre  $\alpha$  :

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{2.95}$$

**Preuve :**

$$\begin{aligned}
 a|\alpha\rangle &= e^{-|\alpha|^2/2} a e^{a a^\dagger} |0\rangle \\
 &= e^{-|\alpha|^2/2} [a, e^{a a^\dagger}] |0\rangle \quad (a|0\rangle = 0) \\
 &= \alpha e^{-|\alpha|^2/2} e^{a a^\dagger} |0\rangle \\
 &= \alpha|\alpha\rangle
 \end{aligned} \tag{2.96}$$

Il s'ensuit que  $a^m|\alpha\rangle = \alpha^m|\alpha\rangle$  ou, plus généralement,  $f(a)|\alpha\rangle = f(\alpha)|\alpha\rangle$ , où  $f$  est une fonction analytique quelconque. Ceci nous permet de confirmer la normalisation de  $|\alpha\rangle$  :

$$\begin{aligned}
 \langle\alpha|\alpha\rangle &= e^{-|\alpha|^2/2} \langle 0| e^{a^* a} |\alpha\rangle \\
 &= e^{|\alpha|^2/2} \langle 0|\alpha\rangle \\
 &= \langle 0| e^{a a^\dagger} |0\rangle \\
 &= \langle 0| \left( |0\rangle + \alpha|1\rangle + \frac{\alpha^2}{\sqrt{2}}|2\rangle + \dots \right) = 1
 \end{aligned} \tag{2.97}$$

Nous pouvons aussi facilement démontrer que

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \exp\left(-(|\alpha|^2 + |\beta|^2 - 2\beta^* \alpha)/2\right) = \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha - \beta|^2\right) \exp\left(\frac{1}{2}(\beta^* \alpha - \beta \alpha^*)\right) \tag{2.98}$$

où  $(\beta^* \alpha - \beta \alpha^*)$  est purement imaginaire. Le recouvrement des états cohérents diminue donc rapidement avec la distance  $|\alpha - \beta|$ .

**Lemme 2.3**

L'opérateur

$$D(\alpha) := \exp(-\alpha^* a + \alpha a^\dagger) \quad (2.99)$$

est unitaire, et peut s'écrire

$$D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a} e^{-|\alpha|^2/2} \quad (2.100)$$

**Preuve :** Il faut pour cela utiliser la relation de Campbell-Baker-Hausdorff (voir prob. 1.13)

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-[A,B]/2} \quad (2.101)$$

valable pour toute paire d'opérateurs  $A$  et  $B$  tels que  $[A, B]$  commute avec  $A$  et  $B$ .

**Remarques :**

- ◆ Ce lemme nous permet d'écrire l'état cohérent normalisé comme  $|\alpha\rangle = D(\alpha)|0\rangle$ .
- ◆ L'état translaté (2.79) correspond à  $\alpha = b/\ell\sqrt{2}$ .
- ◆ L'état d'impulsion  $|q\rangle$  défini plus haut correspond à  $\alpha = i\ell q/\hbar\sqrt{2}$ .

**Calcul des incertitudes**

Comme  $\langle\alpha|a|\alpha\rangle = \alpha$ ,  $\langle\alpha|a^\dagger|\alpha\rangle = \alpha^*$ ,  $\langle\alpha|a^\dagger a|\alpha\rangle = |\alpha|^2$  et  $\langle\alpha|a a^\dagger|\alpha\rangle = |\alpha|^2 + 1$ , on déduit des relations (2.22) que

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle &= \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} \alpha = \sqrt{2}\ell \operatorname{Re} \alpha \\ \langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle &= \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im} \alpha = \frac{\hbar}{\ell} \sqrt{2} \operatorname{Im} \alpha \\ \langle\alpha|\hat{x}^2|\alpha\rangle &= \frac{2\hbar}{m\omega} \left( (\operatorname{Re} \alpha)^2 + \frac{1}{4} \right) = 2\ell^2 \left( (\operatorname{Re} \alpha)^2 + \frac{1}{4} \right) \\ \langle\alpha|\hat{p}^2|\alpha\rangle &= 2\hbar m\omega \left( (\operatorname{Im} \alpha)^2 + \frac{1}{4} \right) = 2 \left( \frac{\hbar}{\ell} \right)^2 \left( (\operatorname{Im} \alpha)^2 + \frac{1}{4} \right) \end{aligned} \quad (2.102)$$

Ces relations nous permettent de calculer les fluctuations :

$$\begin{aligned} \Delta(x)^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{\ell^2}{2} \\ \Delta(p)^2 &= \frac{\hbar m\omega}{2} = \frac{\hbar^2}{2\ell^2} \end{aligned} \quad (2.103)$$

On note que la relation d'incertitude est tout juste satisfaite :

$$\Delta(x)\Delta(p) = \frac{1}{2}\hbar \quad (\text{dans } |\alpha\rangle) \quad (2.104)$$

Pour fins de comparaison, notons que dans l'état propre  $|n\rangle$  le produit des incertitudes est

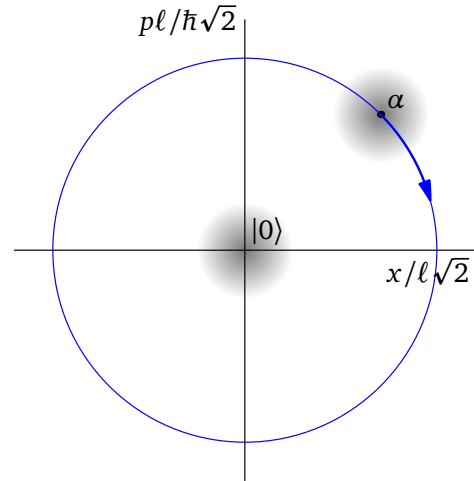
$$\Delta(x)\Delta(p) = (2n+1)\frac{1}{2}\hbar \quad (\text{dans } |n\rangle) \quad (2.105)$$

Donc les états cohérents minimisent l'incertitude quantique. Dans ce sens, ce sont les états qui se rapprochent le plus des trajectoires classiques et on les nomme aussi *états quasi classiques*. Ils ont été proposés par Schrödinger en 1926. <sup>2</sup>

2. E. Schrödinger, *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik*, Naturwissenschaften **14**, 664-666 (1926).

**FIGURE 2.2**

Évolution temporelle de l'état cohérent  $|\alpha\rangle$ , vu comme un nuage gaussien centré en  $\alpha$ . Par comparaison, l'état fondamental a les mêmes incertitudes, mais est centré en  $(0,0)$ .



### Évolution temporelle de l'état cohérent

Étant donné que

$$|n(t)\rangle = |n\rangle \exp -i\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega t \quad (2.106)$$

on déduit de (2.91) que

$$\begin{aligned} |\alpha(t)\rangle &= e^{-|\alpha|^2/2} e^{-i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-in\omega t} |n\rangle \\ &= e^{-i\omega t/2} |e^{-i\omega t}\alpha(0)\rangle \end{aligned} \quad (2.107)$$

Le paramètre  $\alpha$  effectue donc un mouvement circulaire dans le plan complexe, avec une fréquence  $\omega$  et une amplitude  $|\alpha|$  constante. Comme  $\langle x \rangle \propto \text{Re } \alpha$  et  $\langle p \rangle \propto \text{Im } \alpha$ , on voit que ces oscillations correspondent bel et bien aux oscillations classiques, mais en fonction des valeurs moyennes de  $x$  et  $p$ .

Le fait que le module  $|\alpha|$  ne change pas avec le temps provient de ce que  $|\alpha|^2$  est égal à la valeur moyenne de  $N = a^\dagger a$  :

$$\langle \alpha | N | \alpha \rangle = \langle \alpha | a^\dagger a | \alpha \rangle = |\alpha|^2 \quad (2.108)$$

Puisque  $N$  commute avec le hamiltonien, il s'ensuit que  $\langle N \rangle$  est constant. On associe donc  $\langle N \rangle$  à l'amplitude de l'oscillation de  $\alpha$ . La limite classique est obtenue quand la valeur moyenne  $|\langle x \rangle|$  est grande (la plupart du temps) en comparaison de l'incertitude  $\Delta(x)$ . Dans cette limite la valeur moyenne de  $N$  est donc  $\gg 1$ .

### État cohérent de rayonnement

L'application la plus notoire des états cohérents est la description de la lumière cohérente, telle que produite par un laser. La lumière d'un faisceau laser est typiquement une superposition de plusieurs vecteurs d'ondes à une fréquence donnée, mais elle peut être restreinte à un nombre relativement modeste de modes de propagation lorsqu'elle est confinée, par exemple dans un résonateur ou dans une fibre optique. L'état de chacun des modes du champ électromagnétique est alors un état cohérent, comportant un module  $|\alpha|$  représentant l'amplitude de l'onde électromagnétique, et un argument  $\arg \alpha$  représentant sa phase. L'intensité de l'onde est proportionnelle à  $|\alpha|^2$ , soit la valeur

moyenne  $\langle \alpha | N | \alpha \rangle$  du nombre de photons dans le mode d'oscillation en question. La limite classique correspond à  $|\alpha|^2 \rightarrow \infty$ , mais on se trouve dans le régime classique dès que  $|\alpha|^2$  est grand devant l'unité. Pourquoi cette lumière laser est-elle dans un état cohérent? Sans décrire en détail le mécanisme de l'émission laser, contentons-nous d'indiquer qu'une source classique (un courant de charge oscillant dans le temps) couplée au champ électromagnétique mène naturellement à un état cohérent. C'est le problème de l'oscillateur forcé (voir problème 2.8). En revanche, un atome solitaire qui émet un photon lors d'une désexcitation génère un état propre du mode de propagation correspondant, avec un seul photon : ce n'est pas un état cohérent. Mais un laser correspond à un processus d'émission **stimulée**, par lequel le photon est émis en présence d'autres photons du même mode, et l'état résultant du champ électromagnétique est constitué d'un nombre indéterminé de photons correspondant à un état cohérent dont la phase  $\arg \alpha$  est bien définie.

## Problèmes

### Question 2.1

Montrez que l'opérateur d'échelle  $a^\dagger$  n'a pas d'état propre normalisable. Indice : commencez par supposer qu'un tel état existe.

### Problème 2.1 Incertitude de $x$ et $p$ dans les états stationnaires de l'oscillateur harmonique

Calculez les écarts types  $\Delta(x)$  et  $\Delta(p)$  de la position et de l'impulsion dans les états stationnaires de l'oscillateur harmonique. Que devient la relation d'incertitude dans ce cas?

### Problème 2.2 Deux oscillateurs harmoniques couplés

Le hamiltonien suivant représente deux oscillateurs harmoniques de mêmes fréquences, couplés linéairement, en dimension 1 :

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x_1^2 + x_2^2) + m\gamma^2 x_1 x_2 \quad (2.109)$$

On a évidemment les relations

$$[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk} \quad (2.110)$$

**A** Trouvez les valeurs propres et vecteurs propres de  $H$ .

**B** Ce modèle n'a plus de solution si  $\gamma > \omega$ . Donnez une raison physique de cette pathologie.

**Problème 2.3 Oscillateur dans un champ électrique**

On considère un oscillateur harmonique chargé placé dans un champ électrique statique  $E$ . Le hamiltonien de ce système est

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - qEx. \quad (2.111)$$

**A** Par un changement de variable, montrez que l'équation aux valeurs propres pour  $H$  est de la forme

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad \text{où} \quad E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{q^2 E^2}{2m\omega^2}. \quad (2.112)$$

**B** On tente maintenant d'obtenir ce même résultat par une autre approche. Pour ce faire, on définit l'opérateur

$$U = e^{-\lambda(a-a^\dagger)} \quad (2.113)$$

avec  $\lambda$  un paramètre réel.  $U$  est-il unitaire?

**C** On définit maintenant l'état transformé

$$|\tilde{\psi}\rangle = U|\psi\rangle. \quad (2.114)$$

Montrez que l'équation de Schrödinger pour  $|\tilde{\psi}\rangle$  prend la forme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}\rangle = \tilde{H}|\tilde{\psi}\rangle \quad \text{où} \quad \tilde{H} = UHU^{-1} - i\hbar U\dot{U}^{-1}. \quad (2.115)$$

**D** On suppose maintenant  $\lambda$  indépendant du temps. Calculez  $\tilde{H}$  et choisissez  $\lambda$  de façon à éliminer le terme  $-qE\hat{x}$  de  $H$ . Montrez que les valeurs propres de  $\tilde{H}$  sont identiques à ce qui a été obtenu plus haut. Comment les états propres de  $H$  sont-ils reliés à ceux de  $\tilde{H}$ ?

**Problème 2.4 Oscillateur harmonique renormalisé**

En fonction des opérateurs d'échelle, on ajoute au hamiltonien de l'oscillateur harmonique de masse  $m$  et de fréquence  $\omega$  un terme proportionnel à  $a^2 + (a^\dagger)^2$ . Le hamiltonien total est alors

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}\hbar\lambda(aa + a^\dagger a^\dagger) \quad (2.116)$$

Montrez que ce hamiltonien est encore celui d'un oscillateur harmonique, cependant de masse  $m'$  et fréquence  $\omega'$  différentes. Exprimez  $m'$  et  $\omega'$  en fonction de  $m$ ,  $\omega$  et  $\lambda$ . Quelle condition doit satisfaire  $\lambda$  pour que le résultat soit physiquement valable?



**Problème 2.5 Relation de fermeture pour les états cohérents**

Démontrez la relation de complétude suivante :

$$\frac{1}{\pi} \int d\alpha d\alpha^* |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1 \quad (2.117)$$

où  $\int d\alpha d\alpha^*$  signifie simplement une intégrale sur tout le plan complexe.

**Problème 2.6 États cohérents : éléments de matrice de la position**

Montrez que l'élément de matrice de l'opérateur position  $\hat{x}$  entre deux états cohérents  $|\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$  est

$$\langle\beta|\hat{x}|\alpha\rangle = \frac{\ell}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta^*)\langle\beta|\alpha\rangle \quad (2.118)$$

**Problème 2.7 Valeur moyenne de l'exponentielle**

Démontrez que, dans l'état fondamental de l'oscillateur harmonique,

$$\langle e^{i\beta x} \rangle = \exp\left[-\frac{\beta^2}{2}\langle x^2 \rangle\right] \quad (2.119)$$

**Problème 2.8 Oscillateur forcé**

**A** Montrez que l'oscillateur harmonique forcé est représenté par le lagrangien

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + f(t)x \quad (2.120)$$

où  $f(t)$  est la force appliquée sur l'oscillateur (elle dépend du temps). Obtenez aussi le hamiltonien correspondant.

**B** Définissons  $\alpha(t) = \langle\psi(t)|a|\psi(t)\rangle$ . Montrez que

$$\dot{\alpha} = -i\omega\alpha + i\lambda \quad \text{où} \quad \lambda := \frac{f}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \quad (2.121)$$

**C** Définissons l'état

$$|\varphi(t)\rangle = (a - \alpha(t))|\psi(t)\rangle \quad (2.122)$$

Montrez que

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\varphi(t)\rangle = H|\varphi(t)\rangle + \hbar\omega|\varphi(t)\rangle \quad (2.123)$$

**D** Montrez que, si  $|\psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$  est un état cohérent, alors  $|\psi(t)\rangle = |\alpha(t)\rangle$  où  $\alpha(t)$  est la solution de l'équation (2.121). Autrement dit, l'état cohérent reste un état cohérent.

**E** Si le système est dans l'état fondamental à  $t = 0$  et qu'une force  $f(t) = f_0 \cos(\Omega t)$  est appliquée, quel est l'état au temps  $t$ ? Faites une graphique de  $\alpha(t)$  sur le plan complexe, en posant  $\Omega = 0.9\omega$ , de  $t = 0$  jusqu'à une période complète du mouvement (qui n'est pas la période de l'oscillateur). Aidez-vous de votre logiciel graphique préféré. Indice : pour résoudre l'équation (2.121), posez  $\alpha = \beta e^{-i\omega t}$  et ensuite trouvez et résolvez une équation pour  $\beta(t)$ .

### Problème 2.9 États comprimés

On considère un oscillateur non harmonique avec le hamiltonien

$$H = \hbar\chi(a^\dagger a)^2. \quad (2.124)$$

On s'intéressera à l'évolution temporelle d'états cohérents

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (2.125)$$

par ce hamiltonien.

**A** En supposant que l'état initial est  $|\psi(0)\rangle = |\alpha\rangle$ , écrivez sous forme d'états cohérents l'état aux temps  $t = 2\pi/\chi$  et  $t = \pi/\chi$ .

**B** Pour ce même état initial, montrez que l'état au temps  $t = \pi/2\chi$  prend la forme

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\pi/4} |\alpha\rangle + e^{+i\pi/4} |-\alpha\rangle) \quad (2.126)$$

**C** Déterminez  $\langle\psi(t)|\hat{x}|\psi(t)\rangle$  pour ce dernier temps. Contrastez ce résultat à celui obtenu pour  $|\alpha\rangle$ .

## CHAPITRE 3

# THÉORIE DU MOMENT CINÉTIQUE

### A Relations de commutation

Le moment cinétique orbital est un opérateur vectoriel défini par

$$\mathbf{L} = \hat{\mathbf{r}} \wedge \hat{\mathbf{p}} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} L_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ L_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ L_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{cases} \quad \text{ou enfin} \quad L_a = \varepsilon_{abc} \hat{x}_b \hat{p}_c \quad (3.1)$$

Notons que cette définition n'est pas ambiguë, car les composantes de l'impulsion et de la position qui forment une composante donnée de  $\mathbf{L}$  commutent entre elles; l'ordre des facteurs n'a donc pas d'importance. Les relations de commutation du moment cinétique avec les composantes de la position et de la quantité de mouvement se calculent directement à l'aide des relations (1.25c) et (1.69) :

$$[L_a, \hat{x}_b] = \varepsilon_{adc} [\hat{x}_d \hat{p}_c, \hat{x}_b] = \varepsilon_{adc} \hat{x}_d [\hat{p}_c, \hat{x}_b] = -i\hbar \varepsilon_{adc} \delta_{cb} \hat{x}_d = -i\hbar \varepsilon_{adb} \hat{x}_d = i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{x}_c \quad (3.2)$$

$$[L_a, \hat{p}_b] = \varepsilon_{adc} [\hat{x}_d \hat{p}_c, \hat{p}_b] = \varepsilon_{adc} [\hat{x}_d, \hat{x}_b] \hat{p}_c = i\hbar \varepsilon_{adc} \delta_{db} \hat{p}_c = i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{p}_c \quad (3.3)$$

Les relations de commutation entre les différentes composantes du moment cinétique sont alors

$$\begin{aligned} [L_a, L_b] &= \varepsilon_{bcd} [L_a, \hat{x}_c \hat{p}_d] \\ &= \varepsilon_{bcd} (\hat{x}_c [L_a, \hat{p}_d] + [L_a, \hat{x}_c] \hat{p}_d) \\ &= i\hbar \varepsilon_{bcd} (\hat{x}_c \varepsilon_{ade} \hat{p}_e + \varepsilon_{ace} \hat{x}_e \hat{p}_d) \\ &= i\hbar (\varepsilon_{bce} \varepsilon_{aed} + \varepsilon_{bed} \varepsilon_{aec}) \hat{x}_c \hat{p}_d \\ &= i\hbar (\varepsilon_{bce} \varepsilon_{dae} + \varepsilon_{dbe} \varepsilon_{cae}) \hat{x}_c \hat{p}_d \\ &= i\hbar (\delta_{bd} \delta_{ca} - \delta_{ad} \delta_{bc}) \hat{x}_c \hat{p}_d \\ &= i\hbar \varepsilon_{abe} \varepsilon_{cde} \hat{x}_c \hat{p}_d \\ &= i\hbar \varepsilon_{abe} L_e \end{aligned} \quad (3.4)$$

ou encore

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (3.5)$$

On constate que les différentes composantes du moment cinétique sont incompatibles, c'est-à-dire qu'on ne peut pas les mesurer simultanément. Le vecteur moment cinétique  $\mathbf{L}$  ne peut donc

pas être mesuré en tant que vecteur. Par contre, la grandeur au carré  $\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$  commute avec chacune des composantes de  $\mathbf{L}$  :

$$[L_a, \mathbf{L}^2] = [L_a, L_b L_b] = [L_a, L_b] L_b + L_b [L_a, L_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} (L_c L_b + L_b L_c) = 0 \quad (3.6)$$

la dernière égalité provenant du fait que l'expression entre parenthèses est symétrique en  $(b, c)$  alors qu'elle est multipliée par un quantité antisymétrique en  $(b, c)$ .

On peut donc mesurer simultanément la grandeur du moment cinétique et l'une de ses composantes, mais pas deux composantes simultanément.

Afin de couvrir la possibilité d'un moment cinétique dont l'origine n'est pas strictement orbitale, nous allons introduire un opérateur vectoriel abstrait  $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$  dont les composantes obéissent aux relations de commutation suivantes du moment cinétique :

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad (3.7)$$

mais qui n'ont pas nécessairement de représentation en fonction de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$ . Notons aussi que le carré  $\mathbf{J}^2$  commute avec chacune des composantes :

$$[J_a, \mathbf{J}^2] = 0 \quad (a = x, y, z) \quad (3.8)$$

## B Quantification du moment cinétique

### 3.B.1 États propres du moment cinétique

Nous allons appliquer à l'étude du moment cinétique une approche algébrique, similaire à celle étudiée dans le contexte de l'oscillateur harmonique. L'objectif est de déterminer les états propres du moment cinétique, c'est-à-dire les états propres simultanés de  $\mathbf{J}^2$  et d'une des composantes de  $\mathbf{J}$ , par exemple  $J_z$ . En effet, comme  $[J_z, \mathbf{J}^2] = 0$ , il est possible en principe de définir des états propres étiquetés  $|m, j\rangle$  des deux opérateurs, où les étiquettes  $m$  et  $j$  sont définies ainsi en fonction des valeurs propres correspondantes :

$$J_z |m, j\rangle = m\hbar |m, j\rangle \quad \mathbf{J}^2 |m, j\rangle = j(j+1)\hbar^2 |m, j\rangle \quad (3.9)$$

La raison derrière la forme  $j(j+1)$  apparaîtra plus tard, mais à ce stade-ci les nombres  $m$  et  $j$  sont réels et sans unités, sans aucune autre contrainte, sauf que  $j$  doit être positif ou nul, car la  $\mathbf{J}^2$  est un opérateur strictement positif.

On commence par définir les opérateurs suivants :

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad J_- = J_+^\dagger = J_x - iJ_y \quad (3.10)$$

Ces opérateurs obéissent aux relations de commutations suivantes, qui se démontrent immédiatement à partir des relations (3.7) et (3.8) :

$$[J_\pm, \mathbf{J}^2] = 0 \quad [J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm \quad [J_+, J_-] = 2\hbar J_z \quad (3.11)$$

Les opérateurs  $J_{\pm}$  jouent un rôle similaire à celui des opérateurs  $a$  et  $a^{\dagger}$  de l'oscillateur harmonique et sont de ce fait appelés « opérateurs d'échelle » : On montre que  $J_+|m, j\rangle$ , s'il est non nul, est proportionnel à  $|m+1, j\rangle$ . En effet :

$$\begin{aligned} J_z J_+ |m, j\rangle &= (J_+ J_z + J_+) |m, j\rangle = (m+1)\hbar J_+ |m, j\rangle \\ \mathbf{J}^2 J_+ |m, j\rangle &= J_+ \mathbf{J}^2 |m, j\rangle = j(j+1)\hbar^2 J_+ |m, j\rangle \end{aligned} \quad (3.12)$$

De même, l'action de  $J_-$  revient à diminuer la valeur propre de  $J_z$  :

$$\begin{aligned} J_z J_- |m, j\rangle &= (J_- J_z - J_-) |m, j\rangle = (m-1)\hbar J_- |m, j\rangle \\ \mathbf{J}^2 J_- |m, j\rangle &= J_- \mathbf{J}^2 |m, j\rangle = j(j+1)\hbar^2 J_- |m, j\rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

Nous avons donc encore une fois affaire à une échelle de vecteurs propres :

$$\begin{array}{ccccccc} \dots & \xrightarrow{J_+} & |m-1, j\rangle & \xrightarrow{J_+} & |m, j\rangle & \xrightarrow{J_+} & |m+1, j\rangle & \xrightarrow{J_+} & \dots \\ & \xleftarrow{J_-} & & \xleftarrow{J_-} & & \xleftarrow{J_-} & & \xleftarrow{J_-} & \end{array} \quad (3.14)$$

L'action de  $J_{\pm}$  sur les états propres  $|m, j\rangle$  peut donc s'écrire comme suit :

$$J_+ |m, j\rangle = \alpha(m, j) |m+1, j\rangle \quad J_- |m, j\rangle = \beta(m, j) |m-1, j\rangle \quad (3.15)$$

où les constantes  $\alpha(m, j)$  et  $\beta(m, j)$  restent à déterminer. À cette fin, exprimons  $\mathbf{J}^2$  en fonction de  $J_z$  et  $J_{\pm}$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= J_z^2 + \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) \\ &= J_z^2 + J_+ J_- - \hbar J_z \\ &= J_z^2 + J_- J_+ + \hbar J_z \end{aligned} \quad (3.16)$$

et calculons la valeur moyenne de  $\mathbf{J}^2$  dans l'état  $|m, j\rangle$ , ce qui devait donner  $j(j+1)\hbar^2$  :

$$\begin{aligned} \langle m, j | \mathbf{J}^2 | m, j \rangle &= j(j+1)\hbar^2 \\ &= \langle m, j | (J_z^2 + J_+ J_- - \hbar J_z) | m, j \rangle \\ &= m(m-1)\hbar^2 + \|J_- |m, j\rangle\|^2 \\ &= m(m-1)\hbar^2 + \beta(m, j)^2 \end{aligned} \quad (3.17)$$

ce qui nous permet de conclure que  $\beta(m, j) = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}$ .

En utilisant plutôt la dernière des relations (3.16), on trouve plutôt

$$\begin{aligned} \langle m, j | \mathbf{J}^2 | m, j \rangle &= j(j+1)\hbar^2 \\ &= \langle m, j | (J_z^2 + J_- J_+ + \hbar J_z) | m, j \rangle \\ &= m(m+1)\hbar^2 + \|J_+ |m, j\rangle\|^2 \\ &= m(m+1)\hbar^2 + \alpha(m, j)^2 \end{aligned} \quad (3.18)$$

et donc  $\alpha(m, j) = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}$ . Pour que la norme des états de la chaîne (3.14) soit toujours positive, il faut que  $m$  soit borné par rapport à  $j$  et, surtout, que la chaîne soit tronquée dans les deux directions : les coefficients  $\alpha(m, j)$  et  $\beta(m, j)$  doivent s'annuler pour certaines valeurs de  $m$ . Il doit y avoir une valeur maximum  $m_{\max}$  de  $m$  telle que  $\alpha(m_{\max}, j) = 0$ , ce qui entraîne que  $m_{\max} = j$ ; il doit aussi y avoir une valeur minimale  $m_{\min}$  de  $m$ , telle que  $\beta(m_{\min}, j) = 0$ , ce qui entraîne  $m_{\min} = -j$ . Comme les valeurs consécutives de  $m$  sont espacées de 1 et que  $m_{\max} - m_{\min} = 2j$ , il faut nécessairement que  $j$  soit la moitié d'un entier. Ce raisonnement nous mène donc à la conclusion suivante :

### Quantification du moment cinétique

1. Les valeurs possibles de  $j$  sont

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

soit la moitié d'un entier positif ou nul.

2. Pour une valeur donnée de  $j$ , les valeurs possibles de  $m$  sont les entiers qui s'échelonnent de  $-j$  à  $j$  :

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j$$

3. Les états propres normalisés  $|m, j\rangle$  ont les propriétés suivantes :

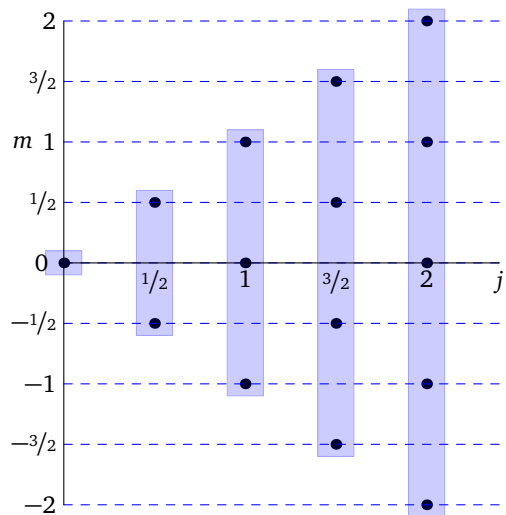
$$J_+ |m, j\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |m+1, j\rangle \quad (3.19)$$

$$J_- |m, j\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |m-1, j\rangle \quad (3.20)$$

et en particulier

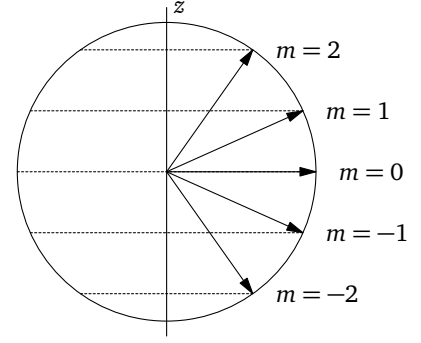
$$J_+ |j, j\rangle = 0 \quad J_- |-j, j\rangle = 0 \quad (3.21)$$

**FIGURE 3.1**  
Valeurs permises des indices  $j$  et  $m$ .



Ainsi, pour une valeur donnée de  $j$ , associée à une norme  $|\mathbf{J}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ , la projection du moment

**FIGURE 3.2**  
Quantification spatiale pour  $j = 2$ .



cinétique sur l'axe  $z$  ne peut prendre que  $2j + 1$  valeurs. Cet état de fait porte le nom de **quantification spatiale** et est souvent illustré comme à la figure 3.2.

### 3.B.2 Matrices du moment cinétique

Les différents états propres associés à une valeur donnée de  $j$  forment la base d'un espace  $\mathcal{E}_j$  dans lequel l'action des trois composantes du moment cinétique est fermée. Autrement dit, les éléments de matrice  $\langle m', j' | J_a | m, j \rangle$  des composantes du moment cinétique sont nuls si  $j \neq j'$ . Ceci est bien sûr dû au fait que chacune des composantes de  $\mathbf{J}$  commute avec  $\mathbf{J}^2$  :

$$0 = \langle m', j' | (J_a \mathbf{J}^2 - \mathbf{J}^2 J_a) | m, j \rangle = ((j(j+1) - j'(j'+1)) \hbar^2 \langle m', j' | J_a | m, j \rangle \quad (3.22)$$

Donc  $j = j'$  si l'élément de matrice de  $J_a$  est non nul.

Dans l'espace  $\mathcal{E}_j$ , qui est de dimension  $2j + 1$ , chacune des composantes  $J_a$  a une représentation matricielle, qu'on peut facilement calculer étant données les relations (3.9), (3.19) et (3.19). En particulier,

$$\langle m', j | J_z | m, j \rangle = \delta_{mm'} m \hbar \quad (3.23)$$

et

$$\begin{aligned} \langle m', j | J_+ | m, j \rangle &= \delta_{m+1, m'} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \\ \langle m', j | J_- | m, j \rangle &= \delta_{m-1, m'} \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Comme

$$J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-) \quad \text{et} \quad J_y = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-) \quad (3.25)$$

on trouve

$$\langle m', j | J_x | m, j \rangle = \frac{\hbar}{2} (\delta_{m+1, m'} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} + \delta_{m-1, m'} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}) \quad (3.26)$$

$$\langle m', j | J_y | m, j \rangle = \frac{\hbar}{2i} (\delta_{m+1, m'} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} - \delta_{m-1, m'} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}) \quad (3.27)$$

Dans le cas  $j = 0$ , l'espace  $\mathcal{E}_0$  est de dimension 1 et toutes les matrices  $J_a$  sont nulles.

Le cas non trivial le plus simple est  $\mathcal{E}_{\frac{1}{2}}$ , dans lequel

$$J_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad J_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad J_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Dans ce cas, on définit les **matrices de Pauli**

$$\sigma_x = \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

et on écrit  $J_a = \frac{1}{2} \hbar \sigma_a$ . Les matrices de Pauli possèdent les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_a \sigma_b &= \delta_{ab} \mathbb{I} + i \varepsilon_{abc} \sigma_c \\ [\sigma_a, \sigma_b] &= 2i \varepsilon_{abc} \sigma_c \end{aligned} \quad (3.30)$$

Dans  $\mathcal{E}_1$ , les matrices sont de dimension 3 :

$$J_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

## C Harmoniques sphériques

Nous avons déterminé, à la section précédente, la structure des espaces propres  $\mathcal{E}_j$  du moment cinétique, pour une valeur donnée de  $j$ . Dans cette section, nous allons nous concentrer sur la représentation  $X$  des mêmes espaces.

### 3.C.1 Moment cinétique orbital en coordonnées sphériques

Le moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  est défini en fonction de la position et de l'impulsion. En représentation  $X$ , les composantes du moment cinétique  $\mathbf{L}$  ont la représentation différentielle suivante, qui provient de la représentation correspondante de l'impulsion :

$$L_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad L_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3.32)$$

ou encore, en notation vectorielle,

$$\mathbf{L} = -i\hbar \mathbf{r} \wedge \nabla \quad (3.33)$$

Or, il est plus pratique d'utiliser dans ce contexte les coordonnées sphériques :

$$x = \sin \theta \cos \varphi \quad y = \sin \theta \sin \varphi \quad z = \cos \theta \quad (3.34)$$

en fonction desquelles l'opérateur gradient prend la forme

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.35)$$



où les vecteurs unitaires locaux  $\mathbf{e}_r$ ,  $\mathbf{e}_\theta$  et  $\mathbf{e}_\varphi$  sont en chaque point tangents aux courbes pour lesquelles les autres coordonnées sont maintenues fixes. Ces vecteurs unitaires s'expriment ainsi en fonction des vecteurs cartésiens :

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_r &= x \sin \theta \cos \varphi + y \sin \theta \sin \varphi + z \cos \theta \\ \mathbf{e}_\theta &= x \cos \theta \cos \varphi + y \cos \theta \sin \varphi - z \sin \theta \\ \mathbf{e}_\varphi &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi\end{aligned}\quad (3.36)$$

Le vecteur position étant simplement  $\mathbf{r} = r \mathbf{e}_r$ , le vecteur moment cinétique s'écrit ainsi :

$$\mathbf{L} = i \hbar \left[ \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.37)$$

car  $\mathbf{e}_r \wedge \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_\varphi$  et  $\mathbf{e}_r \wedge \mathbf{e}_\varphi = -\mathbf{e}_\theta$ .

Les composantes cartésiennes peuvent s'obtenir en fonction des dérivées angulaires, en mettant à profit l'éq. (3.36) :

$$L_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.38)$$

$$L_x = i \hbar \left[ \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.39)$$

$$L_y = i \hbar \left[ \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.40)$$

et les opérateurs d'échelles sont

$$L_+ = \hbar \left[ i e^{i\varphi} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + e^{i\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.41)$$

$$L_- = \hbar \left[ i e^{-i\varphi} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - e^{-i\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.42)$$

### Carré du moment cinétique

On peut calculer l'expression de  $\mathbf{L}^2$  en coordonnées sphériques soit à partir des composantes cartésiennes (3.38), soit à partir des composantes sphériques qui apparaissent dans (3.37). Dans ce dernier cas, il faut tenir compte du fait que les vecteurs unitaires dépendent des angles, ce qui complique l'évaluation. C'est pourquoi nous allons utiliser la première approche :

$$\begin{aligned}L_z^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ L_x^2 &= -\hbar^2 \left[ \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \left[ \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[ \cos^2 \varphi \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \sin \varphi \cos \varphi \cot^2 \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right. \\ &\quad \left. + \cos^2 \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \cot \theta}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ L_y^2 &= -\hbar^2 \left[ \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \left[ \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right]\end{aligned}$$

$$= -\hbar^2 \left[ \sin^2 \varphi \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \varphi \cos \varphi \cot^2 \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin^2 \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \cot \theta}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (3.43)$$

En sommant les carrés des trois composantes, on obtient

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cot^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.44)$$

Comme  $1 + \cot^2 \theta = 1/\sin^2 \theta$ , cela revient à la écrire

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (3.45)$$

ce qui peut également s'écrire comme suit :

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad (3.46)$$

### 3.C.2 Harmoniques sphériques

Ces expressions nous permettent de construire les fonctions propres de  $L_z$  et  $\mathbf{L}^2$ , qu'on note  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  et qu'on appelle **harmoniques sphériques**. Ce sont en quelque sorte les fonctions d'ondes sur la sphère des états propres du moment cinétique :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | m, l \rangle \quad (3.47)$$

où le vecteur  $|\theta, \varphi\rangle$  représente un état de direction précise sur la sphère (on peut penser à une particule contrainte de se déplacer sur la sphère unité;  $|\theta, \varphi\rangle$  est alors l'équivalent de l'état propre de la position sur la sphère).

Les équations aux valeurs propres du moment cinétique prennent alors la forme suivante :

$$L_z Y_l^m = m \hbar Y_l^m \quad \mathbf{L}^2 Y_l^m = l(l+1) \hbar^2 Y_l^m \quad (3.48)$$

La première de ces équations se récrit

$$-i \hbar \frac{\partial Y_l^m}{\partial \varphi} = m \hbar Y_l^m \quad (3.49)$$

dont la solution est

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} F_l^m(\theta) \quad (3.50)$$

Afin que cette solution soit bien définie, c'est-à-dire non ambiguë, il faut que  $m$  soit un entier, afin que la fonction soit périodique en fonction de  $\varphi$ . Ceci est un point important : le moment cinétique orbital n'a de sens que si  $m$  est un entier, et donc  $l$  doit être entier également. Les valeurs demi-entières de  $j$  ne peuvent représenter un moment cinétique orbital.

Déterminons ensuite la forme de  $Y_l^l$ , qui doit respecter l'équation

$$0 = L_+ Y_l^l = \hbar \left[ i e^{i\varphi} \cot \theta \frac{\partial Y_l^l}{\partial \varphi} + e^{i\varphi} \frac{\partial Y_l^l}{\partial \theta} \right] = \hbar e^{i\varphi} \left[ -l \cot \theta Y_l^l + \frac{\partial Y_l^l}{\partial \theta} \right] \quad (3.51)$$

ou encore

$$-l \cot \theta F_l^l + \frac{dF_l^l}{d\theta} = 0 \quad (3.52)$$

Pour résoudre cette équation, on procède au changement de variable  $u = \sin \theta$ . Comme

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{du}{d\theta} \frac{d}{du} = \cos \theta \frac{d}{du} \quad (3.53)$$

on trouve donc

$$-l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} F_l^l + \cos \theta \frac{dF_l^l}{du} = 0 \implies \frac{dF_l^l}{du} = \frac{l}{u} F_l^l \quad (3.54)$$

dont la solution est

$$F_l^l(\theta) = C_l u^l = \sin^l \theta \quad (3.55)$$

( $C_l$  est une constante liée à la normalisation). Donc

$$Y_l^l = C_l e^{il\varphi} \sin^l \theta \quad (3.56)$$

Les autres harmoniques sphériques associées à la même valeur de  $l$  peuvent être obtenues en appliquant à répétition l'opérateur  $L_-$ , selon la relation (3.20). Le résultat de ce calcul relativement simple mais fastidieux est le suivant :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} \sin^m \theta \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} \sin^{2l} \theta \quad (3.57)$$

On définit également les fonctions de Legendre associées

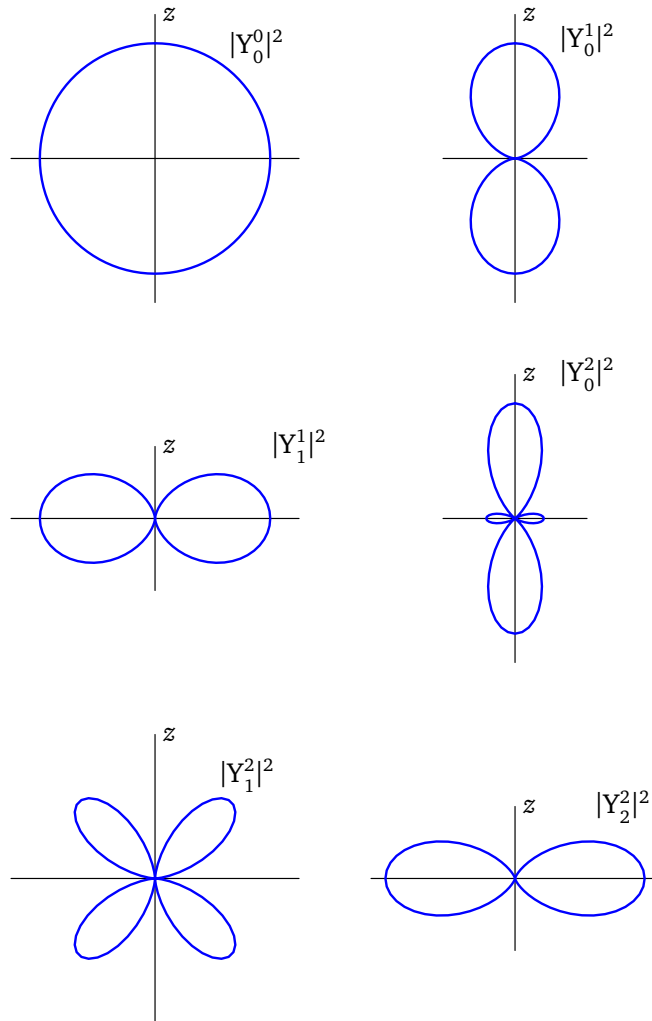
$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (1-x^2)^l \quad (3.58)$$

en fonction desquelles l'expression ci-haut devient

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta) \quad (3.59)$$

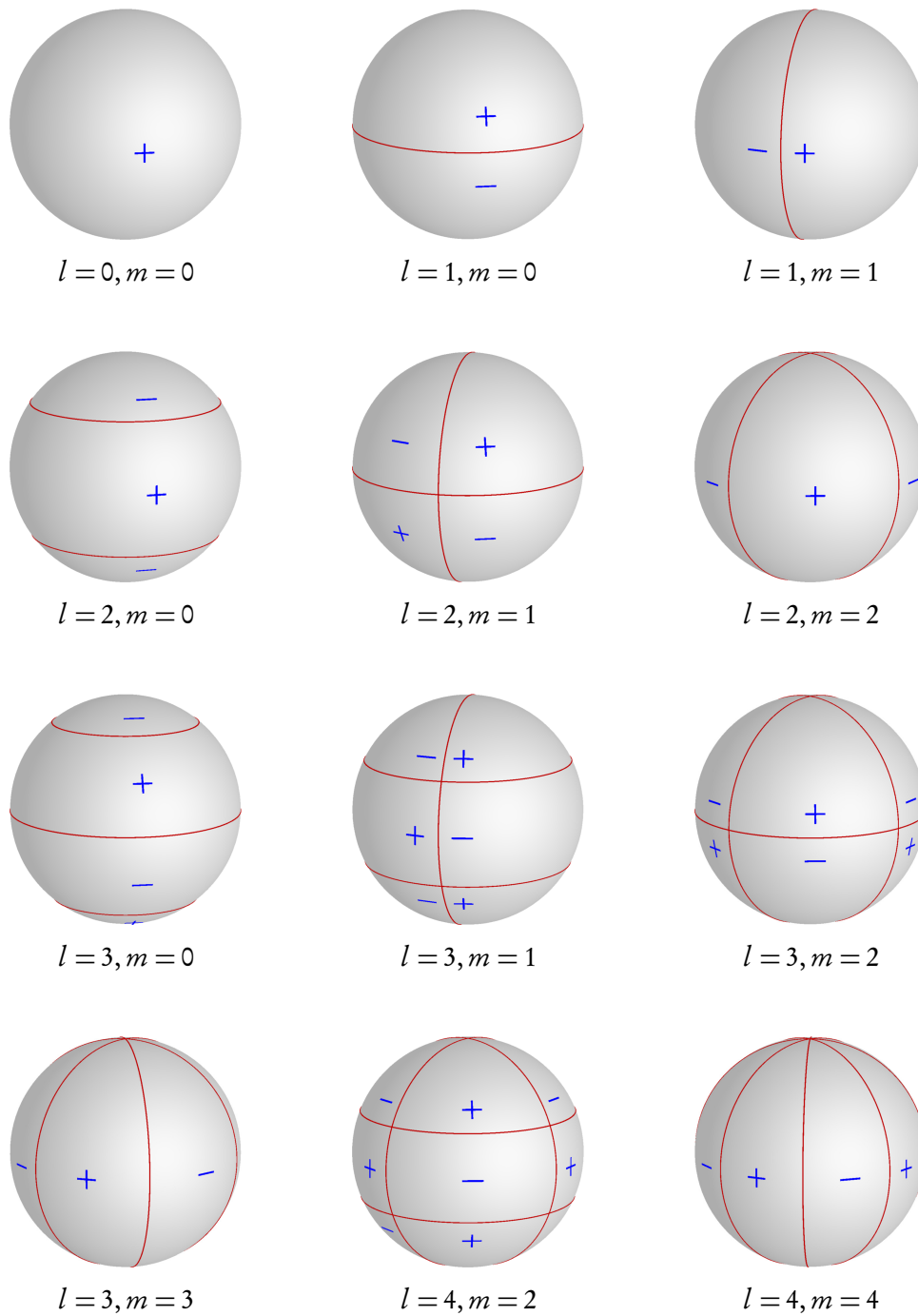
La normalisation a été choisie de telle sorte que

$$\int d\Omega Y_{l'}^{m'*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.60)$$



**FIGURE 3.3**

Représentation polaire de la norme au carré des premiers harmoniques sphériques, en fonction de  $\theta$ . Ce sont toutes des figures de révolution, car  $|Y_l^m|^2$  est indépendant de  $\varphi$ .



**FIGURE 3.4**

Autre représentation des harmoniques sphériques. Cette fois ce sont les lignes de noeuds qui sont représentées, c'est-à-dire les lignes sur la sphère où la partie réelle des harmoniques sphériques s'annule. La partie réelle est positive dans les zones marquées d'un +, et vice-versa.

### Représentation des harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques sont des fonctions complexes définies sur la surface d'une sphère. On peut les représenter de diverses façons. La figure 3.3 représente la norme au carré en fonction de l'angle polaire  $\theta$ , par exemple sur le plan  $xz$  (ce sont des figures de révolution). On les représente aussi par des graphiques polaires 3D, dans lesquels le rayon vecteur représente soit le module carré  $|Y_l^m|^2$ , soit la partie réelle  $\text{Re } Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Sur la figure 3.4, nous avons choisi de simplement indiquer les lignes nodales de la partie réelle, c'est-à-dire les endroits sur la sphère où  $\text{Re } Y_l^m(\theta, \varphi) = 0$ . Les zones où  $\text{Re } Y_l^m(\theta, \varphi)$  est positif sont indiquées par des +, et les zones négatives par des -. On montre que :

- En fonction de  $\varphi$ ,  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  comporte  $2|m|$  zéros, situés sur  $2|m|$  méridiens équidistants.
- En fonction de  $\theta$ ,  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  comporte  $l - |m|$  zéros, situés sur  $l - |m|$  parallèles distincts, plus un noeud aux pôles si  $m \neq 0$ .

#### Les harmoniques sphériques les plus simples

$$\begin{aligned}
 Y_0^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} & Y_1^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
 Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta & Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta \cos \theta \\
 Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

### Quelques propriétés

1. Les états propres du moment cinétique forment une base complète sur l'espace des états d'une particule située sur la sphère unité :

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |m, l\rangle \langle m, l| = \mathbb{I} \tag{3.62}$$

L'élément de matrice de cette relation entre les états  $|\theta, \varphi\rangle$  et  $|\theta', \varphi'\rangle$  est

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^{m*}(\theta', \varphi') = \delta(\Omega - \Omega') = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi') \tag{3.63}$$

2. La conjugaison complexe revient à passer de  $m$  à  $-m$  :

$$Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \tag{3.64}$$

3. L'inversion des coordonnées  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  se traduit, en coordonnées sphériques, par  $(\theta, \varphi) \rightarrow (\pi - \theta, \varphi + \pi)$ . Son effet sur les harmoniques sphériques est le suivant :

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{3.65}$$

### Membrane sphérique

L'expression « harmoniques sphériques » tire son origine de la généralisation à la surface d'une sphère des harmoniques d'une corde vibrante à une dimension. Considérons par exemple une membrane sphérique de rayon  $a$ , telle une bulle de savon. Les déviations de la bulle par rapport à sa forme sphérique idéale constituent une fonction  $\psi(\theta, \varphi)$  qui peut être exprimée dans la base des harmoniques sphériques :

$$\psi(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.66)$$

Les oscillations de la surface de la bulle, sous l'influence de la tension de surface, obéissent à l'équation d'onde :

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (3.67)$$

où  $v$  est la vitesse des ondes sur la surface de la membrane (reliée à la tension superficielle) et où le laplacien sur la surface de la sphère est

$$\nabla^2 = \frac{1}{a^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\frac{1}{\hbar^2 a^2} \mathbf{L}^2 \quad (3.68)$$

À une fréquence donnée  $\omega$ , cette équation devient l'équation de Helmholtz :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad k = \frac{\omega}{c} \quad (3.69)$$

Or, les valeurs propres de  $\nabla^2$  sur la sphère sont précisément  $-l(l+1)/a^2$ . Donc les fréquences des modes de vibration de la membrane sont

$$\omega_l = \frac{c}{a} \sqrt{l(l+1)} \quad (3.70)$$

Pour chaque valeur de  $l$ , il y a  $2l+1$  modes dégénérés de mêmes fréquences.<sup>1</sup> Les harmoniques sphériques  $Y_l^m$  décrivent des ondes progressives qui circulent autour de l'axe  $z$ . Les ondes stationnaires correspondantes seraient obtenues en combinant  $Y_l^m$  et  $Y_l^{-m}$ . Ces ondes stationnaires seraient réelles et présenteraient des lignes de noeuds telles que ce qui est illustré sur la figure 3.4.

---

1. Nous avons négligé, dans notre argument, l'effet de l'air emprisonné par la bulle, qui est important, car c'est lui qui fixe le rayon  $a$ . Sur une membrane réelle, le mode  $l=0$  n'aurait pas une fréquence nulle, car il implique un changement de volume de la bulle; sa fréquence serait en fait beaucoup plus élevée. En revanche, le mode  $l=1$  n'existerait pas, car il correspond simplement à un déplacement latéral de la bulle.

## D Moment cinétique et rotations

### 3.D.1 Rotations en tant que transformations

Désignons par  $\mathcal{R}(\mathbf{n}, \theta)$  une matrice de rotation définie par l'axe de rotation  $\mathbf{n}$  et l'angle de rotation  $\theta$  autour de cet axe. L'action de cette matrice sur un vecteur  $\mathbf{A}$  sera notée  $\mathcal{R}\mathbf{A}$ .

La rotation peut être considérée en tant que transformation : un système dans un état  $|\psi\rangle$  se retrouve, après rotation, dans un état différent  $|\psi'\rangle$ . Cette opération est effectuée à l'aide d'un opérateur unitaire de rotation  $R(\mathbf{n}, \theta) : |\psi'\rangle = R(\mathbf{n}, \theta)|\psi\rangle$ . Cet opérateur est en correspondance avec l'opération matricielle  $\mathcal{R}(\mathbf{n}, \theta)$  agissant sur l'espace cartésien de dimension 3. Cette correspondance est qualifiée d'homomorphisme, parce qu'elle préserve la structure de produits de rotations : au produit  $\mathcal{R}_1\mathcal{R}_2$  correspond le produit d'opérateurs  $\hat{x}_1\hat{x}_2$ .

En fonction de la base des positions  $|\mathbf{r}\rangle$ , la correspondance s'établit ainsi :

$$R|\mathbf{r}\rangle = |\mathcal{R}\mathbf{r}\rangle \quad (3.71)$$

L'effet d'une rotation sur la fonction d'onde  $\langle \mathbf{r}|\psi\rangle$  d'un état général est

$$\psi'(\mathbf{r}') = \langle \mathbf{r}'|R|\psi\rangle = \langle R^{-1}\mathbf{r}'|\psi\rangle = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r}) \quad (3.72)$$

où on a utilisé le fait que  $R$  est unitaire, et où on a défini  $\mathbf{r}' = \mathcal{R}\mathbf{r}$ , de sorte que  $\mathbf{r} = \mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}'$  et  $|\mathbf{r}\rangle = R^{-1}|\mathbf{r}'\rangle$ . En somme, la fonction d'onde transformée  $\psi'$ , évaluée à la nouvelle coordonnée  $\mathbf{r}'$ , coïncide avec l'ancienne fonction d'onde  $\psi$  évaluée à l'ancienne coordonnée  $\mathbf{r}$ . Cela revient à dire que la fonction d'onde est une quantité « scalaire ». Ce résultat s'exprime aussi de la manière suivante, si on substitue  $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r} = \mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}'$  :

$$\psi'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|R|\psi\rangle = \langle \mathcal{R}^1\mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathcal{R}^1\mathbf{r}) \quad (3.73)$$

Ce comportement sera différent pour une particule de spin  $\frac{1}{2}$ , comme on le verra au chapitre suivant.

### 3.D.2 Rotations infinitésimales

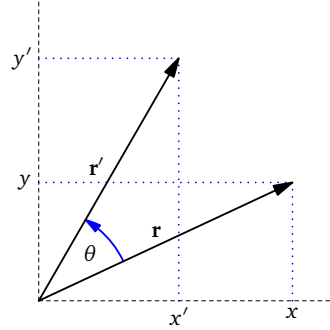
La matrice de rotation d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe des  $z$ , dans le sens antihoraire, est

$$\mathcal{R}(\mathbf{z}, \theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.74)$$



La transformation correspondante des composantes cartésiennes de la position est

$$\begin{aligned} x' &= \cos \theta x - \sin \theta y \\ y' &= \sin \theta x + \cos \theta y \\ z' &= z \end{aligned} \quad (3.75)$$



Considérons maintenant une rotation infinitésimale, c'est-à-dire d'un angle  $\delta\theta$  infinitésimal. On peut alors, au premier ordre en  $\delta\theta$ , remplacer  $\cos \theta$  par 1 et  $\sin \theta$  par  $\delta\theta$  :

$$\begin{aligned} x' &= x - \delta\theta y & \delta x &= -\delta\theta y \\ y' &= \delta\theta x + y & \delta y &= \delta\theta x \\ z' &= z & \delta z &= 0 \end{aligned} \quad (3.76)$$

ou nous avons défini  $\delta\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ . Nous voulons connaître l'impact de cette rotation infinitésimale sur la fonction d'onde, autrement dit évaluer  $\psi'(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})$  à un endroit donné. Or, en vertu de l'éq. (3.72),  $\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r})$  et donc  $\psi'(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$ . Comme la position est arbitraire, on peut tout aussi bien remplacer  $\mathbf{r}$  par  $\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}$  et écrire  $\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r})$ . Donc, le changement dans la fonction d'onde causé par la rotation est

$$\psi'(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) = -\delta\mathbf{r} \cdot \nabla \psi = -\delta\theta \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi \quad (3.77)$$

ce qui n'est rien d'autre que  $-(i\delta\theta/\hbar)L_z\psi$ . En termes de bras et de kets,

$$\langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle - \frac{i\delta\theta}{\hbar} \langle \mathbf{r} | L_z | \psi \rangle = \langle \mathbf{r} | \left( \mathbb{I} - \frac{i\delta\theta}{\hbar} L_z \right) | \psi \rangle \quad (3.78)$$

L'opérateur  $R(\mathbf{z}, \delta\theta)$  effectuant la rotation dans l'espace de Hilbert est donc

$$R(\mathbf{z}, \delta\theta) = \mathbb{I} - \frac{i\delta\theta}{\hbar} L_z \quad (3.79)$$

Pour une rotation dans une direction quelconque  $\mathbf{n}$ , on aurait plutôt

$$R(\mathbf{n}, \delta\theta) = \mathbb{I} - \frac{i\delta\theta}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \mathbf{L} \quad (3.80)$$

### Cas de plusieurs particules

Nous avons supposé ci-dessus que le système ne comportait qu'une seule particule, dont les états propres de la position sont notés  $|\mathbf{r}\rangle$ . Qu'arrive-t-il si nous avons affaire à plusieurs particules, dont les positions sont  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ ? Dans ce cas, les états propres de la position sont des produits tensoriels  $|\mathbf{r}_1\rangle|\mathbf{r}_2\rangle \cdots |\mathbf{r}_N\rangle$ , et la fonction d'onde comporte plusieurs arguments :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1 | \cdots \langle \mathbf{r}_N | \Psi \rangle \quad (3.81)$$

(le  $\Psi$  majuscule est utilisé pour insister sur le fait qu'il s'agit d'un état à plusieurs particules). Si la même rotation infinitésimale  $\mathcal{R}(\mathbf{z}, \delta\theta)$  est appliquée à toutes les particules, alors

$$\Psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \left[ 1 - \sum_{i=1}^N \delta\theta \left( x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \left[ 1 - \frac{i\delta\theta}{\hbar} \sum_{i=1}^N L_z^{(i)} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.82)$$

où  $L^{(i)}$  est le moment cinétique orbital associé à la  $i^e$  particule, qui n'agit que sur le  $i^e$  facteur tensoriel  $\mathcal{E}^{(i)}$  de l'espace complet  $\mathcal{E}$ . L'opérateur pertinent est alors le moment cinétique orbital total

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}^{(i)} \quad (3.83)$$

Donc, pour un tel système, l'opérateur de rotation infinitésimale par rapport à un axe quelconque est toujours donné par

$$R(\mathbf{n}, \delta\theta) = \mathbb{I} - \frac{i\delta\theta}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \mathbf{L} \quad (3.84)$$

sauf que l'opérateur  $\mathbf{L}$  désigne maintenant le moment cinétique orbital total.

### 3.D.3 Rotations finies

Une rotation finie, d'angle  $\theta$ , peut-être obtenue en appliquant  $N$  rotations d'angle  $\theta/N$ . Dans la limite  $N \rightarrow \infty$  on peut poser  $\delta\theta = \theta/N$  et utiliser l'expression ci-dessus de  $R(\mathbf{n}, \delta\theta)$  pour obtenir la forme suivante :

$$R(\mathbf{n}, \theta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \mathbb{I} + \frac{-i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}}{N\hbar} \right)^N \quad (3.85)$$

On reconnaît dans cette limite la définition générale de la fonction exponentielle, appliquée à un nombre ou à une matrice :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{A}{N} \right)^N = e^A \quad (3.86)$$

Donc

$$R(\mathbf{n}, \theta) = \exp\left(-\frac{i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}}{\hbar}\right) \quad (3.87)$$

Cette relation est démontrée ici dans le cas spécifique d'un moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$ . Mais elle est en fait plus générale que cela, et s'applique à tout moment cinétique  $\mathbf{J}$ , orbital ou non :

$$R(\mathbf{n}, \theta) = \exp\left(-\frac{i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}}{\hbar}\right) \quad (3.88)$$

### 3.D.4 Rotations d'une observable

Nous avons défini plus haut l'effet d'une rotation quelconque sur un état  $|\psi\rangle$ . Or, la rotation a aussi un effet sur les observables, tout comme en mécanique classique. Par exemple, le vecteur position  $\mathbf{R}$  et les autres opérateurs vectoriels sont évidemment affectés par une rotation.

Généralement, étant donnée une observable quelconque  $A$ , on peut définir une observable transformée  $A'$  en demandant que toutes les mesures possibles de cette observable dans l'état transformé

$|\psi'\rangle$  soient les mêmes que les mesures de  $A$  dans l'état original. Autrement dit la relation suivante doit s'appliquer :

$$\langle\psi'|A'|\psi'\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle \quad (3.89)$$

Comme  $|\psi'\rangle = R|\psi\rangle$ , cela revient à demander

$$\langle\psi|R^\dagger A' R|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle \quad (3.90)$$

quel que soit  $\psi$ . La relation doit donc tenir pour les opérateurs :  $R^\dagger A' R = A$ . Comme  $R$  est un opérateur unitaire,  $R^\dagger = R^{-1}$  et on peut facilement inverser cette relation pour obtenir

$$A' = R A R^\dagger = R A R^{-1} \quad (3.91)$$

En même temps, la rotation doit avoir l'effet attendu sur les vecteurs courants. Par exemple, on doit avoir  $\hat{\mathbf{r}}' = \mathcal{R}\hat{\mathbf{r}}$ , où la matrice  $\mathcal{R}$  s'applique sur l'aspect vectoriel de l'opérateur position  $\hat{\mathbf{r}}$ . Donc

$$R\hat{\mathbf{r}}R^{-1} = \mathcal{R}\hat{\mathbf{r}} \quad R\hat{\mathbf{p}}R^{-1} = \mathcal{R}\hat{\mathbf{p}} \quad (3.92)$$

et ainsi de suite pour les autres opérateurs vectoriels.

### 3.D.5 Invariance par rotation

Un état  $|\psi\rangle$  est invariant par rotation si  $R(\mathbf{n}, \theta)|\psi\rangle = |\psi\rangle$ , pour toutes les valeurs de  $\mathbf{n}$  et de  $\theta$ . De même, une observable est invariante par rotation si  $A' = A$ , ou encore  $A = R A R^{-1}$ , ou enfin  $A R = R A$ . Autrement dit, une observable est invariante par rotation si elle commute avec toutes les matrices de rotation. Cela n'est possible que si cette observable commute avec toutes les rotations infinitésimales, donc avec toutes les composantes du moment cinétique :  $[A, \mathbf{L}] = 0$ .

Par contre, comment définit-on un système physique (et non un état) invariant par rotation? Un système est invariant par rotation si, après qu'une rotation quelconque soit appliquée à l'état  $|\psi\rangle$  et aux observables mesurées, le système évolue de manière à reproduire les mêmes résultats (les mêmes probabilités) pour les mesures de ces observables transformées, que si la rotation n'avait pas été appliquée du tout et que les mesures avaient été effectuées sur les observables originales, dans l'état original. Bref, c'est une question d'évolution temporelle : il faut que

$$\langle\psi'(t)|A'|\psi'(t)\rangle = \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle \quad (3.93)$$

ou encore

$$\langle\psi'(0)|U^\dagger(t)R A R^\dagger U(t)|\psi'(0)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger(t)A U(t)|\psi(0)\rangle \quad (3.94)$$

où  $U(t) = e^{-iHt}$  est l'opérateur d'évolution défini en (1.13). Enfin, comme  $|\psi'\rangle = R|\psi\rangle$ , cela revient à la condition suivante :

$$\langle\psi(0)|R^\dagger U^\dagger(t)R A R^\dagger U(t)R|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger(t)A U(t)|\psi(0)\rangle \quad (3.95)$$

Ceci étant valable pour un état quelconque et une observable  $A$  quelconque, la condition suivante doit donc être respectée :

$$R^\dagger U(t)R = U(t) \quad \text{ou encore} \quad U(t)R = R U(t) \quad (3.96)$$

Donc l'opérateur d'évolution doit commuter avec l'opérateur de rotation. Cela n'est possible, pour tous les temps  $t$ , que si  $R$  commute avec le hamiltonien :  $[R, H] = 0$ . Enfin, cela n'est possible pour toutes les rotations que si  $H$  commute avec toutes les composantes du moment cinétique :

$$\boxed{[H, \mathbf{J}] = 0} \quad (\text{invariance par rotation}) \quad (3.97)$$

On le voit, par exemple, en ne considérant que les rotations infinitésimales :  $[R, H] = 0$  équivaut alors à  $[\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}, H] = 0$  pour tout vecteur unitaire  $\mathbf{n}$ , donc  $[\mathbf{J}, H] = 0$ .

## E Niveaux de rotation des molécules

Comme application de la théorie du moment cinétique, nous allons étudier le mouvement de rotation des molécules. Il s'agit de la version quantique du mouvement d'un objet rigide étudié en mécanique classique.

### 3.E.1 Le rotor quantique

Le rotor est un système à deux degrés de liberté, équivalent à un point qui se déplace sur la surface d'une sphère. Les variables de configuration sont les angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$ . On montre en mécanique que l'énergie cinétique d'une particule de masse  $m$  a l'expression suivante en coordonnées sphériques :

$$K = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} \quad (3.98)$$

où  $\mathbf{L}$  est le moment cinétique orbital et  $p_r$  la composante radiale de l'impulsion. Si la particule est confinée à la surface d'une sphère de rayon  $a$ , par exemple si elle est assujettie à un potentiel de la forme  $V(r) = V_0 \delta(r - a)$ , alors on peut laisser tomber l'énergie cinétique radiale et le hamiltonien se réduit à

$$H_{\text{rot.}} = \frac{\mathbf{L}^2}{2ma^2} \quad (3.99)$$

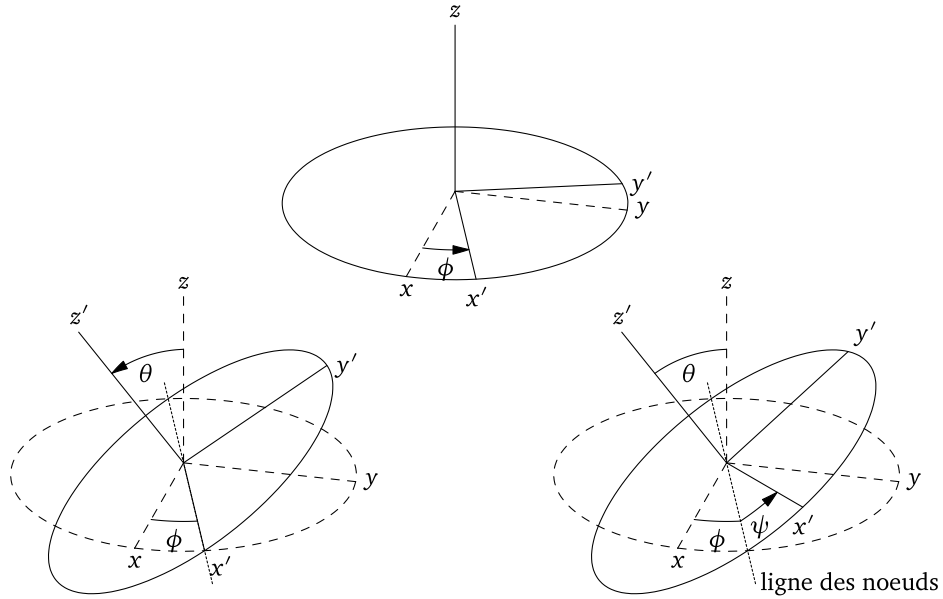
qui est le hamiltonien du rotor quantique.

Les énergies propres sont manifestement données par

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2ma^2} \quad (3.100)$$

dont la dégénérescence est  $2l+1$ . Les fonctions propres sont les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ .

Un tel système est-il réalisé physiquement? Oui, de manière approximative : les molécules diatomiques ou linéaires peuvent être représentées par un rotor, dans régime de basse énergie, comme nous le verrons à la section suivante.



**FIGURE 3.5**  
Définition des angles d'Euler.

### 3.E.2 Le rigide quantique

L'étude du mouvement des objets rigides est un chapitre important de la mécanique classique. On y montre que la configuration d'un tel objet est donnée par la position de son centre de masse, plus une configuration de rotation spécifiée, par exemple, par les trois angles d'Euler (fig. 3.5). L'objet possède en outre trois axes principaux (numérotés de 1 à 3), et son énergie cinétique est donnée par l'expression suivante :

$$K = \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{L_3^2}{2I_3} \quad (3.101)$$

où  $(L_1, L_2, L_3)$  sont les composantes du moment cinétique orbital le long des trois axes principaux de l'objet, et  $(I_1, I_2, I_3)$  sont les moments d'inertie correspondants.

Les angles d'Euler sont utilisés pour spécifier l'orientation des axes principaux par rapport aux axes cartésiens fixes. On peut définir l'équivalent de la base des positions, ici formulée en fonction des angles d'Euler : le vecteur  $|\phi, \theta, \psi\rangle$  représente un état ayant une configuration de rotation précise. En fait, dans tout système on peut définir une base de type « Q » dans laquelle les coordonnées généralisées  $q_a$  ont une valeur précise. Le moment conjugué à  $\phi$  n'est autre que le générateur des rotations par rapport à l'axe des z, soit la composante  $L_z$  du moment cinétique. Le moment conjugué à  $\psi$  est le générateur des rotations par rapport à l'axe 3 fixe à l'objet, soit la composante  $L_3$  du moment cinétique. Dans la représentation Q, ces opérateurs ont la forme suivante :

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad L_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi} \quad (3.102)$$

Comme les dérivées par rapport à  $\phi$  et à  $\psi$  commutent, les composantes  $L_z$  et  $L_3$  du moment cinétique commutent entre elles :  $[L_z, L_3] = 0$ . Cela peut paraître surprenant à première vue, puisque

nous avons affirmé et calculé plus haut que les différentes composantes du moment cinétique ne commutent pas entre elles. Mais les composantes  $L_z$  et  $L_3$  ne sont pas définies dans le même référentiel :  $L_z$  est défini dans le référentiel fixe (laboratoire), alors que  $L_3$  est défini par rapport à des axes liés à l'objet en rotation. On montre (prob. 3.10) que si  $\mathbf{m}$  et  $\mathbf{n}$  sont des axes liés à l'objet en rotation, alors les composantes de  $\mathbf{L}$  le long de ces axes obéissent aux relations de commutation suivantes :

$$[\mathbf{L} \cdot \mathbf{m}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}] = -i\hbar \mathbf{L} \cdot (\mathbf{m} \wedge \mathbf{n}) \quad (3.103)$$

Notons que le signe de cette relation de commutation est l'opposé de celui des composantes fixes du moment cinétique; cela n'est pas grave, car les formules démontrées à la section 3.B sont tout de même valables, pourvu qu'on en prenne les conjugués complexes. En particulier, les valeurs propres de  $L_3$  sont encore  $m_3\hbar$ , où  $m_3$  s'échelonne de  $-l$  à  $l$ . L'important dans ce résultat est que les vecteurs  $\mathbf{m}$  et  $\mathbf{n}$  sont sujets à rotation : ils ne commutent pas avec  $\mathbf{L}$ . Par contre, le produit scalaire  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}$ , étant un produit scalaire de vecteurs, est invariant par rotation et donc commute avec toutes les composantes de  $\mathbf{L}$ . C'est une autre façon de démontrer que  $[L_z, L_3] = 0$ . Mais on peut aussi simplement se fier au formalisme de la mécanique de Lagrange et de Hamilton pour déterminer quelles sont les quantités qui commutent.

Si l'objet est symétrique, c'est-à-dire si  $I_1 = I_2$ , et s'il est libre, ou soumis à un potentiel qui ne dépend que de la coordonnée  $z$  de son centre de masse, comme dans le cas de la toupie avec un point fixe dans un champ gravitationnel, alors le lagrangien ne dépend pas explicitement de  $\phi$  ou de  $\psi$  et les moments conjugués à  $\phi$  et  $\psi$  sont conservés :

$$[H, L_z] = 0 \quad [H, L_3] = 0 \quad (3.104)$$

Si de plus l'objet est libre, toutes les composantes du moment cinétique sont conservées et donc  $\mathbf{L}^2$  aussi est conservé :  $[H, \mathbf{L}^2] = 0$ .

Résumons : le hamiltonien d'un objet rigide quantique symétrique libre est

$$H_{\text{rig.}} = \frac{L_1^2 + L_2^2}{2I} + \frac{L_3^2}{2I_3} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + \frac{L_3^2}{2} \left( \frac{1}{I_3} - \frac{1}{I} \right) \quad (3.105)$$

où, dans la deuxième équation, nous avons simplement ajouté et retranché  $L_3^2/2I$ . Comme  $\mathbf{L}^2$  commute avec toutes les composantes de  $\mathbf{L}$ , il commute avec  $L_3$  et  $L_z$  et les trois opérateurs  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_3$  et  $L_z$  forment un ECOG :

- Les valeurs propres de  $\mathbf{L}^2$  sont  $l(l+1)\hbar^2$ , où  $l$  est un entier positif ou nul.
- Les valeurs propres de  $L_3$  sont  $m_3\hbar$ , où  $m_3$  est un entier allant de  $-l$  à  $l$ .
- Les valeurs propres de  $L_z$  sont  $m_z\hbar$ , où  $m_z$  est un entier allant de  $-l$  à  $l$ .

Un état propre de  $H$  est donc de la forme  $|l, m_3, m_z\rangle$  et l'énergie correspondante est

$$E(l, m_3) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} + \frac{m_3^2\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_3} - \frac{1}{I} \right) \quad (3.106)$$

Notons que  $m_z$  ne figure pas dans l'énergie et que les valeurs  $\pm m_3$  ont la même énergie, de sorte que chacune de ces valeurs propres est dégénérée  $2(2l+1)$  fois, sauf si  $m_3 = 0$  où la dégénérescence n'est que de  $2l+1$ . Au total, chaque valeur de  $l$  comporte  $(2l+1)^2$  états répartis en  $l+1$  niveaux distincts.

Ce sont là les niveaux d'énergie de rotation d'une molécule. Une molécule peut-elle être considérée comme un objet rigide? Pas parfaitement, puisque la longueur des liens chimiques qui la forment n'est pas fixe, mais sujette à des oscillations. Cependant, ces oscillations sont quantifiées (ce sont des oscillateurs harmoniques) et si les molécules sont « gelées » dans l'état fondamental de ces oscillateurs, alors elles sont effectivement rigides.<sup>2</sup> Tout dépend donc de la valeur relative des énergies de rotation par rapport aux énergies de vibrations. Règle générale, les énergies de vibrations sont beaucoup plus élevées. Les fréquences associées vont de  $10^{12}$  à  $10^{14}$  Hz, soit dans le régime infrarouge, avec des énergies allant de  $10^{-2}$  eV à 1 eV.<sup>3</sup> Par contre, les fréquences typiques associées aux rotations des molécules sont de l'ordre de  $10^{10}$  Hz, soit dans le domaine des micro-ondes.

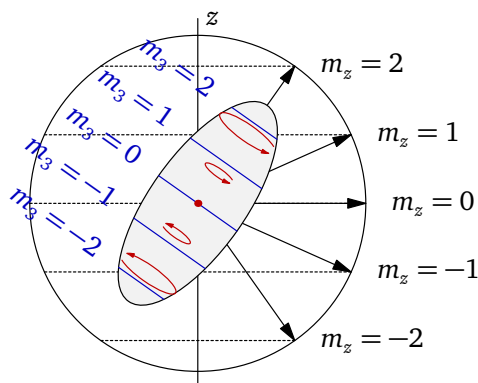
### Molécules linéaires

Une molécule linéaire possède un petit moment d'inertie  $I_3$  par rapport à son axe de symétrie, alors que les deux autres moments d'inertie  $I_1 = I_2 = I$  sont plus grands. Dans ce cas, le deuxième terme de (3.106) domine largement, sauf quand  $m_3 = 0$ . Les niveaux les plus bas sont donc obtenus en posant  $m_3 = 0$  et correspondent à ceux d'un simple rotor, indiqués à l'éq. (3.100).

Il s'agit là d'une illustration importante d'un phénomène général en physique quantique : un degré de liberté (ici la rotation d'angle  $\psi$  par rapport à l'axe de symétrie) est associé à une énergie petite en fonction de la vitesse généralisée (ici  $\dot{\psi}$ ), et donc à une énergie grande en fonction du moment conjugué associé (ici  $L_3$ ). Comme c'est le moment conjugué qui est quantifié, ce degré de liberté est effectivement « gelé » aux basses températures ou dans un environnement de basse énergie : exciter le système au-delà de son état fondamental dans ce degré de liberté requiert trop d'énergie. On peut donc, dans un certain régime, négliger ce degré de liberté. C'est pour cette raison fondamentale que la physique quantique, dans un certain sens, est beaucoup plus simple que la physique classique. Plus profondément, ce phénomène général mène à une hiérarchie des structures physiques et nous permet de comprendre la Nature en fonction des échelles d'énergies impliquées. Si ce n'était pas le cas, toute tentative de comprendre la Nature serait vouée à l'échec, car il faudrait comprendre en détail la physique des très hautes énergies (la physique des particules élémentaires et au-delà) avant de pouvoir comprendre les atomes, et comprendre les atomes avant de comprendre les objets macroscopiques, ce qui est non seulement impossible, mais contraire à la progression historique des connaissances.

**FIGURE 3.6**

Schéma de la quantification spatiale pour une molécule diatomique allongée. Les différents niveaux de rotation autour de l'axe de symétrie de la molécule sont indiqués ( $m_3$ ), ainsi que les différentes valeurs de  $m_z$  décrivant l'orientation de l'axe lui-même.



2. Il reste un effet dit « centrifuge », qui allonge les liaisons chimiques dans un état en rotation. Cet effet est constituée une interaction entre le mouvement de rotation et la déformation de la molécule. Il n'est pas considéré ici, afin de simplifier la discussion.

3.  $1 \text{ eV} = 2,418 \times 10^{14} \text{ Hz}$ .

La molécule linéaire nous permet de visualiser les états de rotation dans l'espace. Dans le cas extrême d'un rotor pur, la quantification spatiale de  $L_z$  (voir fig. 3.2) correspond à différentes orientations possibles de l'axe de symétrie de la molécule dans l'espace. Ces différentes orientations ont toutes la même énergie (l'énergie ne dépend pas de  $m_z$ ), car le problème est invariant par rotation. Cette quantification spatiale est associée à une dégénérescence de  $2l + 1$  de chaque niveau. De plus, pour chaque orientation de l'axe, donc pour chaque valeur de  $m_z$ , la molécule peut tourner autour de son axe, et ce mouvement de rotation est également quantifié en  $2l + 1$  valeurs, indépendamment de l'orientation de la molécule. Le nombre quantique correspondant,  $m_3$ , a lui un impact sur l'énergie cinétique, qui varie comme  $m_3^2$  pour une valeur de  $l$  donnée (voir fig. 3.6).

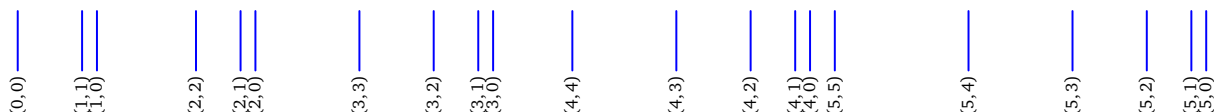


FIGURE 3.7

Schéma des premiers niveaux de rotation d'une molécule discoïde, dans le cas où  $I_3 = 1.6I$ .

### Molécules discoïdes

Une molécule plate, en forme de disque, par exemple la molécule de benzène, est aussi symétrique, mais avec un moment d'inertie  $I_3$  plus grand que  $I$ . En fait, dans la limite d'un disque infiniment plat, on montre que  $I_3 = 2I$ . Un schéma des niveaux de rotation est illustré à la fig. 3.7.

### Molécules sphériques

Une molécule à peu près sphérique, comme la molécule de  $C_{60}$ , aura trois moments d'inertie égaux. Dans ce cas, le deuxième terme de (3.106) disparaît et les niveaux sont les mêmes que ceux d'un rotor simple, sauf que la dégénérescence de chaque niveau, au lieu d'être  $(2l + 1)$ , est  $(2l + 1)^2$ .

### Molécules asymétriques

Une molécule dont les trois moments d'inertie sont différents pose un problème plus complexe. La solution ne peut pas être obtenue analytiquement. Le hamiltonien est toujours donné par (3.101), et il commute toujours avec  $L^2$  et  $L_z$ , puisque le moment cinétique de l'objet libre est conservé. Les états propres sont donc encore étiquetés par  $l$  et  $m_z$ , et l'invariance par rotation fait que les  $2l + 1$  valeurs de  $m_z$  sont toujours dégénérées. Cependant, le hamiltonien ne commute plus avec  $L_3$ , même si  $L_z$  commute toujours avec  $L_3$ . Il nous manque donc un troisième nombre quantique pour décrire les états propres, qui doivent être obtenus numériquement (le système n'est plus intégrable, tout comme la toupie asymétrique classique).



## Problèmes

### Question 3.1

Montrez que pour qu'un opérateur commute avec toutes les composantes du vecteur moment cinétique, il suffit qu'il commute avec **deux** d'entre elles.

### Problème 3.1 Somme de moments cinétiques

Si  $\mathbf{J}^{(1)}$  et  $\mathbf{J}^{(2)}$  sont des vecteurs de moment cinétique appartenant à des systèmes différents, donc qui commutent entre eux, montrez que la somme  $\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)}$  est encore un moment cinétique valable, au sens des relations de commutation.

### Problème 3.2 Incertitude sur $J_x$

Pour un état  $|j, m\rangle$ , donnez la valeur de  $m$  minimisant l'incertitude sur  $J_x$ . Expliquez physiquement le résultat.

### Problème 3.3 Harmoniques sphériques

On considère un système dans l'état de fonction d'onde

$$\psi(\theta, \varphi) = -i\alpha \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi + \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cos \theta. \quad (3.107)$$

- A** Exprimez cet état en fonction des harmoniques sphériques. Déterminez  $\alpha$ , sachant que l'état est normalisé.
- B** Lors d'une mesure de  $L^2$  sur  $\psi(\theta, \varphi)$ , quels résultats peut-on obtenir? Avec quelles probabilités?
- C** Lors d'une mesure de  $L_z$  sur  $\psi(\theta, \varphi)$ , quels résultats peut-on obtenir? Avec quelles probabilités? Déterminez la valeur moyenne de  $L_x$  dans cet état.

### Problème 3.4 Harmoniques sphériques

Soit une particule sans spin et de masse  $m$  ayant pour fonction d'onde

$$\psi(x, y, z) = K (x + y + 2z) e^{-\alpha r}, \quad (3.108)$$

où  $K$  et  $\alpha$  sont des constantes.

- A** Écrivez la partie angulaire de cette fonction d'onde en fonction des harmoniques sphériques et normalisez-la.
- B** On mesure  $L_z^2$  sur cet état. Donnez les résultats possibles et les probabilités correspondantes.
- C** Quelles sont les valeurs moyennes de  $L_z$  et de  $L_x$  ?

**Problème 3.5 Interaction d'échange**

Deux atomes portent chacun un spin  $\frac{1}{2}$  en raison d'un électron non apparié dans la dernière couche. Les deux atomes sont suffisamment proches l'un de l'autre pour que les fonctions d'onde des deux électrons se recouvrent, ce qui, comme on peut le démontrer, mène au hamiltonien d'interaction suivant entre les deux systèmes :

$$H = \frac{J}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (3.109)$$

où  $J$  est une constante ayant les unités de l'énergie et où  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  sont les opérateurs du spin des deux atomes.

- A** Adoptez la base suivante sur l'espace produit tensoriel :  $\{|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle\}$ . Écrivez dans cette base la matrice représentant le hamiltonien.
- B** Trouvez les états propres et valeurs propres de  $H$ . Y a-t-il des dégénérescences ?
- C** Montrez que  $H$  commute avec  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ . Comment cela aide-t-il à classifier les états propres ?

**Problème 3.6 Invariance du produit scalaire**

Soit  $\mathbf{A}$  un opérateur vectoriel, donc qui possède les relations de commutations suivantes avec le moment cinétique :  $[L_a, A_b] = i \varepsilon_{abc} A_c$ . Démontrez explicitement que l'opérateur  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{A}$  commute avec  $\mathbf{L}$ , donc qu'il est invariant par rotation.

**Problème 3.7 Rotation des états propres du moment cinétique**

Montrez que, appliqué à l'état  $|j, m\rangle$ , l'opérateur de rotation  $R(\mathbf{n}, \alpha)$  autour d'un axe  $\mathbf{n}$  arbitraire donne un état ayant la forme

$$\sum_m f_{jm} |j, m\rangle. \quad (3.110)$$

c'est-à-dire une combinaison d'états avec la même valeur de  $j$ .

**Problème 3.8 Petite rotation**

On applique une rotation autour de l'axe  $y$  d'angle infinitésimal  $\delta\theta$  sur le vecteur d'état  $|j, j\rangle$ . On mesure ensuite  $J^2$  et  $J_z$ . À l'ordre  $\delta\theta^2$ , quelle est la probabilité de retrouver l'état initial suite à cette mesure?

**Problème 3.9 Matrice de rotation**

Soit  $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$  l'opérateur du moment cinétique. La transformation unitaire  $R = e^{-i\theta\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}/\hbar}$  représente une rotation de l'espace d'un angle  $\theta$  autour de l'axe  $\mathbf{n}$ . Démontrez l'égalité

$$R\mathbf{J}R^\dagger = \mathcal{R}(\mathbf{n}, \theta)\mathbf{J} \quad (3.111)$$

où  $\mathcal{R}(\mathbf{n}, \theta)$  est la matrice  $3 \times 3$  qui réalise cette rotation sur le système de coordonnées  $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z') = \mathcal{R}(\mathbf{n}, \theta)(x, y, z)$ . Vous pouvez vous restreindre à une rotation selon l'axe  $z$ . Indice : commencez par traiter le cas d'une rotation infinitésimale et procédez ensuite à son exponentiation.

**Problème 3.10 Moment cinétique et axes liés à un objet**

Soit  $\mathbf{m}$  et  $\mathbf{n}$  des axes liés à un objet en rotation et  $\mathbf{L}$  le moment cinétique de cet objet. Les composantes du moment cinétique le long de ces axes sont  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{m}$  et  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}$ . Notez que comme les vecteurs  $\mathbf{m}$  et  $\mathbf{n}$  sont liés à l'objet, ils ne commutent pas avec  $\mathbf{L}$ , mais obéissent plutôt aux mêmes relations de commutation que  $\mathbf{L}$  entretient avec le vecteur position  $\mathbf{r}$ , ou tout autre vecteur.

**A** Démontrez que  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{m} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{L}$ , c'est-à-dire que l'ordre des deux facteurs n'est pas important.

**B** Démontrez que  $[\mathbf{L} \cdot \mathbf{m}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{n}] = -i\hbar\mathbf{L} \cdot (\mathbf{m} \wedge \mathbf{n})$ . Notez que le signe de ce commutateur est l'opposé de celui qu'on trouve pour les composantes du moment cinétique dans le référentiel fixe.

**Problème 3.11 Molécule diatomique polaire**

On considère une molécule diatomique en rotation. On suppose que la distance  $r_0$  reliant les deux atomes est fixe (rotateur rigide). Nous allons négliger le moment d'inertie de la molécule le long de son axe  $\mathbf{e}_3$  en comparaison des deux autres :  $I_3 \ll I$ .

**A** Montrez que  $I = \mu r_0^2$ , où  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  est la masse réduite des deux atomes de masses  $m_1$  et  $m_2$  formant la molécule.

**B** Utilisons les coordonnées polaires  $\theta$  et  $\varphi$  afin de spécifier l'orientation de l'axe  $\mathbf{e}_3$  de la molécule. Supposons que la fonction d'onde des degrés de liberté de rotation au temps  $t = 0$  soit donnée par

$$\psi(\theta, \varphi) = \frac{N}{\sqrt{4\pi}} \left[ \cos^2(\theta/2) + \frac{1}{2} \sin^2(\theta/2) + \frac{1}{2} \cos\theta \right]$$

où  $N$  est une constante de normalisation. Si on effectue une mesure de  $L^2$ , quels résultats peut-on obtenir et avec quelle probabilité? Même question pour  $L_z$ ?

**C** Le moment dipolaire électrique de la molécule est  $\mathbf{d} = d_0 \mathbf{e}_3$ , où  $d_0$  est une constante. Montrez que la valeur moyenne de  $\mathbf{d}$  dans l'état donné en **B** est

$$\langle \mathbf{d} \rangle = \frac{1}{2} d_0 \mathbf{z}$$

**D** On plonge la molécule dans un champ électrique uniforme  $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z}$ . L'énergie d'interaction dipolaire est de la forme

$$W = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}.$$

On suppose que  $d_0 E_0 \ll \hbar^2 / I$  est suffisamment faible que l'effet du champ peut alors être restreint au deux premiers niveaux  $l = 0$  et  $l = 1$ . Montrez que dans un espace de Hilbert réduit à  $l \leq 1$ , la représentation matricielle du hamiltonien total est

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -d_0 E_0 / \sqrt{3} & 0 & 0 \\ -d_0 E_0 / \sqrt{3} & \hbar^2 / I & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2 / I & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hbar^2 / I \end{pmatrix}$$

où nous avons utilisé la base  $\{|0, 0\rangle, |1, 0\rangle, |1, 1\rangle, |1, -1\rangle\}$ , dans cet ordre.

**E** Quelles sont les énergies propres découlant de ce hamiltonien réduit? Exprimez-les dans l'approximation  $d_0 E_0 \ll \hbar^2 / I$ , à l'ordre non trivial le plus bas.

## CHAPITRE 4

# SYSTÈMES À DEUX NIVEAUX

Nous considérons dans ce chapitre des systèmes physiques qui peuvent être étudiés dans l'approximation où seuls deux états de base contribuent à la description des états physiques.

### A Spin $\frac{1}{2}$

#### 4.A.1 Moment cinétique intrinsèque

Nous avons vu à la Section 3.C.2 que les valeurs demi-entières de  $j$  ( $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ ) ne peuvent pas représenter un moment cinétique orbital. Par contre, elles sont réalisées à travers le **spin** de différentes particules, dont l'électron.

L'électron possède en effet un moment cinétique **intrinsèque**, appelé spin, qui n'est pas lié à un quelconque mouvement de rotation de supposées composantes ou parties formant l'électron. En fait, les observations démontrent que l'électron est une particule ponctuelle, non composite.

Le spin de l'électron est révélé par son interaction avec un champ magnétique. On montre en électromagnétisme que si un système est composé de particules de charge  $q$  et de masse  $m$ , alors ce système possède un moment dipolaire magnétique  $\mathbf{m}$  donné par

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{L} \quad \gamma = \frac{q}{2m} \quad (4.1)$$

où  $\gamma$  est appelé **rapport gyromagnétique**, soit le rapport entre le moment cinétique et le moment magnétique. Si le moment cinétique n'est pas d'origine purement orbitale, alors le facteur gyromagnétique est plutôt donné par

$$\gamma = \frac{q}{2m} g \quad (4.2)$$

ou un facteur additionnel  $g$ , appelé **facteur de Landé**, tient compte de la contribution du spin. Si le système n'est constitué que d'un seul électron, le facteur  $g$  est très proche de 2. Pour une particule complexe comme le proton,  $g = 5,585$ .

Si on désigne par  $\mathbf{S}$  les trois composantes du spin, alors l'interaction entre le spin et un champ magnétique externe est

$$H = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (4.3)$$

En adoptant comme axe des  $z$  la direction du champ magnétique, cela revient à

$$H = -\gamma B_z S_z \quad (4.4)$$

Les énergies propres sont alors  $\pm \frac{1}{2} \gamma B_z$ . Les états propres correspondants sont souvent notés  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  :

$$S_z |\uparrow\rangle = \frac{1}{2} \hbar |\uparrow\rangle \quad S_z |\downarrow\rangle = -\frac{1}{2} \hbar |\downarrow\rangle \quad (4.5)$$

#### 4.A.2 Spineurs

Une particule dotée d'un spin  $\frac{1}{2}$ , tel l'électron, est décrite par un espace de Hilbert  $\mathcal{E}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}$ , où  $\mathcal{E}_{\text{orb}}$  représente le mouvement orbital de la particule, décrit par sa position  $\mathbf{r}$ , et  $\mathcal{E}_{\text{spin}}$  est l'espace du spin, engendré par les deux états  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ .

Sur cet espace de Hilbert on peut donc utiliser la base définie par les produits tensoriels des états propres de la position  $|\mathbf{r}\rangle$  et les états de spin :  $|\mathbf{r}, \uparrow\rangle$  et  $|\mathbf{r}, \downarrow\rangle$ . Au lieu de décrire un état général de l'espace de Hilbert par une simple fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ , on doit considérer un doublet de fonctions d'ondes :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} \langle \mathbf{r}, \uparrow | \psi \rangle \\ \langle \mathbf{r}, \downarrow | \psi \rangle \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Dans la représentation  $X$ , l'opérateur d'impulsion  $\hat{\mathbf{p}}$  agit sur chacune des deux composantes de  $\Psi(\mathbf{r})$  comme sur une fonction d'onde simple, ce qu'on peut effectivement noter

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\Psi(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

et il en va de même des autres opérateurs qui n'agissent que sur  $\mathcal{E}_{\text{orb}}$ . Le hamiltonien d'une particule neutre de spin  $\frac{1}{2}$  se déplaçant dans un champ magnétique peut donc s'écrire

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \gamma B_z(\mathbf{r}) S_z \quad (4.8)$$

et l'action de cet hamiltonien sur un spineur  $\Psi$  est

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi - \frac{1}{2}\hbar\gamma B_z(\mathbf{r})\sigma_z\Psi \quad (4.9)$$

où la matrice de Pauli  $\sigma_z$  agit sur le spineur  $\Psi$ . Si la particule est chargée, il faut aussi tenir compte de l'effet orbital du champ magnétique, et

$$H = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2}{2m} - \gamma B_z(\mathbf{r}) S_z \quad (4.10)$$

où  $\mathbf{A}$  est le potentiel vecteur associé au champ magnétique  $\mathbf{B}$ .

### 4.A.3 Expérience de Stern et Gerlach

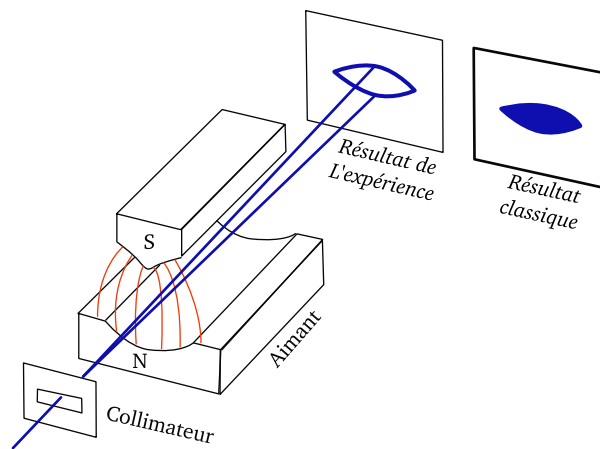
Le spin a été mis en évidence expérimentalement par son interaction avec le champ magnétique, en particulier en spectroscopie, avec l'effet Zeeman, mais aussi dans une célèbre expérience réalisée par Otto Stern et Walther Gerlach en 1922<sup>1</sup>. Dans cette expérience, des atomes d'argent, neutres mais possédant un moment cinétique de spin net en raison d'un électron non apparié sont émis par une fournaise et focalisés afin de les faire passer entre deux pôles magnétiques produisant un champ non uniforme (fig. 4.1). L'atome d'argent possède un moment magnétique  $\mathbf{m}$  en raison du spin de l'électron non apparié, et son interaction avec le champ magnétique est décrite par le hamiltonien (4.8). Comme l'atome est neutre, il n'est pas dévié directement par le champ magnétique; par contre, comme le champ est non uniforme, il subit une force due au gradient de champ magnétique :

$$\mathbf{F} = \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) \quad (4.11)$$

Dans le schéma expérimental illustré, le champ est dans la direction  $z$  sur le plan de symétrie de l'aimant (là où passe le faisceau d'atomes) et son gradient est aussi dans la direction  $z$ , de sorte que

$$\mathbf{F} = \gamma \frac{\partial}{\partial z} B_z(\mathbf{r}) \gamma S_z \quad (4.12)$$

**FIGURE 4.1**  
Schéma de l'expérience de Stern et Gerlach.



Si on néglige toute la complexité de l'atome d'argent qui réside dans les couches électroniques remplies, le noyau, etc., l'espace de Hilbert de l'atome d'argent se résume à un produit tensoriel  $\mathcal{E}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}$ , comme décrit ci-haut. Le hamiltonien pertinent est

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} - \gamma B_z(\mathbf{r}) S_z \quad (4.13)$$

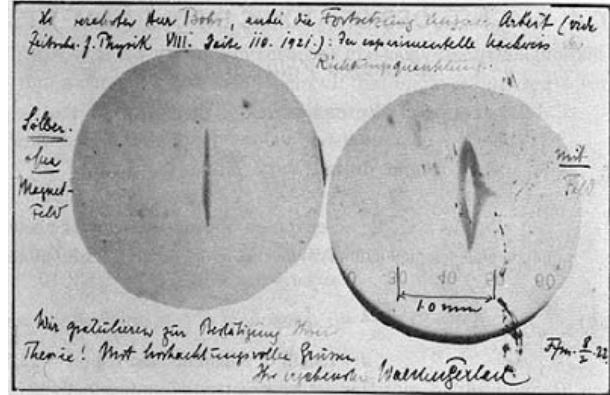
où  $M$  est la masse de l'atome et  $\mathbf{p}$  son impulsion. Représentons le champ magnétique par un développement de Taylor au premier ordre :

$$B_z(\mathbf{r}) = B_z^0 + z B_z^1 \quad B_z^1 = \left. \frac{\partial B_z}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (4.14)$$

1. W. Gerlach et O. Stern, *Das magnetische Moment des Silberatoms*, Zeitschrift für Physik 9 : 353355 (1922).

**FIGURE 4.2**

Résultat de l'expérience de Stern et Gerlach, sur une carte postale envoyée par Stern à Niels Bohr. À gauche, l'empreinte laissée en l'absence de champ magnétique; à droite, l'empreinte laissée en présence d'un champ magnétique non uniforme. La forme en amande de l'empreinte est due à l'affaiblissement du gradient quand on s'éloigne latéralement de l'axe de l'aimant. Le fait significatif est que l'empreinte se sépare en deux, au lieu d'être continue. Voir aussi la figure 4.1.



Le hamiltonien devient alors

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} - \gamma B_z^0 S_z - \gamma B_z^1 z S_z \quad (4.15)$$

Le premier terme n'agit que sur  $\mathcal{E}_{\text{orb}}$ , le deuxième n'agit que sur  $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ , alors que le troisième agit sur les deux espaces en même temps. Ce troisième terme est plus petit que les deux autres et peut être considéré comme une perturbation. Si  $x$  est la direction du faisceau d'atomes, alors le hamiltonien ne dépend pas de  $x$  et l'impulsion correspondante  $p_x$  est conservée. Supposons en outre que le système est dans l'un des deux états propres de  $S_z$ . Comme  $[H, S_z] = 0$ , le système restera, au cours du temps, dans le même état propre du spin. L'effet du troisième terme sera alors d'accélérer l'atome dans la direction  $\mathbf{z}$  si  $S_z > 0$ , c'est-à-dire si le spin est dans l'état  $|\uparrow\rangle$ , et de l'accélérer dans la direction  $\mathbf{z}$  si le spin est dans l'état  $|\downarrow\rangle$ .

À la sortie de l'aimant, les atomes seront alors séparés en deux faisceaux, qui laisseront ensuite leur empreinte sur un écran. La confirmation de la quantification du spin provient de cette trace, qui affecte la forme illustrée à la figure 4.2.

## B Description générale

### 4.B.1 Sphère de Bloch

Une particule de spin  $\frac{1}{2}$  constitue l'archétype d'un système à deux niveaux, qu'on devrait plutôt appeler « système à deux états ». Pour étudier ce type de système dans toute sa généralité, nous allons relâcher quelque peu le lien avec le spin, et désigner par  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  les deux états de base qui engendrent l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}$ . Dans le cas du spin  $\frac{1}{2}$ , on a la correspondance

$$|0\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle \quad |1\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle \quad (4.16)$$

Un état général de  $\mathcal{E}$  peut alors s'écrire

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C} \quad (4.17)$$

Comme l'état est normalisé, on a la contrainte  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . De plus, comme on peut multiplier ce vecteur par une phase quelconque  $e^{i\xi}$  sans changer l'état correspondant, on peut demander que  $\alpha$

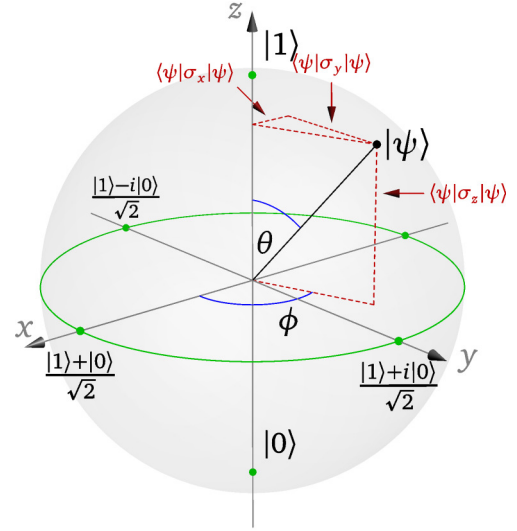


soit réel. Ceci laisse deux paramètres indépendants. On peut donc définir deux angles  $\theta \in [0, \pi]$  et  $\phi \in [0, 2\pi]$  tels que

$$\alpha = \cos \frac{\theta}{2} \quad \beta = \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \quad (4.18)$$

De cette manière, la contrainte de normalisation est automatiquement respectée, le coefficient  $\alpha$  varie de 1 à  $-1$  et la phase de  $\beta$  prend toutes les valeurs possibles.

FIGURE 4.3  
La sphère de Bloch



On peut représenter les états possibles sur la surface d'une sphère de rayon 1, appelée **sphère de Bloch**, paramétrée par les angles  $\theta$  et  $\phi$  en coordonnées polaires (Fig. 4.3). Les états de  $\mathcal{E}$  et la surface de cette sphère sont en correspondance biunivoque :

$$|\psi(\theta, \phi)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |1\rangle \quad (4.19)$$

Sur la figure 4.3, les points verts représentent des états particuliers, associés aux intersections entre la sphère de Bloch et les axes cartésiens. Le long de l'axe des  $z$ , on a  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi$ ,  $\phi$  n'a pas d'importance et

$$|\psi(0, \phi)\rangle = |0\rangle \quad |\psi(\pi, \phi)\rangle = |1\rangle \quad (4.20)$$

Le long de l'axe des  $x$ ,  $\theta = \pi/4$  et  $\phi = 0$  ou  $\pi$ . Les états correspondants sont donc

$$|\psi(\pi/2, 0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \quad |\psi(\pi/2, \pi)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle) \quad (4.21)$$

Le long de l'axe des  $y$ , on a plutôt

$$|\psi(\pi/2, \pi/2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + i|1\rangle) \quad |\psi(\pi/2, -\pi/2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - i|1\rangle) \quad (4.22)$$

#### 4.B.2 Correspondance avec le spin $\frac{1}{2}$

Une façon différente d'arriver à la description (4.19) est d'appliquer un opérateur de rotation à l'état de spin  $m = +\frac{1}{2}$ . Selon l'éq. (3.88) cet opérateur est :

$$R(\mathbf{n}, \theta) = \exp\left(-\frac{i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}}{\hbar}\right) = \exp\left(-\frac{i\theta \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{2}\right) \quad (4.23)$$

où nous avons utilisé les matrices de Pauli (3.29).

Les matrices de Pauli ont plusieurs propriétés intéressantes, dont la suivante, valable pour un vecteur quelconque  $\mathbf{n}$  :

$$(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbf{n}^2 \quad (4.24)$$

Cette propriété se démontre directement en utilisant les produits (3.30) :

$$(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = n_a n_b \sigma_a \sigma_b = n_a n_b (\delta_{ab} \mathbb{I} + i \varepsilon_{abc} \sigma_c) \quad (4.25)$$

Le premier terme est simplement  $n_a n_a \mathbb{I} = \mathbf{n}^2 \mathbb{I}$ . Le deuxième terme s'annule, car  $n_a n_b$  est symétrique en  $(a, b)$ , alors que  $\varepsilon_{abc}$  est antisymétrique.

#### **Théorème 4.1 Opérateur de rotation d'un spin $\frac{1}{2}$**

L'opérateur de rotation d'un angle  $\theta$  par rapport à la direction  $\mathbf{n}$  agissant dans l'espace des états d'un spin  $\frac{1}{2}$  prend la forme

$$R(\mathbf{n}, \theta) = \cos \frac{\theta}{2} \mathbb{I} - i \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.26)$$

**Preuve:** On doit développer l'expression (4.23) en série de Taylor :

$$\exp\left(-\frac{i\theta \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{2}\right) = \mathbb{I} + \left(\frac{-i\theta}{2}\right) \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{2} \left(\frac{-i\theta}{2}\right)^2 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{-i\theta}{2}\right)^3 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^3 + \dots \quad (4.27)$$

mais puisque  $(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbf{n}^2 = 1$  ( $\mathbf{n}$  est unitaire), tous les termes pairs de cette série sont multipliés par  $\mathbb{I}$  et tous les termes impairs par  $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ . La série se simplifie donc ainsi :

$$\mathbb{I} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{-i\theta}{2}\right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{-i\theta}{2}\right)^4 + \dots \right] + \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \left[ \left(\frac{-i\theta}{2}\right) + \frac{1}{3!} \left(\frac{-i\theta}{2}\right)^3 + \frac{1}{5!} \left(\frac{-i\theta}{2}\right)^5 + \dots \right] \quad (4.28)$$

La première série est constituée des termes pairs du développement de  $e^{-i\theta/2}$ , dont la somme est  $\cos \theta/2$ , alors que la deuxième série est constituée des termes impairs, dont la somme est  $-i \sin \theta/2$ . Donc au total on trouve

$$\cos \frac{\theta}{2} \mathbb{I} - i \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.29)$$

En particulier, l'opérateur qui effectue une rotation de  $\theta$  autour de l'axe  $\mathbf{y}$  est

$$R(\mathbf{y}, \theta) = \left( \cos \frac{\theta}{2} \mathbb{I} - i \sin \frac{\theta}{2} \sigma_2 \right) = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 & -\sin \theta/2 \\ \sin \theta/2 & \cos \theta/2 \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

alors que l'opérateur qui effectue une rotation d'angle  $\phi$  autour de l'axe  $\mathbf{z}$  est

$$R(\mathbf{z}, \phi) = \left( \cos \frac{\phi}{2} \mathbb{I} - i \sin \frac{\phi}{2} \sigma_3 \right) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

Soit maintenant le vecteur unitaire  $\mathbf{n}$  dans la direction polaire  $(\theta, \phi)$ . En appliquant la séquence

$R(\mathbf{z}, \phi)R(\mathbf{y}, \theta)$  sur l'état  $|0\rangle$ , on obtient un état propre de  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}$  (avec la même valeur propre  $\frac{1}{2}\hbar$ ) :

$$\begin{aligned} R(\mathbf{z}, \phi)R(\mathbf{y}, \theta)|0\rangle &= \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta/2 & -\sin \theta/2 \\ \sin \theta/2 & \cos \theta/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} \cos \theta/2 \\ e^{i\phi/2} \sin \theta/2 \end{pmatrix} = e^{-i\phi/2} \begin{pmatrix} \cos \theta/2 \\ e^{i\phi} \sin \theta/2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.32)$$

On constate que cet état coïncide avec la représentation (4.19), sauf pour la phase globale  $e^{-i\phi/2}$ .

### 4.B.3 Rotation d'un spineur

Lorsqu'une rotation  $\mathcal{R}(\mathbf{n}, \theta)$  est appliquée à un spineur, il faut tenir compte à la fois du moment cinétique orbital et du moment cinétique intrinsèque (le spin). L'opérateur de rotation  $R(\mathbf{n}, \theta)$  prend alors la forme

$$R(\mathbf{n}, \theta) = \exp\left[-\frac{i\theta}{\hbar}(\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot \mathbf{n}\right] = \exp\left[-\frac{i\theta}{\hbar}\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}\right] \exp\left[-\frac{i\theta}{\hbar}\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}\right] \quad (4.33)$$

la dernière égalité découlant du fait que les opérateurs  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  agissent sur des espaces différents et donc commutent entre eux. Le deuxième facteur ci-dessus n'est autre que la matrice construite à l'éq. (4.26), et donc

$$R(\mathbf{n}, \theta) = \exp\left[-\frac{i\theta}{\hbar}\mathbf{L} \cdot \mathbf{n}\right] \left[ \cos \frac{\theta}{2} \mathbb{I} - i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\theta}{2} \right] \quad (4.34)$$

En agissant avec cet opérateur sur un spineur  $(\psi_{\uparrow}, \psi_{\downarrow})$ , on trouve

$$\begin{pmatrix} \psi'_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi'_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \left[ \cos \frac{\theta}{2} \mathbb{I} - i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\theta}{2} \right] \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

Autrement dit, non seulement les composantes du spineur sont-elles évaluées à la position  $\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}$ , mais elles se mélangent entre elles via la matrice de rotation (4.26).

Une particularité de la rotation d'un spineur est qu'une rotation de  $2\pi$  n'est pas équivalent à la transformation identité, mais produit un signe. On le constate immédiatement par substitution dans l'équation (4.26) :

$$R(\mathbf{n}, 2\pi) = -\mathbb{I} \quad (4.36)$$

Comme ce facteur  $-1$  constitue un phase pure, il n'affecte pas les valeurs moyennes ou éléments de matrices des différentes observables, et donc le paradoxe n'est pas aussi sérieux qu'il en a l'air.

Cependant, il reflète une caractéristique profonde des rotations dans l'espace : une rotation de  $2\pi$  n'est pas exactement la même chose que l'absence de rotation, si on la considère comme une suite d'opérations, c'est-à-dire comme une trajectoire dans l'espace des rotations. On montre en effet qu'il y a deux types de trajets qu'on peut effectuer dans l'espace des rotations pour effectuer une rotation finale de  $2\pi$ , et que ces deux types de trajets ne peuvent pas être déformés l'un dans l'autre : leurs topologies sont différentes. Cet étrange affirmation est illustrée par une démonstration simple, par exemple dans ces vidéos (en allemand) : <https://www.youtube.com/watch?v=GykGJeCUJtQ> et <https://www.youtube.com/watch?v=07wvWJ3-t44>

#### 4.B.4 Observables

Combien de paramètres faut-il pour spécifier une matrice hermitienne  $2 \times 2$ ? Une matrice  $A$  comporte 4 composantes complexes, ce qui revient à 8 paramètres réels. Cependant, la condition  $A^\dagger = A$  revient à demander que les éléments diagonaux soient réels (donc deux paramètres) et que l'élément  $A_{21}$  soit le conjugué complexe de  $A_{12}$ , ce qui ajoute deux autres paramètres réels. Au total, 4 paramètres réels suffisent à définir une matrice hermitienne  $2 \times 2$ .

On peut donc définir 4 matrices hermitiennes indépendantes, qui servent de matrices de base dans l'espace des matrices hermitiennes. La base universellement utilisée est celle-ci :

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

La première de ces matrices est la matrice identité. Les trois suivantes sont les matrices de Pauli (3.29), et sont de manière équivalente notées  $\sigma_x = \sigma_1$ ,  $\sigma_y = \sigma_2$  et  $\sigma_z = \sigma_3$ . Toute observable hermitienne  $A$  définie sur  $\mathcal{E}$  peut être écrite comme

$$A = A_0\sigma_0 + A_1\sigma_1 + A_2\sigma_2 + A_3\sigma_3 = \begin{pmatrix} A_0 + A_3 & A_1 - iA_2 \\ A_1 + iA_2 & A_0 - A_3 \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

Quelle est la valeur moyenne de l'observable générale  $A$  de l'éq. (4.38) dans l'état général (4.19)? Dans la base  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ , l'état général (4.19) correspond au vecteur  $\psi = (\cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi})$  et la valeur moyenne de  $A$  est

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 + A_3 & A_1 - iA_2 \\ A_1 + iA_2 & A_0 - A_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \\ &= A_0 + A_1 \cos \varphi \sin \theta + A_2 \sin \theta \sin \varphi + A_3 \cos \theta \\ &= A_0 + \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} \end{aligned} \quad (4.39)$$

où  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire qui représente l'état sur la sphère de Bloch, ou **vecteur de Bloch**, alors que  $\mathbf{A}$  est le vecteur  $(A_1, A_2, A_3)$ .

En particulier, si  $A = S_a$ , la composante  $a$  du spin, alors  $A_b = \frac{1}{2} \hbar \delta_{ab}$  et  $\langle S_a \rangle = \frac{1}{2} \hbar n_a$ . En notation vectorielle, cela devient  $\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \hbar \mathbf{n}$  : la valeur moyenne du spin pointe dans la direction du vecteur du Bloch.

## C Résonance magnétique

### 4.C.1 Précession de Larmor

Revenons au problème de l'interaction d'un spin  $\frac{1}{2}$  avec un champ magnétique externe. Les états propres du hamiltonien (4.4) sont précisément  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ , et les valeurs propres correspondantes sont  $E_0 = -\frac{1}{2}\gamma B_z \hbar$  et  $E_1 = \frac{1}{2}\gamma B_z \hbar$ . Le problème est ici de déterminer l'évolution temporelle du système, en supposant qu'il était initialement dans un état général (4.19).

En fonction du temps, les deux états propres évoluent ainsi :

$$|0\rangle \rightarrow e^{-iE_0 t/\hbar}|0\rangle = e^{i\gamma B_z t/2}|0\rangle \quad |1\rangle \rightarrow e^{-iE_1 t/\hbar}|1\rangle = e^{-i\gamma B_z t/2}|1\rangle \quad (4.40)$$

En posant  $\Omega = \gamma B_z$ , l'évolution de l'état général (4.19) est donc

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} e^{i\Omega t/2}|0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} e^{-i\Omega t/2}|1\rangle \\ &= e^{i\Omega t/2} \left\{ \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i(\phi - \Omega t)} |1\rangle \right\} \end{aligned} \quad (4.41)$$

On constate qu'en fonction du temps, le vecteur de Bloch défini par  $(\theta, \phi)$  trace un cercle à  $\theta$  constant et  $\phi$  variable. En somme, il précesse autour de la direction  $\mathbf{z}$ . Cette précession, dite **précession de Larmor**, se fait à une fréquence  $\Omega = \Delta E/\hbar$ , où  $\Delta E = E_1 - E_0$  est la différence des deux niveaux d'énergie. La probabilité de trouver le système dans l'état  $|0\rangle$  à un temps quelconque est constante et égale à  $\cos^2(\theta/2)$ .

### 4.C.2 Champ transverse et oscillations de Rabi

Si le champ magnétique pointait dans une autre direction, la précession se produirait autour de la direction du champ magnétique sur la sphère de Bloch. Le Hamiltonien serait, dans ce cas,

$$H = -\frac{1}{2} \hbar \gamma \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (4.42)$$

L'évolution temporelle serait alors obtenue en appliquant l'opérateur d'évolution, qui est ici

$$U(t) = \exp\left(-\frac{itH}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{it\gamma \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{2}\right) \quad (4.43)$$

Cette forme est évidemment la même que l'opérateur de rotation (4.23), où  $\mathbf{n} \rightarrow \hat{\mathbf{B}}$  et  $\theta \rightarrow -t\gamma B = -\Omega t$ ,  $B$  étant la grandeur de  $\mathbf{B}$ ,  $\hat{\mathbf{B}}$  sa direction et où maintenant  $\Omega = \gamma B$ . On peut donc écrire

$$U(t) = \cos \frac{\Omega t}{2} + i \hat{\mathbf{B}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\Omega t}{2} \quad \boxed{\Omega = \gamma B} \quad (4.44)$$

Simplifions les choses quelque peu en supposant que  $B_y = 0$  et que le champ  $\mathbf{B}$  fasse un angle  $\eta$  avec l'axe des  $z$  :  $B_z = B \cos \eta$  et  $B_x = B \sin \eta$ . Le vecteur unitaire  $\hat{\mathbf{B}}$  est alors  $(\sin \eta, 0, \cos \eta)$  et

$$\begin{aligned} U(t) &= \cos \frac{\Omega t}{2} + i(\cos \eta \sigma_3 + \sin \eta \sigma_1) \sin \frac{\Omega t}{2} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \Omega t/2 + i \cos \eta \sin \Omega t/2 & i \sin \eta \sin \Omega t/2 \\ i \sin \eta \sin \Omega t/2 & \cos \Omega t/2 - i \cos \eta \sin \Omega t/2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.45)$$

L'évolution temporelle  $|\psi(t)\rangle$  est donc

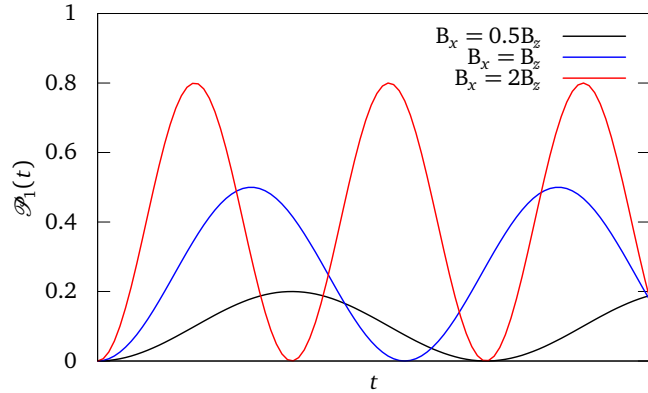
$$\begin{pmatrix} \psi_0(t) \\ \psi_1(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Omega t/2 + i \cos \eta \sin \Omega t/2 & i \sin \eta \sin \Omega t/2 \\ i \sin \eta \sin \Omega t/2 & \cos \Omega t/2 - i \cos \eta \sin \Omega t/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta/2 \\ e^{i\phi} \sin \theta/2 \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

et donc

$$\begin{aligned} \psi_0(t) &= \left( \cos \frac{\Omega t}{2} + i \cos \eta \sin \frac{\Omega t}{2} \right) \cos \frac{\theta}{2} + i e^{i\phi} \sin \eta \sin \frac{\Omega t}{2} \sin \frac{\theta}{2} \\ \psi_1(t) &= i \sin \eta \sin \frac{\Omega t}{2} \cos \frac{\theta}{2} + e^{i\phi} \left( \cos \frac{\Omega t}{2} - i \cos \eta \sin \frac{\Omega t}{2} \right) \sin \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (4.47)$$

FIGURE 4.4

Oscillations de Rabi, pour trois valeurs différentes de la composante  $B_x$  du champ, pour une valeur fixe de  $B_z$ .



En particulier, si l'état initial est  $|0\rangle$ , et donc  $\theta = 0$ , l'amplitude  $\psi_1$  de l'état  $|1\rangle$  est

$$\psi_1(t) = i \sin \eta \sin \frac{\Omega t}{2} \quad (4.48)$$

et la probabilité de transiter vers l'état  $|1\rangle$  est

$$\mathcal{P}_1(t) = |\psi_1(t)|^2 = \sin^2 \eta \sin^2 \frac{\Omega t}{2} \quad \tan \eta = \frac{B_x}{B_z} \quad (4.49)$$

Cette formule est connue sous le nom de **formule de Rabi**. Le fait essentiel de cette formule est que la probabilité  $\mathcal{P}_1(t)$  oscille dans le temps à la fréquence  $\Omega/2$  : elle revient à zéro périodiquement et passe par un maximum  $\mathcal{P}_{\max} = \sin^2 \eta$ . Ce maximum peut être égal à l'unité si  $\eta = \pi/2$ , c'est-à-dire si le champ magnétique est perpendiculaire à  $\mathbf{z}$ .

### États propres

On peut également étudier le problème du champ transverse en diagonalisant directement le hamiltonien

$$H = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B (\cos \eta \sigma_z + \sin \eta \sigma_x) = -\frac{1}{2} \hbar \Omega \begin{pmatrix} \cos \eta & \sin \eta \\ \sin \eta & -\cos \eta \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

La matrice qui diagonalise cet hamiltonien doit être celle qui effectue un changement d'axe de quantification de l'axe  $\mathbf{z}$  vers l'axe  $\cos \eta \mathbf{z} + \sin \eta \mathbf{x}$ , donc la matrice de rotation d'un angle  $\eta$  autour de l'axe  $y$  :

$$R(\mathbf{y}, \eta) = \left( \cos \frac{\eta}{2} \mathbb{I} - i \sin \frac{\eta}{2} \sigma_2 \right) = \begin{pmatrix} \cos \eta/2 & -\sin \eta/2 \\ \sin \eta/2 & \cos \eta/2 \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

On a en effet

$$R(\mathbf{y}, \eta)^{-1} H R(\mathbf{y}, \eta) = -\frac{1}{2} \hbar \Omega \sigma_z \quad \text{ou encore} \quad H R(\mathbf{y}, \eta) = -\frac{1}{2} \hbar \Omega R(\mathbf{y}, \eta) \sigma_z \quad (4.52)$$

ce qui signifie que les colonnes de  $R$  sont les vecteurs propres de  $H$ , avec valeurs propres  $\mp \frac{1}{2} \hbar \Omega$  respectivement :

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= \begin{pmatrix} \cos \eta/2 \\ \sin \eta/2 \end{pmatrix} = \cos \frac{\eta}{2} |0\rangle + \sin \frac{\eta}{2} |1\rangle & H|\psi_0\rangle &= -\frac{1}{2} \hbar \Omega |\psi_0\rangle \\ |\psi_1\rangle &= \begin{pmatrix} -\sin \eta/2 \\ \cos \eta/2 \end{pmatrix} = -\sin \frac{\eta}{2} |0\rangle + \cos \frac{\eta}{2} |1\rangle & H|\psi_1\rangle &= \frac{1}{2} \hbar \Omega |\psi_1\rangle \end{aligned} \quad (4.53)$$

### 4.C.3 Résonance magnétique

Supposons maintenant qu'en plus d'un champ magnétique uniforme et constant  $B_0 \mathbf{z}$ , on applique un champ magnétique d'amplitude  $B_1$  tournant dans le plan  $x y$  à une fréquence  $\omega$  :

$$\mathbf{B} = B_0 \mathbf{z} + B_1 (\cos \omega t \mathbf{x} + \sin \omega t \mathbf{y}) \quad (4.54)$$

Le hamiltonien est alors

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \hbar \gamma (B_0 \sigma_3 + B_1 \cos \omega t \sigma_1 + B_1 \sin \omega t \sigma_2) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sigma_3 + \frac{1}{2} \hbar \omega_1 (\cos \omega t \sigma_1 + \sin \omega t \sigma_2) \quad \omega_0 := -\hbar \gamma B_0 \quad \omega_1 := -\hbar \gamma B_1 \end{aligned} \quad (4.55)$$

On s'intéresse ici à l'évolution temporelle du système initialement dans l'état  $|0\rangle$ . Nous ne pouvons appliquer directement le résultat (4.43) car le hamiltonien n'est pas constant, mais dépend du temps. Par contre, nous pouvons appliquer l'équation de Schrödinger directement :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 \cos \omega t - i \omega_1 \sin \omega t \\ \omega_1 \cos \omega t + i \omega_1 \sin \omega t & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \end{pmatrix} \quad (4.56)$$

ou encore

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \end{pmatrix} \quad (4.57)$$

Il s'agit d'un système de deux équations différentielles couplées dépendant du temps. Comme les coefficients dépendent du temps, il n'est pas utile de chercher des solutions purement oscillantes du genre  $(\psi_0, \psi_1) e^{-i\Omega t}$ . Ces solutions seraient des états stationnaires, d'énergie constante, alors que le hamiltonien dépend du temps, ce qui entraîne que l'énergie ne peut être conservée. Nous allons plutôt simplifier le découplage de ces deux équations en faisant disparaître les termes diagonaux de la matrice en introduisant des « variables lentes »  $u_0$  et  $u_1$  telles que

$$\psi_0(t) = e^{-i\omega_0 t/2} u_0(t) \quad \text{et} \quad \psi_1(t) = e^{i\omega_0 t/2} u_1(t) \quad (4.58)$$

En fonction de ces variables, les équations (4.57) deviennent

$$\begin{aligned} i \dot{u}_0 e^{-i\omega_0 t/2} + \frac{1}{2} \omega_0 u_0 e^{-i\omega_0 t/2} &= \frac{1}{2} \omega_0 u_0 e^{-i\omega_0 t/2} + \frac{1}{2} \omega_1 e^{-i\omega t} u_1 e^{i\omega_0 t/2} \\ i \dot{u}_1 e^{i\omega_0 t/2} - \frac{1}{2} \omega_0 u_1 e^{i\omega_0 t/2} &= -\frac{1}{2} \omega_0 u_1 e^{i\omega_0 t/2} + \frac{1}{2} \omega_1 e^{i\omega t} u_0 e^{-i\omega_0 t/2} \end{aligned} \quad (4.59)$$

ou encore

$$\begin{aligned} i\dot{u}_0 &= \frac{1}{2}\omega_1 u_1 e^{i(\omega_0-\omega)t} \\ i\dot{u}_1 &= \frac{1}{2}\omega_1 u_0 e^{-i(\omega_0-\omega)t} \end{aligned} \quad (4.60)$$

Pour découpler ces équations, on isole  $u_1$  dans la première équation :

$$u_1 = \frac{2i}{\omega_1} \dot{u}_0 e^{-i(\omega_0-\omega)t} \quad (4.61)$$

On dérive ensuite cette équation par rapport au temps et on y substitue l'expression de  $\dot{u}_1$  provenant de la deuxième équation :

$$\frac{2i}{\omega_1} [\ddot{u}_0 e^{-i(\omega_0-\omega)t} - i(\omega_0-\omega)\dot{u}_0 e^{-i(\omega_0-\omega)t}] = -i\frac{1}{2}\omega_1 u_0 e^{-i(\omega_0-\omega)t} \quad (4.62)$$

Après simplification,

$$\ddot{u}_0 - i(\omega_0-\omega)\dot{u}_0 + \frac{1}{4}\omega_1^2 u_0 = 0 \quad (4.63)$$

Il s'agit maintenant d'une équation différentielle linéaire du deuxième ordre à coefficients constants. On pose une solution de la forme  $u_0(t) = A e^{-i\Omega t}$ , qu'on substitue dans l'équation :

$$[-\Omega^2 - (\omega_0-\omega)\Omega + \frac{1}{4}\omega_1^2] A e^{-i\Omega t} = 0 \quad (4.64)$$

Les valeurs admissibles de  $\Omega$  sont ensuite obtenues par résolution de cette équation quadratique en  $\Omega$  :

$$\Omega_{\pm} = \frac{1}{2} [(\omega_0-\omega) \pm \sqrt{(\omega_0-\omega)^2 + \omega_1^2}] \quad (4.65)$$

Notons que

$$\Omega_+ + \Omega_- = \omega_0 - \omega_0 \quad \Omega_+ - \Omega_- = \sqrt{(\omega_0-\omega)^2 + \omega_1^2} \quad \Omega_+ \Omega_- = -\frac{1}{4}\omega_1^2 \quad (4.66)$$

La solution générale pour  $u_0$  est donc

$$u_0(t) = A e^{-i\Omega_+ t} + B e^{-i\Omega_- t} \quad (4.67)$$

On peut ensuite obtenir  $u_1$  à l'aide de l'éq. (4.61) :

$$u_1(t) = \frac{2\Omega_+ A}{\omega_1} e^{-i(\Omega_+ + \omega_0 - \omega)t} + \frac{2\Omega_- B}{\omega_1} e^{-i(\Omega_- + \omega_0 - \omega)t} \quad (4.68)$$

ou encore

$$u_1(t) = \frac{2A\Omega_+}{\omega_1} e^{i\Omega_- t} + \frac{2B\Omega_-}{\omega_1} e^{i\Omega_+ t} \quad (4.69)$$

Nous pouvons maintenant déterminer les coefficients  $A$  et  $B$  à l'aide des conditions initiales, qui sont  $\psi_0(0) = 1$  et  $\psi_1(0) = 0$ , ce qui revient à  $u_0(0) = 1$  et  $u_1(0) = 0$  :

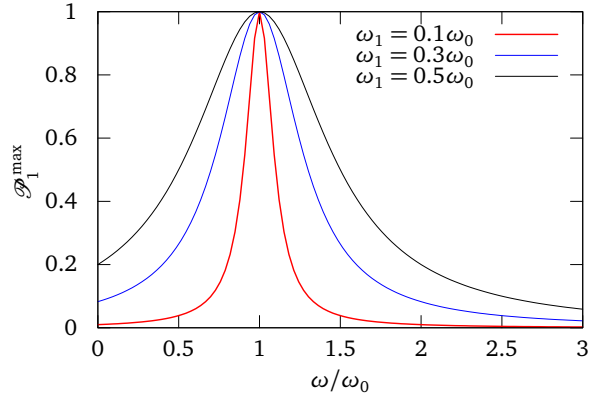
$$A + B = 1 \quad A\Omega_+ + B\Omega_- = 0 \quad (4.70)$$

dont la solution est

$$A = -\frac{\Omega_-}{\Omega_+ - \Omega_-} \quad B = \frac{\Omega_+}{\Omega_+ - \Omega_-} \quad (4.71)$$



**FIGURE 4.5**  
Probabilité maximum de transition en fonction de  $\omega$ .



La solution est donc

$$\begin{cases} u_0(t) = \frac{1}{\Omega_+ - \Omega_-} [\Omega_+ e^{-i\Omega_- t} - \Omega_- e^{-i\Omega_+ t}] \\ u_1(t) = \frac{\Omega_+ \Omega_-}{\omega_1 (\Omega_+ - \Omega_-)} [e^{i\Omega_+ t} - e^{i\Omega_- t}] \end{cases} \quad (4.72)$$

La probabilité  $\mathcal{P}_1(t)$  que le système soit dans l'état  $|1\rangle$  au temps  $t$  est  $|\psi_1(t)|^2 = |u_1(t)|^2$ , ou encore

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t) &= \left| \frac{\Omega_+ \Omega_-}{\omega_1 (\Omega_+ - \Omega_-)} \right|^2 |1 - e^{i(\Omega_- - \Omega_+)t}|^2 \\ &= \left| \frac{-\omega_1^2}{2\omega_1 \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \right|^2 (2 - 2 \cos(\Omega_- - \Omega_+)t) \\ &= \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \left[ \frac{t}{2} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \right] \end{aligned} \quad (4.73)$$

**Remarques :**

- ◆  $\mathcal{P}_1(t)$  s'annule si  $\omega_1 = 0$ , c'est-à-dire si  $B_1 = 0$ , comme il se doit.
- ◆ Le facteur devant le sinus est la probabilité maximale atteinte au cours du temps. Ce maximum est égal à 1 si  $\omega = \omega_0$ . Or,  $\omega_0$  est la différence d'énergie entre les deux niveaux de spin en présence du seul champ statique. Il s'agit donc d'une condition de **résonance**.
- ◆ Un champ tournant est relativement compliqué à produire. En réalité, on utilise un champ purement oscillant, par exemple dans la direction  $x$ . Mais un champ oscillant linéairement à fréquence  $\omega$  peut être décomposé comme une somme de deux champs tournants à des fréquences opposées :

$$B_1 \mathbf{x} \cos \omega t = \frac{1}{2} B_1 (\mathbf{x} \cos \omega t + \mathbf{y} \sin \omega t) + \frac{1}{2} B_1 (\mathbf{x} \cos \omega t - \mathbf{y} \sin \omega t) \quad (4.74)$$

Si la résonance est suffisamment étroite ( $\omega_1 \ll \omega$ ), alors la composante négative ( $-\omega$ ) sera suffisamment éloignée de  $\omega_0$  pour avoir un effet négligeable.

- ◆ Le problème dont nous venons de trouver la solution a été résolu pour la première fois en 1937 par J. Schwinger à l'âge de 19 ans, alors qu'il entamait son doctorat sous la direction d'Isidore Rabi : Julian Schwinger, *On nonadiabatic processes in inhomogeneous fields*, Phys. Rev. **51** (1937), 648651.

### Schéma d'interaction

Nous avons mentionné, au chapitre un, les deux schémas d'évolution temporelle que sont les schémas de Schrödinger (Les opérateurs sont indépendants du temps) et de Heisenberg (les états ne dépendent pas du temps). Il existe une infinité d'autres schémas possibles, déterminés par l'application d'une transformation unitaire dépendant du temps sur les états et les opérateurs. L'un des plus utiles est le **schéma d'interaction** (souvent appelé **représentation en interaction**, qu'on devrait plutôt appeler **schéma perturbatif**, car il suppose la séparation du hamiltonien en deux termes :  $H = H_0 + H_1$ , le premier étant appelée **hamiltonien non perturbé** et le second étant la **perturbation**. Le schéma d'interaction consiste à multiplier les états  $|\psi\rangle_S$  du schéma de Schrödinger par l'opérateur d'évolution inverse associé au hamiltonien non perturbé seulement :

$$|\psi\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi\rangle_S \quad (4.75)$$

De cette manière, on obtient d'équation d'évolution suivante pour les états :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle_I &= -H_0 e^{iH_0 t/\hbar} |\psi\rangle_S + e^{iH_0 t/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle_S \\ &= -H_0 e^{iH_0 t/\hbar} |\psi\rangle_S + e^{iH_0 t/\hbar} (H_0 + H_1) |\psi\rangle_S \\ &= -H_0 |\psi\rangle_I + e^{iH_0 t/\hbar} (H_0 + H_1) e^{-iH_0 t/\hbar} |\psi\rangle_I \\ &= e^{iH_0 t/\hbar} H_1 e^{-iH_0 t/\hbar} |\psi\rangle_I \end{aligned} \quad (4.76)$$

Autrement dit, l'état évolue, dans ce schéma, en suivant le hamiltonien

$$H_I = e^{iH_0 t/\hbar} H_1 e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (4.77)$$

Si on applique ce schéma au problème de la résonance magnétique, on trouve

$$H_0 = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \sigma_3 \quad \text{et} \quad H_1 = -\frac{1}{2} \hbar \gamma (B_1 \cos \omega t \sigma_1 + B_1 \sin \omega t \sigma_2) = \frac{1}{2} \hbar \omega_1 \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.78)$$

Comme

$$e^{-iH_0 t/\hbar} = \begin{pmatrix} e^{-i\omega_0 t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \quad (4.79)$$

on trouve

$$\begin{aligned} H_I &= \frac{1}{2} \omega_1 \begin{pmatrix} e^{i\omega_0 t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \hbar \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega_0 t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega_1 \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\omega-\omega_0)t} \\ e^{i(\omega-\omega_0)t} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.80)$$

Les composantes du spineur dans le schéma d'interaction sont précisément les fonctions  $u_0(t)$  et  $u_1(t)$  déterminées plus haut. Dans le cas où la perturbation est « petite » devant  $H_0$ , le schéma d'interaction revient à introduire un fonction d'onde « lente », dont les variations temporelles se font sur une échelle de temps dictée par  $H_1$  et non par  $H_0$ .

### Repère tournant

Une autre façon de considérer le schéma d'interaction est de l'assimiler, dans le cas du problème de la résonance magnétique, à l'utilisation d'un repère tournant. Comme nous l'avons vu ci-haut, l'opérateur d'évolution temporelle d'un spin dans un champ magnétique équivaut à un opérateur de rotation d'angle  $\omega_0 t/2$  autour de l'axe  $\hat{\mathbf{B}}$ . Autrement dit, appliquer l'opérateur d'évolution  $e^{-iH_0 t/\hbar}$  selon  $H_0$  équivaut à une rotation  $\omega_0 t/2$  par rapport à l'axe des  $z$ , donc au passage vers un référentiel tournant. Dans ce référentiel, l'état évolue strictement selon le hamiltonien  $H_1$ .

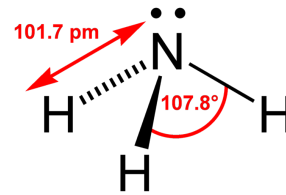
S'il y a désaccord de fréquence  $\omega \neq \omega_0$ , le champ  $\mathbf{B}_1$  dans ce repère tournant est encore tournant à une fréquence  $\omega - \omega_0$ , et n'arrive jamais, pour cette raison, à faire basculer le spin vers l'état  $|\downarrow\rangle$  avec certitude. Par contre, si  $\omega = \omega_0$ , le champ  $\mathbf{B}_1$  est statique dans le repère tournant et donc cause une précession de Larmor dans ce repère. En raison de l'orientation de  $\mathbf{B}_1$  dans le plan  $xy$ , cette précession de Larmor fait passer périodiquement le spin de l'état  $|\uparrow\rangle$  à l'état  $|\downarrow\rangle$ ; c'est la condition de résonance.

## D Autres systèmes à deux niveaux

### 4.D.1 Restriction aux deux niveaux les plus bas

En général, un système à plusieurs niveaux d'énergie peut être traité approximativement comme un système à deux niveaux si les agents externes agissant sur le système ont un effet non négligeable sur les deux niveaux les plus bas seulement. C'est le cas, par exemple, si la température est suffisamment basse pour que la probabilité de peupler autre chose que les deux premiers niveaux soit négligeable.

FIGURE 4.6  
La molécule d'ammoniac



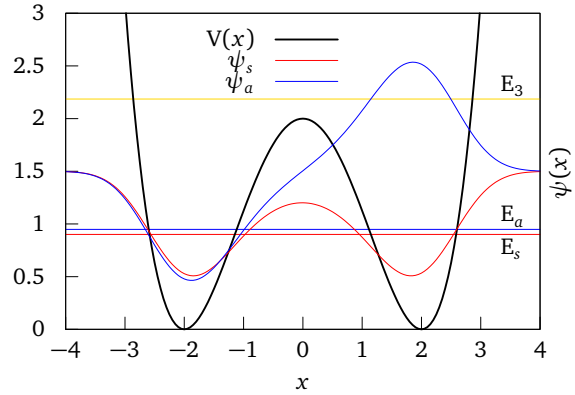
Un exemple type est celui de la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . Dans cette molécule, l'atome d'azote est attaché à trois atomes d'hydrogène pour former un tétraèdre aplati. Cependant, l'atome d'azote peut se trouver d'un côté ou de l'autre du plan formé par les trois atomes d'hydrogène. Le mouvement de l'atome d'azote se produit dans un double puits de potentiel, illustré à la figure 4.7. Le potentiel  $V(x)$  jouit d'une symétrie d'inversion sous la transformation  $x \rightarrow -x$ , qu'on peut formaliser en définissant l'opérateur d'inversion  $\Pi$ , tel que  $\Pi|x\rangle = |-x\rangle$ . Le carré de cet opérateur est donc l'identité :  $\Pi^2 = \mathbb{I}$ , ce qui entraîne que ses valeurs propres sont  $\pm 1$ .

L'action de cet opérateur sur la position et l'impulsion est

$$\Pi \hat{x} \Pi = -\hat{x} \quad \Pi \hat{p} \Pi = -\hat{p} \quad (4.81)$$

**FIGURE 4.7**

En noir : le potentiel effectif ressenti par l'atome d'azote en présence des trois hydrogènes, en fonction de la distance  $x$  au plan des hydrogènes. Aux fins de modélisation, le potentiel est de la forme  $V(x) = V_0(x^2 - x_0^2)^2$ . Les fonctions d'ondes associées aux deux premiers niveaux, le fondamental  $\psi_s(x)$  (symétrique) et le premier état excité  $\psi_a(x)$  (antisymétrique), sont indiquées. Les trois premiers niveaux d'énergie sont aussi indiqués; on constate que l'espacement des deux premiers niveaux est beaucoup moindre que l'espacement suivant. Ces courbes sont le résultat d'un véritable calcul et ne sont pas simplement un schéma approximatif.



Par contre, comme le hamiltonien est

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0(\hat{x}^2 - x_0^2)^2 \quad (4.82)$$

on voit tout de suite que  $[H, \Pi] = 0$ . Cela entraîne que les états propres de  $H$  sont soit symétriques ( $\Pi|\psi\rangle = |\psi\rangle$ ), soit antisymétriques ( $\Pi|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ ). Généralement, l'état fondamental est symétrique, car un état antisymétrique présente une variation plus importante en amplitude, donc une valeur moyenne de  $P^2$  plus élevée. Le calcul illustré sur la figure 4.7 montre que l'espacement  $\Delta = E_a - E_s$  entre les deux premiers niveaux est très petit comparé à l'espacement vers le niveau suivant ( $E_3$ ).

Dans le cas de la molécule d'ammoniac, l'espacement  $\Delta$  des deux premiers niveaux est de l'ordre de  $10^{-4}$  eV, alors que  $E_3 - E_s \sim 0.12$  eV. La température de la pièce correspond environ à 0.025 eV, de sorte que, même à température de la pièce, la probabilité que le troisième niveau soit occupé est faible. On peut donc considérer la molécule d'ammoniac comme un système à deux niveaux, où l'état  $|0\rangle$  est l'état fondamental symétrique  $|\psi_s\rangle$ , alors que l'état  $|1\rangle$  est l'état antisymétrique  $|\psi_a\rangle$ . Comme la liaison N-H est polaire, la position  $\hat{x}$  dans notre représentation simplifiée est proportionnelle au moment dipolaire de la molécule et est donc fortement couplée à un champ électrique externe. La séparation  $\Delta$  correspond à une fréquence de 24 GHz et a été mise à profit dans la conception de l'ancêtre du laser, le maser, en 1953.

### Hamiltonien de spin effectif

Un système à deux niveaux d'énergie  $E_s$  et  $E_a$  comme ci-dessus peut être représenté par un hamiltonien effectif caractérisé par une énergie moyenne  $E_0 = (E_a + E_s)/2$  et un espacement  $\Delta = E_a - E_s$ , et qui s'exprime comme suit :

$$H = E_0 \mathbb{I} - \frac{1}{2} \Delta \sigma_3 \quad (4.83)$$

Toute perturbation additionnelle affectant ces deux niveaux pourrait être paramétrée comme une combinaison des matrices (4.37). On peut donc interpréter ce système dans le langage du spin  $\frac{1}{2}$ . Par exemple, une perturbation du système menant à un terme supplémentaire du hamiltonien de la forme  $\lambda \sigma_x$  serait interprétée comme l'application d'un champ magnétique transverse (dans la direction  $x$ ) sur un système déjà soumis à un champ magnétique constant dans la direction  $z$ , d'amplitude  $B^{\text{eff}} = \Delta/(\hbar\gamma)$ .

## E Interaction lumière-matière : modèle de Jaynes-Cummings

Nous avons vu à la section 2.C comment le champ électromagnétique peut être décrit comme une collection d'oscillateurs harmoniques. Ci-dessus, à la section 4.D.1, nous avons vu comment un atome ou une molécule possédant plusieurs niveaux d'énergie peut être représenté dans certaines circonstances par les deux niveaux les plus bas seulement. Nous pouvons maintenant combiner ces deux idées et proposer un modèle de l'interaction de la lumière avec un atome, en supposant que l'atome peut absorber ou émettre un rayonnement dans un mode bien précis du champ électromagnétique en passant d'un niveau à l'autre. En pratique, ce modèle, appelé **modèle de Jaynes-Cummings**, suppose que le mode électromagnétique en question est bien séparé des autres, et donc que l'atome est au sein d'une cavité électromagnétique.

Le hamiltonien représentant l'atome dans ses deux niveaux sera simplement

$$H_{\text{at.}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_a \sigma_z \quad (4.84)$$

où  $\hbar \omega_a$  est la différence d'énergie entre les deux niveaux considérés; la valeur absolue de l'énergie du fondamental n'est pas importante ici et serait représentée par une constante fois la matrice identité ajoutée à  $H_{\text{at.}}$ . Les deux états conservés seront l'état fondamental  $|f\rangle$  – correspondant à  $|1\rangle$  car il a l'énergie la plus petite – et l'état excité  $|e\rangle$ , correspondant à  $|0\rangle$ .

Par contre, le hamiltonien représentant le mode d'oscillation pertinent du champ électromagnétique est

$$H_{\text{em}} = \hbar \omega_r (a^\dagger a + \frac{1}{2}) \quad (4.85)$$

où  $\omega_r$  est la fréquence du mode considéré (l'indice  $r$  veut dire « rayonnement »).

Le couplage entre l'atome et le champ électromagnétique s'effectue principalement via le moment dipolaire électrique  $\mathbf{d}$  de l'atome et le champ électrique de l'onde :

$$H_1 = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} \quad (4.86)$$

Nous pouvons supposer que le champ électrique à la position de l'atome oscille dans la direction  $x$ . Selon les éq. (2.45) et (2.63), ce champ électrique sera proportionnel à l'opérateur  $a + a^\dagger$ . La composante  $d_x$  du moment dipolaire électrique, quant à elle, sera proportionnelle à l'opérateur position  $\hat{x}$  de l'électron dans l'atome (en supposant que le noyau soit fixe à l'origine). Si les deux états  $|f\rangle$  et  $|e\rangle$  de l'atome ont une parité bien définie, alors les valeurs moyennes  $\langle f|\hat{x}|f\rangle$  et  $\langle e|\hat{x}|e\rangle$  seront nulles. Par contre, l'élément de matrice croisé  $\langle e|\hat{x}|f\rangle$  sera non nul si les deux états ont des parités opposées, ce que nous allons supposer dans la suite. Ces considérations nous amènent à écrire un hamiltonien d'interaction entre l'atome et le mode de rayonnement avec lequel il interagit sous la forme suivante :

$$H_{\text{int.}} = \hbar g (a + a^\dagger) \sigma_x \quad (4.87)$$

où la constante  $g$  a les unités d'une fréquence.

Introduisons les opérateurs  $\sigma_\pm = \frac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y)$ , ou

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.88)$$

On a bien sûr  $\sigma_x = \sigma_+ + \sigma_-$ . Ces opérateurs ont l'action suivante sur les deux états de l'atome :

$$\sigma_+|f\rangle = |e\rangle \quad \sigma_-|e\rangle = |f\rangle \quad \sigma_-|f\rangle = 0 \quad \sigma_+|e\rangle = 0 \quad (4.89)$$

Le hamiltonien d'interaction  $H_{\text{int}}$ , comporte donc quatre termes :

$$H_{\text{int}} = \hbar g (a\sigma_+ + a^\dagger\sigma_- + a\sigma_- + a^\dagger\sigma_+) \quad (4.90)$$

Comme  $\sigma_+^\dagger = \sigma_-$ , les deux premiers termes forment, séparément des deux derniers, un opérateur hermitien.

Quel est le sens physique de chacun de ces termes? L'opérateur  $a^\dagger$  crée un photon d'énergie  $\hbar\omega_r$ , alors que  $a$  détruit un. Donc la combinaison  $a\sigma_+$  fait passer l'atome de l'état fondamental  $|f\rangle$  à l'état excité  $|e\rangle$ , tout en « absorbant » un photon d'énergie  $\hbar\omega_r$ . Au total, le changement d'énergie associé est  $\Delta E = \hbar(\omega_a - \omega_r)$ . la combinaison conjuguée  $a^\dagger\sigma_-$  fait passer l'atome de l'état excité à l'état fondamental, tout en « émettant » un photon, soit un changement d'énergie  $\Delta E = -\hbar(\omega_a - \omega_r)$ . Le troisième terme ci-dessus absorbe un photon tout en faisant passer l'atome de l'état excité à l'état fondamental, ce qui représente un changement d'énergie  $\Delta E = -\hbar(\omega_a + \omega_r)$  alors que le dernier terme fait l'inverse, avec un changement d'énergie  $\Delta E = \hbar(\omega_a + \omega_r)$ . Comment peut-on ainsi contempler des processus qui changent l'énergie alors que cette dernière est conservée? En fait, l'énergie ainsi définie n'est constituée que des valeurs propres du hamiltonien

$$H_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_a\sigma_z + \hbar\omega_r\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \quad (4.91)$$

représentant l'atome et le rayonnement sans interaction mutuelle. Cette énergie n'est pas à proprement parler conservée, si l'interaction  $H_{\text{int}}$  est ajoutée au hamiltonien total. Clairement l'interaction ne commute pas avec  $H_0$  et l'énergie associée à  $H_0$  n'a pas à être strictement conservée. Par contre, si la constante de couplage  $g$  est petite et qu'on peut traiter  $H_{\text{int}}$  comme une perturbation, on s'attend naturellement à ce que les niveaux d'énergie du système avec interaction ne soient pas très différents de ceux de  $H_0$ . Cela revient à dire que les processus décrits par  $H_{\text{int}}$  seront très improbables si le changement  $\Delta E$  est important. Comme nous le verrons plus loin, cela ressort de la formule au premier ordre (6.15) pour l'état perturbé : la contribution des différents termes est pondérée par un dénominateur contenant le changement d'énergie  $\Delta E$  ; les termes ayant un  $\Delta E$  plus petit seront plus importants.

Nous allons donc supposer que la fréquence du rayonnement  $\omega_r$  est relativement proche de la fréquence propre  $\omega_a$  de l'atome et laisser tomber les deux termes de  $H_{\text{int}}$  qui causent des changements d'énergie importants. Ce qui reste constitue le hamiltonien de **Jaynes-Cummings** :

$$H_{\text{JC}} = \frac{1}{2}\hbar\omega_a\sigma_z + \hbar\omega_r a^\dagger a + \hbar g (a\sigma_+ + a^\dagger\sigma_-) \quad (4.92)$$

Ce hamiltonien agit dans un espace produit  $\mathcal{E}_{\text{at.}} \otimes \mathcal{E}_{\text{EM}}$ . L'espace  $\mathcal{E}_{\text{at.}}$ , représentant l'atome, est décrit par une base comportant seulement les deux états atomiques  $|e\rangle$  et  $|f\rangle$ . L'espace  $\mathcal{E}_{\text{EM}}$ , représentant un mode de rayonnement, est engendré par les états propres  $|n\rangle$  de l'oscillateur harmonique décrivant ce mode.

Une base du système complet est donc formée par les produits tensoriels de la forme  $|e, n\rangle$  et  $|f, n\rangle$ . Ce sont les états propres de  $H_0$  avec valeurs propres

$$E_{f,n} = \hbar\left[-\frac{1}{2}\omega_a + \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_r\right] \quad E_{e,n} = \hbar\left[\frac{1}{2}\omega_a + \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_r\right] \quad (4.93)$$

Dans cette base, les éléments de matrice non nuls de l'interaction sont

$$\langle e, n | a \sigma_+ | f, n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \quad \text{et son conjugué} \quad \langle f, n+1 | a^\dagger \sigma_- | e, n \rangle = \sqrt{n+1} \quad (4.94)$$

Notons en particulier que l'état fondamental  $|f, 0\rangle$  n'est pas impliqué dans ces éléments de matrice et donc n'est pas affecté par la perturbation. La matrice du hamiltonien complet a donc la forme suivante :

$$H = \begin{pmatrix} E_{f0} & & & & & & & & \\ & E_{f1} & \hbar g & & & & & & \\ & \hbar g & E_{e0} & & & & & & \\ & & & E_{f2} & \hbar g \sqrt{2} & & & & \\ & & & \hbar g \sqrt{2} & E_{e1} & & & & \\ & & & & & \ddots & & & \\ & & & & & & \ddots & & \end{pmatrix} \quad (4.95)$$

où nous avons disposé les vecteurs de base dans l'ordre suivant :

$$|f, 0\rangle, |f, 1\rangle, |e, 0\rangle, |f, 2\rangle, |e, 1\rangle, |f, 3\rangle, |e, 2\rangle \dots \quad (4.96)$$

La matrice du hamiltonien est diagonale par blocs  $2 \times 2$ . Donc elle se diagonalise facilement. Le  $n^e$  bloc implique les états  $|f, n\rangle$  et  $|e, n-1\rangle$  et a la forme suivante :

$$H_n = \begin{pmatrix} E_{f,n} & \hbar g \sqrt{n} \\ \hbar g \sqrt{n} & E_{e,n-1} \end{pmatrix} \quad (4.97)$$

Ce bloc en soi définit un système à deux niveaux et la matrice ci-dessus peut être exprimée comme suit :

$$H_n = \hbar g \sqrt{n} \sigma_x + \frac{1}{2}(E_{f,n} - E_{e,n-1}) \sigma_z + \frac{1}{2}(E_{f,n} + E_{e,n-1}) \mathbb{I} \quad (4.98)$$

où

$$\frac{1}{2}(E_{f,n} - E_{e,n-1}) = -\frac{1}{2} \hbar \omega_a + \frac{1}{2} \hbar \omega_r = \frac{1}{2} \Delta \quad \Delta := \omega_a - \omega_r \quad (4.99)$$

( $\Delta$  est appelée « désaccord de fréquences ») et

$$\frac{1}{2}(E_{f,n} + E_{e,n-1}) = n \hbar \omega_r \quad (4.100)$$

Dans le langage habituel des systèmes à deux niveaux, cela s'écrit

$$H_n = n \hbar \omega_r \mathbb{I} - \frac{1}{2} \hbar \Delta \sigma_z + \hbar g \sqrt{n} \sigma_x \quad (4.101)$$

Les états propres de ce hamiltonien ont été obtenus à l'éq. (4.53) pour un spin dans un champ transverse. Nous pouvons adapter directement cette formule, avec la correspondance  $\eta \rightarrow \eta_n$ , où

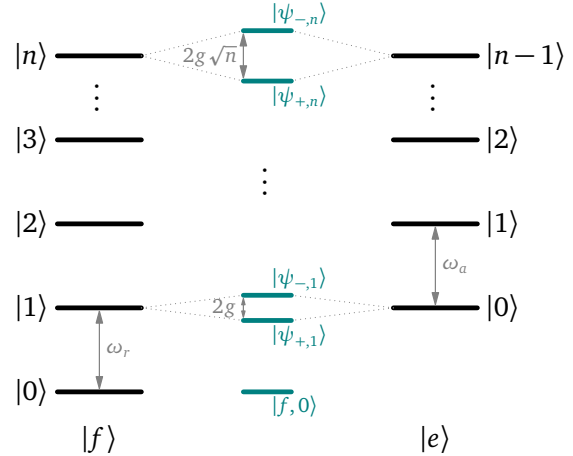
$$\tan \eta_n = -\frac{2g\sqrt{n}}{\Delta} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} \hbar \gamma B \rightarrow \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\Delta^2 + 4g^2 n} \quad (4.102)$$

Les énergies propres sont donc

$$E_{\pm, n} = n \hbar \omega_r \pm \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\Delta^2 + 4g^2 n} \quad (4.103)$$

**FIGURE 4.8**

Niveaux d'énergie du hamiltonien de Jaynes-Cummings (au milieu) en rapport avec ceux du hamiltonien sans interaction ( $g = 0$ ), dans le cas particulier d'un désaccord de fréquences nul ( $\Delta = 0$ ). Les niveaux non perturbés figurant à gauche sont basés sur l'état atomique  $|f\rangle$  et ceux figurant à droite sont basés sur l'état atomique  $|e\rangle$ .



et les états propres sont

$$\begin{aligned} |\psi_{-,n}\rangle &= \cos \frac{\eta_n}{2} |f, n\rangle + \sin \frac{\eta_n}{2} |e, n-1\rangle \\ |\psi_{+,n}\rangle &= -\sin \frac{\eta_n}{2} |f, n\rangle + \cos \frac{\eta_n}{2} |e, n-1\rangle \end{aligned} \quad (4.104)$$

Le diagramme de niveaux d'énergies est illustré à la figure 4.8.

Ces états sont des superpositions d'états comportant des nombres de photons différents. Le nombre de photons  $y$  est donc indéterminé, même si ce sont des états propres du hamiltonien  $H$ . Ceci est parfaitement normal, puisque l'opérateur du nombre de photons dans le mode en question,  $N = a^\dagger a$ , ne commute pas avec le dernier terme du hamiltonien (4.92). Ceci n'est pas un phénomène limité à ce hamiltonien simplifié, mais s'applique généralement à l'interaction matière-lumière : le nombre de photons n'est pas conservé en général.

## Problèmes

### Problème 4.1 Interaction d'échange

Deux atomes portent chacun un spin  $\frac{1}{2}$  en raison d'un électron non apparié dans la dernière couche. Les deux atomes sont suffisamment proches l'un de l'autre pour que les fonctions d'onde des deux électrons se recouvrent, ce qui, comme on peut le démontrer, mène au hamiltonien d'interaction suivant entre les deux systèmes :

$$H = \frac{J}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.105)$$

où  $J$  est une constante ayant les unités de l'énergie et où  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  sont les opérateurs du spin des deux atomes.



**A** Adoptez la base suivante sur l'espace produit tensoriel :  $\{|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle\}$ . Écrivez dans cette base la matrice représentant le hamiltonien.

**B** Trouvez les états propres et valeurs propres de  $H$ . Y a-t-il des dégénérescences?

**C** Montrez que  $H$  commute avec  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ . Comment cela aide-t-il à classifier les états propres?

#### Problème 4.2 Expérience de Stern et Gerlach

Ce problème modélise de manière simple l'expérience de Stern et Gerlach. On ne s'occupe que du mouvement de la particule chargée le long de l'axe du champ magnétique (et de son gradient). On néglige l'énergie cinétique de la particule en comparaison de son énergie magnétique.

On considère une particule de spin  $\frac{1}{2}$  dont l'état de vecteur d'onde et de spin au temps  $t = 0$  est

$$|\psi(0)\rangle = \left(\frac{4\pi}{a^2}\right)^{1/4} \int \frac{dp}{2\pi} e^{-p^2/2a^2} |p\rangle \left(\frac{|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}\right) \quad (4.106)$$

et dont le hamiltonien est

$$H = \hbar\alpha \hat{x} \sigma_z \quad (4.107)$$

**A** On effectue au temps  $t = 0$  une mesure de la position. Quelle est la probabilité d'obtenir  $x_0 < x < x_0 + dx$ ? Si on mesure plutôt  $S_z$ , quelle est la probabilité d'obtenir  $\hbar/2$ ?

**B** Quelles sont ces probabilités au temps  $t$ ?

**C** Dans une mesure du vecteur d'onde au temps  $t$ , quelle est la probabilité de trouver le résultat  $p_0 < p < p_0 + dp$ ? Interprétez physiquement le résultat obtenu.

#### Problème 4.3 Oscillateur fermionique

Un système à deux niveaux peut être formulé à l'aide d'opérateurs qui rappellent les opérateurs d'échelle de l'oscillateur harmonique, sauf que des relations d'anticommuation remplacent les relations de commutation.

Considérons un opérateur non hermitien  $a$ , tel que

$$[a, a^\dagger]_+ = 1 \quad \text{et} \quad [a, a]_+ = 0 \quad (4.108)$$

où l'anticommutateur est défini par  $[A, B]_+ = AB + BA$ . Supposons que le hamiltonien du système soit défini par

$$H = \epsilon a^\dagger a \quad (4.109)$$

**A** Montrez que l'opérateur de nombre  $N = a^\dagger a$  a les mêmes relations de commutation avec  $a$  et  $a^\dagger$  que pour l'oscillateur harmonique.

**B** Procédez au même raisonnement que dans le cas de l'oscillateur harmonique pour identifier les états propres de  $H$ . Montrez que l'espace de Hilbert ne contient que deux états,  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ , états propres de  $N$  avec valeurs propres 0 et 1, respectivement.

**Problème 4.4 Précession de Larmor**

**A** Si  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{v}$  sont deux vecteurs quelconques, montrez que  $[\mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma}] = 2i(\mathbf{u} \wedge \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$

**B** Pour un hamiltonien  $H = \gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ , démontrez que

$$\frac{d\langle \mathbf{S} \rangle}{dt} = \gamma \mathbf{B} \wedge \langle \mathbf{S} \rangle$$

**Problème 4.5 Valeurs propres d'une matrice hermitienne  $2 \times 2$**

Une matrice hermitienne  $2 \times 2$  générale s'exprime comme suit :  $A = A_0 \mathbb{I} + \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ . Exprimez les valeurs propres et les vecteurs propres de  $A$  en fonction de  $A_0$  et  $\mathbf{A}$ . Indice : partez du cas  $A_1 = A_2 = 0$  et appliquez un opérateur de rotation.

**Problème 4.6 Renversement d'un spin**

On mesure la composante  $S_z$  du spin d'une particule de spin  $\frac{1}{2}$  et de facteur gyromagnétique  $\gamma$  et on trouve la valeur  $+\frac{1}{2}\hbar$ . Suite à cette mesure, on applique un champ magnétique de grandeur  $B$  sur la particule pendant un temps  $\Delta t$ . Quel doit être  $\Delta t$  et la direction du champ pour être assuré qu'une nouvelle mesure de  $S_z$  donne  $-\frac{1}{2}$  avec certitude?

**Solution**

Le champ doit être appliqué dans une direction orthogonale à  $\mathbf{z}$ , par exemple  $\mathbf{x}$ . Ainsi  $\eta = \pi/2$  dans la formule de Rabi (4.49). Le facteur  $\Omega \Delta t / 2$  doit être égal à  $\pi/2$ , ou encore

$$\frac{\gamma B \Delta t}{2} = \frac{\pi}{2} \implies \Delta t = \frac{\pi}{\gamma B} \tag{4.110}$$

**Problème 4.7 Système à deux niveaux**

On s'intéresse à un système à deux niveaux dont le hamiltonien est donné par  $H = H_x + H_z$ , avec

$$H_x = \frac{B_x}{2} \sigma_x \quad \text{et} \quad H_z = \frac{B_z}{2} \sigma_z, \tag{4.111}$$

dans la base

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.112}$$

On prendra  $B_z = B_0$  et  $B_x = \sqrt{3}B_0$  pour simplifier les calculs.

**A** Au temps  $t = 0$ , le système est préparé dans l'état propre de valeur propre  $+1$  de  $\sigma_x$ . Donnez l'état au temps  $t$ . Quelle est la fréquence de Bohr du système?

**B** Illustrez schématiquement sur la sphère de Bloch l'état initial et son évolution. Expliquez votre réponse.

**C** Calculez l'écart-type de  $\sigma_y$  au temps  $t$ .

**D** On mesure au temps  $t$  la grandeur physique correspondant à l'observable  $\sigma_z$ . Quels résultats peut-on obtenir et avec quelles probabilités?

**E** Parmi les ensembles suivants, lesquels forment un ECOC?

$$\{H_z\}, \quad \{H_x\}, \quad \{H_x, H_z\}, \quad \{H_z^2\} \quad (4.113)$$

Justifiez votre réponse.

#### Problème 4.8 Écho de spin

On procède à une expérience de résonance magnétique nucléaire en appliquant un champ uniforme et constant  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{z}$ . Ce champ agit sur  $N$  spins nucléaires à des positions  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) qui sont les positions d'un certain type de noyau dans le matériau sous étude. Ce champ agit aussi sur les nuages électroniques des molécules du matériau, polarise les spins électroniques, et ces derniers produisent un petit champ additionnel  $\delta \mathbf{B}_{0i} = \delta B_{0i} \mathbf{z}$ , toujours orienté selon  $\mathbf{z}$ , mais distribué de manière aléatoire selon le noyau  $i$ , en raison des inhomogénéités du matériau (présence d'impuretés, défauts cristallins, etc.). Désignons par  $\Delta B_0$  l'écart-type dans la distribution des  $\delta B_{0i}$ . Dans cette expérience, on contrôle l'amplitude du champ oscillant transverse  $\mathbf{B}_1$ , qu'on peut considérer comme un champ tournant pour simplifier la discussion. Ce problème se fait bien dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor  $\gamma B_0$ . On peut supposer en tout temps que  $B_0 \gg B_1 \gg \Delta B_0$ .

**A** On s'assure que tous les spins pointent dans la direction  $\mathbf{z}$  en posant  $B_1 = 0$  et en attendant suffisamment longtemps. On « allume » ensuite le champ tournant, en s'assurant de respecter la condition de résonance, pendant un temps  $t_{\pi/2} = \pi/2\omega_1$  (la notation fait référence à la section 4.C.3). Qu'arrive-t-il aux spins à la fin de cette impulsion?

**B** Qu'arrive-t-il ensuite aux différents spins, en raison de l'inhomogénéité  $\delta \mathbf{B}_{0i}$ ? Si  $\Delta B_0$  représente l'écart-type dans la distribution des  $\delta B_{0i}$ , qu'arrive-t-il à l'aimantation nucléaire totale  $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{S}_i$  au bout d'un temps  $t_{\text{dec.}} \approx (\gamma \Delta B_0)^{-1}$ ?

**C** Au bout de ce temps  $t_{\text{dec.}}$ , on applique une autre impulsion, deux fois plus longue que la première. Que se passe-t-il ensuite? En particulier, qu'arrive-t-il à l'aimantation nucléaire totale au temps  $t = 2t_{\text{dec.}}$ ?

**Problème 4.9 Modèle de Jaynes-Cummings**

Dans la situation où le désaccord en fréquence  $\Delta = \omega_a - \omega_r$  est grand devant le couplage  $g$ , on peut montrer que le hamiltonien de Jaynes-Cummings prend la forme approchée suivante :

$$H \approx \hbar\omega_r \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) + \hbar \frac{\omega_a}{2} \sigma_z + \hbar\chi a^\dagger a \sigma_z, \quad (4.114)$$

avec  $\chi = g^2/\Delta$ .

**A** Au temps  $t = 0$ , on suppose l'atome dans une superposition d'états  $(|f\rangle + |e\rangle)/\sqrt{2}$  et le mode de fréquence  $\omega_r$  de la cavité dans un état cohérent  $|\alpha\rangle$ . Utiliser la décomposition des états cohérents sur la base des états propres  $|n\rangle$  afin de déterminer l'état à un temps  $t$  ultérieur. Écrire la réponse en terme d'état(s) cohérent(s), et non pas dans la base  $|n\rangle$ .

**B** Utiliser ce résultat pour calculer  $\langle x(t) \rangle$ ,  $\langle p(t) \rangle$  et  $\langle \sigma_z(t) \rangle$ .

**C** On désire déterminer expérimentalement les valeurs moyennes  $\langle x(t) \rangle$  et  $\langle p(t) \rangle$  à l'aide de mesures de  $x$  et de  $p$  sur un ensemble de systèmes atome-cavité. Tous ces systèmes sont préparés au temps  $t = 0$  dans l'état  $|f\rangle$  **ou** dans l'état  $|e\rangle$  et la cavité dans l'état cohérent  $|\alpha\rangle$ . Suggérez une façon de déterminer l'état initial de l'atome à partir de  $\langle x(t) \rangle$  et/ou  $\langle p(t) \rangle$ . On peut supposer que  $\alpha$  est réel afin de simplifier la discussion.

## CHAPITRE 5

# POTENTIEL CENTRAL ET ATOME D'HYDROGÈNE

### A Problème à deux corps

Soit deux particules non relativistes, de masses  $m_1$  et  $m_2$ , dont les positions sont désignées par  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ . On définit la position relative  $\mathbf{r}$  et la position du centre de masse  $\mathbf{r}_{\text{cm}}$  ainsi :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad \mathbf{r}_{\text{cm}} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (5.1)$$

ce qui s'inverse comme suit :

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{\text{cm}} + \frac{m_2 \mathbf{r}}{m_1 + m_2} \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{\text{cm}} - \frac{m_1 \mathbf{r}}{m_1 + m_2} \quad (5.2)$$

On suppose que les deux particules interagissent via un potentiel  $V(\mathbf{r})$  qui ne dépend que de la distance entre les deux particules, sur lesquelles n'agit aucune autre force.

On montre en mécanique classique que le lagrangien d'un tel système est :

$$L = \frac{1}{2} M \mathbf{v}_{\text{cm}}^2 + \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 - V(r) \quad (r := |\mathbf{r}|) \quad (5.3)$$

où on a défini la masse totale  $M$  et la **masse réduite**  $m$  ainsi :

$$M = m_1 + m_2 \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (5.4)$$

En somme, le système à deux particules comporte 6 degrés de liberté, qu'on peut réorganiser en deux ensembles : 3 degrés de liberté pour la position du centre de masse, et 3 degrés de liberté pour la position relative. Les variables  $\mathbf{r}_{\text{cm}}$  et  $\mathbf{r}$  ne se mélangent pas, c'est-à-dire qu'aucun terme du lagrangien ne fait intervenir les deux variables simultanément.

Le hamiltonien classique associé au lagrangien (5.3) est le suivant :

$$H = \frac{\mathbf{p}_{\text{cm}}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \quad (5.5)$$

où  $\mathbf{p}_{\text{cm}}$  est le moment conjugué à la position du centre de masse et  $\mathbf{p}$  le moment conjugué à la position relative  $\mathbf{r}$ . Le hamiltonien se sépare donc en deux contributions disjointes :  $H_{\text{cm}} = \mathbf{p}_{\text{cm}}^2 / (2M)$  décrivant le mouvement libre du système considéré comme un tout, et  $H_{\text{rel}}$ , décrivant le mouvement relatif des deux composantes du système.

Du point de vue quantique, l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}$  est le produit tensoriel d'un espace  $\mathcal{E}_{\text{cm}}$  décrivant le mouvement du centre de masse, et d'un espace  $\mathcal{E}_{\text{rel}}$  décrivant le mouvement relatif des deux particules :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{cm}} \otimes \mathcal{E}_{\text{rel}} \quad (5.6)$$

Un état général du système sera donc le produit tensoriel d'un état  $|\Psi\rangle_{\text{cm}}$  décrivant le mouvement du centre de masse et d'un état  $|\psi\rangle_{\text{rel}}$  décrivant le système relatif. Comme les deux systèmes (centre de masse et relatif) sont découplés, les états propres du hamiltonien total sont des produits tensoriels des états propres de  $H_{\text{cm}}$  et de  $H_{\text{rel}}$  :

$$|\Psi\rangle = |\Psi\rangle_{\text{cm}} \otimes |\psi\rangle_{\text{rel}} \quad H_{\text{cm}}|\Psi\rangle_{\text{cm}} = E_{\text{cm}}|\Psi\rangle_{\text{cm}} \quad H_{\text{rel}}|\psi\rangle_{\text{rel}} = E_{\text{rel}}|\psi\rangle_{\text{rel}} \quad (5.7)$$

Les états propres de  $H_{\text{cm}}$  sont les états propres de  $\hat{\mathbf{p}}_{\text{cm}}$ , de valeur propre  $\mathbf{q}$  et on peut donc noter  $|\Psi\rangle_{\text{cm}} = |\mathbf{q}\rangle_{\text{cm}}$ . Dans le reste du chapitre, nous allons nous concentrer sur la structure et le calcul de  $|\psi\rangle_{\text{rel}}$ .

## B Mouvement d'une particule dans un potentiel central

Le hamiltonien  $H_{\text{rel}}$  décrivant le mouvement relatif des deux particules est, en représentation  $X$ ,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (5.8)$$

où  $m$  est la masse réduite du système. Le potentiel  $V$  ne dépend que de la coordonnée radiale et donc le Hamiltonien est invariant par rotation. Or, en coordonnées sphériques, le laplacien s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2 \hbar^2} \end{aligned} \quad (5.9)$$

la dernière équation étant une conséquence de (3.46). L'équation de Schrödinger indépendante du temps prend donc la forme

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \mathbf{L}^2 \psi + V(r)\psi = E\psi \quad (5.10)$$

Comme  $H$  est invariant par rotation, le moment cinétique commute avec  $H$  et donc  $\psi$  est une fonction propre de  $\mathbf{L}^2$ , avec valeur propre  $l(l+1)\hbar^2$ . Nous pouvons donc restreindre l'équation de Schrödinger à une valeur fixe de  $l$  :

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \psi + V(r)\psi = E\psi \quad (5.11)$$

De plus, en raison de la conservation du moment cinétique,  $\psi$  doit prendre la forme d'un produit d'une harmonique sphérique par une fonction  $R$  qui ne dépend que de  $r$ , dite **fonction radiale** :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.12)$$

En substituant dans l'équation de Schrödinger, on trouve une équation différentielle pour  $R$  :

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R + V(r)R = ER \quad (5.13)$$

Si cette équation radiale a des solutions bornées dans l'espace, celles-ci forment un spectre discret qu'on peut indexer à l'aide d'un entier  $n$ . Comme  $l$  intervient également, les valeurs propres seront affublées de deux indices :  $E \rightarrow E_{n,l}$ . L'indice  $n$  portera le nom de **nombre quantique principal**, alors que  $l$  est le **nombre quantique orbital**. Les fonctions propres auront donc la structure suivante :

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.14)$$

où l'indice  $m$  est le **nombre quantique magnétique**. Ces fonctions d'onde respectent la relation d'orthogonalité

$$\int d^3r \psi_{n',l',m'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = \int d^3r r^2 R_{n',l'}^*(r) R_{n,l}(r) \int d\Omega Y_{l'}^{m'*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (5.15)$$

Étant donnée la relation d'orthogonalité (3.60) des harmoniques sphériques, il reste la relation suivante pour les fonctions radiales :

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{n',l'}^*(r) R_{n,l}(r) = \delta_{nn'} \quad (5.16)$$

Notons que la valeur de  $l$  est la même dans les deux facteurs.

### 5.B.1 Potentiel effectif

Définissons la **fonction d'onde réduite**

$$u(r) = rR(r) \quad (5.17)$$

On constate que

$$\frac{dR}{dr} = \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} \quad (5.18)$$

et que

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} - u \right) = \frac{du}{dr} + r \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{du}{dr} = r \frac{d^2u}{dr^2} \quad (5.19)$$

Donc l'équation radiale pour  $u$  prend la forme simplifiée suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} u + V(r)u = Eu \quad (5.20)$$

Cette équation décrit une particule de masse  $m$  en une dimension, se déplaçant dans un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (5.21)$$

Cette façon d'analyser le mouvement dans un potentiel central est bien connue en mécanique classique.

La relation d'orthogonalité (5.16) des fonctions radiales devient ce qui suit en fonction des fonctions radiales réduites  $u_{n,l}(r)$  :

$$\int_0^{\infty} dr u_{n',l}^*(r) u_{n,l}(r) = \delta_{nn'} \quad (5.22)$$

## C Problème de Kepler : atome d'hydrogène

### 5.C.1 Solution de l'équation radiale

Le cas de l'atome d'hydrogène correspond à  $V(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ . L'équation radiale pour  $u$  se ramène alors à

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} u - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u = E u \quad (5.23)$$

Nous allons simplifier la forme de cette équation en introduisant une longueur caractéristique, soit le rayon de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (5.24)$$

en fonction duquel l'équation radiale prend la forme

$$-\frac{a_0}{2} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{l(l+1)a_0}{2r^2} u - \frac{1}{r} u = \frac{\epsilon}{a_0} u \quad \epsilon = \frac{m a_0^2}{\hbar^2} E \quad (5.25)$$

Introduisons ensuite la variable sans unités  $x = r/a_0$ . On obtient alors

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{2x^2} u - \frac{1}{x} u = \epsilon u \quad (5.26)$$

ou encore

$$u'' = \left( \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{2}{x} - 2\epsilon \right) u \quad (5.27)$$

Désormais, nous considérerons  $u$  comme une fonction de la variable  $x = r/a_0$ .

Il est clair que si  $\epsilon > 0$ , rien n'empêche la particule de s'éloigner à l'infini. Des états propres existent dans ce cas, mais forment un spectre continu et décrivent plutôt une situation de diffusion de l'électron par le noyau, et non un état lié. Un état lié doit forcément avoir une énergie négative. C'est ce que nous allons supposer dans la suite.

Nous devons trouver les solutions à cette équation qui mènent à une fonction d'onde normalisable, c'est-à-dire telle que

$$\int d^3 r |\psi|^2 = 1 \quad \text{ou encore} \quad \int_0^{\infty} dr r^2 R(r)^2 \int d\Omega |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 = 1 \quad (5.28)$$



Étant donnée la normalisation des harmoniques sphériques, cette condition revient à

$$\int_0^\infty dr r^2 R(r)^2 = 1 \quad \text{ou encore} \quad \int_0^\infty dr u(r a_0)^2 = 1 \quad (5.29)$$

Commençons par étudier le comportement asymptotique de  $u$ . Lorsque  $x$  est très grand, l'éq. (5.27) devient

$$u'' = -2\varepsilon u = \alpha^2 u \quad \alpha = \sqrt{-2\varepsilon} \quad (5.30)$$

dont la solution générale est

$$u(x) = A e^{-\alpha x} + B e^{\alpha x} \quad (x \gg 1) \quad (5.31)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes. Pour que la solution soit intégrable quand  $x \rightarrow \infty$ , il faut que  $B = 0$ , étant donné que  $\alpha > 0$ .

En revanche, lorsque  $x$  est très petit, l'éq. (5.27) devient plutôt

$$u'' = \frac{l(l+1)}{x^2} u \quad (5.32)$$

dont la solution est une loi de puissance :

$$u(x) = C x^{l+1} \quad (x \ll 1) \quad (5.33)$$

Nous allons mettre à profit ces deux comportements en définissant une nouvelle fonction  $v(x)$  telle que

$$u(x) = v(x) e^{-\alpha x} \quad (5.34)$$

Comme

$$u' = v' e^{-\alpha x} - \alpha v e^{-\alpha x} \quad (5.35)$$

$$u'' = v'' e^{-\alpha x} - 2\alpha v' e^{-\alpha x} + \alpha^2 v e^{-\alpha x} \quad (5.36)$$

L'équation (5.27) devient, en fonction de  $v$ ,

$$v'' - 2\alpha v' + \alpha^2 v = \left( \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{2}{x} + \alpha^2 \right) v \quad (5.37)$$

ou encore, en simplifiant,

$$v'' - 2\alpha v' - \frac{l(l+1)}{x^2} v + \frac{2}{x} v = 0 \quad (5.38)$$

Afin de résoudre cette équation, nous allons utiliser la méthode de Frobénius, qui consiste à écrire  $v$  sous la forme d'une série de puissances :

$$v(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l+1} \quad (5.39)$$

Nous avons défini l'exposant comme  $k+l+1$  en raison du comportement connu de  $v$  (le même que pour  $u$ ) quand  $x \ll 1$  :  $v(x) = A x^{l+1}$ . De cette manière, on peut supposer que le premier coefficient de la série ( $c_0$ ) est non nul.

En dérivant terme à terme,

$$v'(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+l+1)c_k x^{k+l} \quad v''(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+l)(k+l+1)c_k x^{k+l-1} \quad (5.40)$$

et en substituant dans (5.38), on trouve

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+l)(k+l+1)c_k x^{k+l-1} - 2\alpha \sum_{k=0}^{\infty} (k+l+1)c_k x^{k+l} - l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l-1} + 2 \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l} = 0$$

Changeons maintenant les indices de sommation afin d'avoir les mêmes puissances de  $x$  partout :

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+l)(k+l+1)c_k x^{k+l-1} - 2\alpha \sum_{k=1}^{\infty} (k+l)c_{k-1} x^{k+l-1} - l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{k+l-1} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} c_{k-1} x^{k+l-1} = 0$$

On peut dès lors facilement égaliser les coefficients d'une même puissance.

Commençons par le terme  $k = 0$ , qui ne se retrouve qu'à deux endroits : on trouve une relation triviale, conséquence de notre choix éclairé de la puissance initiale de  $x$  :

$$(k+l)(k+l+1)c_k \Big|_{k=0} - l(l+1)c_k \Big|_{k=0} = 0 \quad (5.41)$$

Pour  $k > 1$ , on trouve l'égalité

$$[(k+l)(k+l+1) - l(l+1)]c_k + [2 - 2\alpha(k+l)]c_{k-1} = 0 \quad (5.42)$$

qui mène à la relation de récurrence suivante :

$$c_k = \frac{2\alpha(k+l) - 2}{k^2 + k(2l+1)} c_{k-1} \quad (5.43)$$

Supposons maintenant que la série n'est pas tronquée, c'est-à-dire qu'aucun des coefficients  $c_k$  n'est nul. Lorsque  $k$  est grand, la relation de récurrence est approximativement

$$c_k = \frac{2\alpha}{k} c_{k-1} \quad (5.44)$$

dont la solution est

$$c_k = \frac{(2\alpha)^k}{k!} c_0 \quad (5.45)$$

ce qui correspond au développement en série de la fonction exponentielle  $e^{2\alpha x}$ . Cela signifie que, si la série n'est pas tronquée, la fonction  $v(x)$  se comporte comme  $e^{2\alpha x}$  à l'infini, et donc  $u(x) \sim e^{\alpha x}$ , ce qui est une contradiction, étant donné que nous savons que  $u(x) \sim e^{-\alpha x}$  quand  $x \gg 1$ .

Nous sommes donc forcés de conclure que la série est tronquée, et donc qu'il y a une valeur maximale  $M \geq 0$  de  $k$ , telle que  $c_{M+1} = 0$ . Cela se produit si  $2\alpha(M+1+l) - 2 = 0$ , ou encore

$$M+1+l = \frac{1}{\alpha} \quad (5.46)$$

### 5.C.2 Quantification de l'énergie

Comme  $M$  est un entier positif ou nul, cette relation constitue une condition de quantification pour  $\alpha$ , qui se traduit ainsi en fonction de l'énergie  $E$  :

$$\alpha = \frac{1}{M+l+1} \implies \varepsilon = -\frac{\alpha^2}{2} = -\frac{1}{2(M+l+1)^2} \implies E = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \varepsilon = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2(M+l+1)^2} \quad (5.47)$$

Il est coutume de définir le **nombre quantique principal**  $n = M + l + 1$ , de sorte que l'énergie quantifiée de l'atome d'hydrogène devient

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2 n^2} = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \quad (5.48)$$

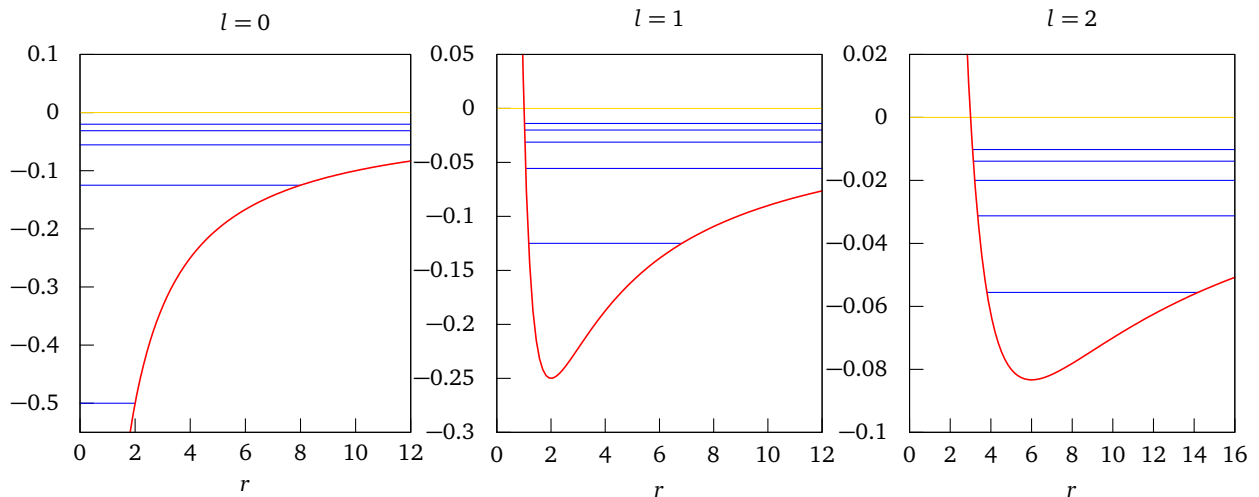
L'énergie  $E_1$  du niveau fondamental est (à un signe près) appelée l'unité de Rydberg :

$$\text{Ry} = -E_1 = \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 13.6 \text{ eV} \quad (5.49)$$

en fonction de laquelle les autres niveaux s'expriment simplement comme suit :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad (5.50)$$

On définit aussi l'énergie d'ionisation  $E_I = -E_1$ , une énergie positive minimale qu'il faut fournir afin d'ioniser l'atome à partir de son état fondamental.



**FIGURE 5.1**  
Premiers niveaux d'énergie dans leur potentiel effectif respectif.

Notons que la condition  $M \geq 0$  s'exprime maintenant  $n - l - 1 \geq 0$  ou encore  $l < n$  : le nombre quantique orbital doit être strictement inférieur à  $n$  :

$n$	$l$
1	0
2	0, 1
3	0, 1, 2
...	...
$n$	$0, 1, \dots, n-1$

L'énergie  $E_n$  ne dépend pas de  $l$ , ce qui signifie que le système est plus dégénéré que ce qui est requis par la simple invariance par rotation. La dégénérescence associée à chaque valeur de  $l$  étant  $2l + 1$  (sans tenir compte du spin), la dégénérescence associée à une valeur donnée de  $n$  est

$$d_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{1}{2} n(n-1) + n = n^2 \quad (5.51)$$

En tenant compte du spin de l'électron, cette dégénérescence est plutôt de  $2n^2$ .

### 5.C.3 Description des états propres

Maintenant que la quantification des niveaux d'énergie a été déduite de la condition de normalisation de la fonction d'onde radiale, il nous reste à trouver une expression plus explicite des différentes solutions.

Les fonctions radiales s'obtiennent à partir de la relation de récurrence (5.43) qui, une fois prise en compte la condition de quantification  $\alpha = 1/n$ , devient

$$c_k = \frac{2(k+l)/n-2}{k^2 + k(2l+1)} c_{k-1} \quad k = 1, 2, \dots, n-l-1 \quad (5.52)$$

et l'expression de la fonction radiale est

$$v(x) = x^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k \quad (5.53)$$

La condition de normalisation (5.22) des fonctions radiales prend la forme suivante en fonction de la variable  $x$  :

$$a_0 \int_0^{\infty} dx u_{n',l}^*(x) u_{n,l}(x) = \delta_{nn'} \quad (5.54)$$

ce qui devient, en fonction de  $v(x)$ ,

$$a_0 \int_0^{\infty} dx v_{n',l}^*(x) v_{n,l}(x) e^{-x(n+n')/nn'} = \delta_{nn'} \quad (5.55)$$

**n=1**

Si  $(n, l) = (1, 0)$ , seul  $c_0$  est non nul et  $v_{10}(x) = c_0 x$ , donc  $u_{10}(x) = c_0 x e^{-x}$ . La constante  $c_0$  est déterminée par la condition de normalisation (5.55) :

$$1 = a_0 \int_0^\infty dx v_{10}(x)^2 e^{-2x} = a_0 c_0^2 \int_0^\infty dx x^2 e^{-2x} \implies c_0 = \frac{2}{\sqrt{a_0}} \quad (5.56)$$

et donc

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad (5.57)$$

**n=2, l=0**

Si  $(n, l) = (2, 0)$ , la relation de récurrence donne  $c_1 = -c_0/2$ , de sorte que  $v_{20} = c_0(x - \frac{1}{2}x^2)$  et la condition de normalisation est

$$1 = a_0 c_0^2 \int_0^\infty dx (x - \frac{1}{2}x^2)^2 e^{-x} = 2a_0 c_0^2 \implies c_0 = \frac{1}{\sqrt{2a_0}} \quad (5.58)$$

et donc

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} (1 - \frac{1}{2}x) e^{-x/2} \quad (x = r/a_0) \quad (5.59)$$

**Formule générale**

La formule générale pour la fonction radiale est la suivante :

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-x/n} \left(\frac{2x}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2x/n) \quad (5.60)$$

où  $L_m^\alpha(z)$  est le polynôme de Laguerre généralisé de degré  $m$ , dont la définition est

$$L_m^\alpha(z) = \frac{z^{-\alpha} e^z}{m!} \frac{d^m}{dz^m} (e^{-z} z^{m+\alpha}) \quad (5.61)$$

**Propriétés**

La fonction radiale  $R_{n,l}(r)$  est un polynôme en  $r$  de degré  $n-1$ , multiplié par une exponentielle  $e^{-r/na_0}$ . Donc :

1. Plus  $n$  est grand, plus le rayon caractéristique  $na_0$  de la fonction est grand.
2. La fonction radiale s'annule à  $n-1$  valeurs de  $r$ , incluant  $r=0$  si  $n > 1$ . Pour une valeur donnée de  $l$ , les racines des polynômes associées à des valeurs de  $n$  différentes sont intercalées, en raison de l'orthogonalité de ces polynômes.

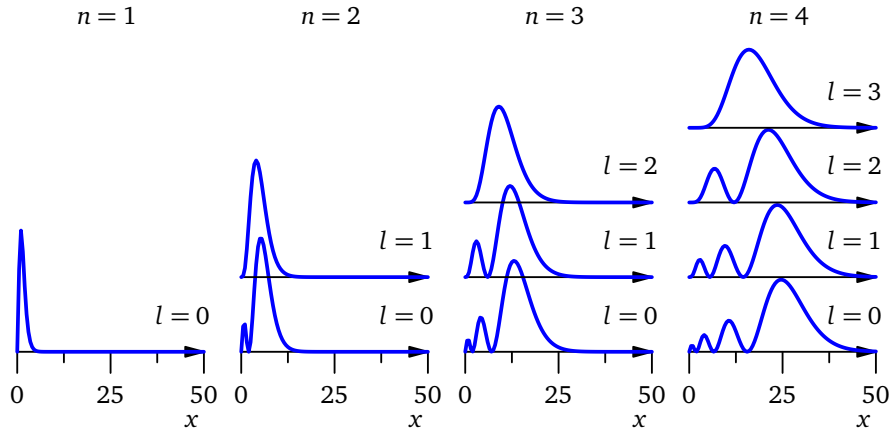


FIGURE 5.2

Densités de probabilité  $|r R_{n,l}|^2$  associées aux premières fonctions radiales  $R_{n,l}$ .

### Les premières fonctions propres de l'atome d'hydrogène

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (5.62)$$

$$\psi_{2,0,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-r/2a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \quad (5.63)$$

$$\psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4a_0\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-r/2a_0} r \cos \theta \quad (5.64)$$

$$\psi_{2,1,1}(r, \theta, \varphi) = \psi_{2,1,-1}^*(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{8a_0\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/2a_0} e^{i\varphi} r \sin \theta \quad (5.65)$$

#### 5.C.4 Raies spectrales de l'hydrogène

De tous les éléments, l'hydrogène est le plus simple et cette simplicité se manifeste de manière évidente dans son spectre. Les longueurs d'onde des raies spectrales s'obtiennent des différences d'énergies possibles entre les niveaux (5.50), à l'aide de la formule suivante, dite de Balmer :

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (k < n) \quad R_\infty = \frac{E_I}{2\pi\hbar} = \frac{mc^2\alpha^2}{4\pi\hbar} = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (5.66)$$

Les fréquences associées à ces longueurs d'onde sont appelées **fréquences de Bohr** :

$$\omega_{n,k} = \frac{E_I}{\hbar} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (k < n) \quad (5.67)$$

La figure 5.3 illustre les transitions possibles, entre les états de nombres quantiques principaux  $n$  et  $k$ . Chaque valeur de  $k$  correspond historiquement à une série de raies portant le nom de son découvreur. La plus ancienne est la série de Balmer ( $k = 2$ ), dont 4 raies tombent dans le visible. C'est

Balmer qui, en cherchant une structure mathématique sous-jacente à ces quatre raies observées, est parvenu à la formule empirique (5.66). Plus tard, en 1912, cette formule inspira Niels Bohr à formuler son modèle de l'atome, assorti des règles de quantification du moment cinétique. C'est la capacité d'expliquer cette formule qui assurera le succès provisoire de la première théorie quantique de Bohr, et par conséquent celui de la nouvelle mécanique quantique (1925/1926).

La série de Lyman, basée sur  $k = 1$ , se situe dans l'ultraviolet. La série de Paschen, basée sur  $k = 3$ , se situe dans l'infrarouge. Les séries subséquentes (Brackett, Pfund, etc.) aussi, mais sont de plus en plus difficiles à observer, car elles correspondent à des transitions de plus en plus improbables.

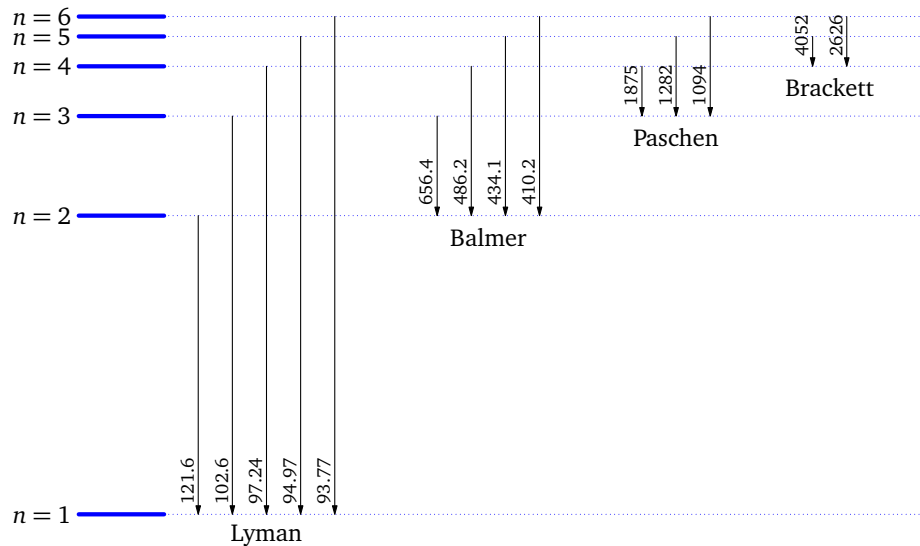


FIGURE 5.3

Les transitions causant les raies spectrales principales dans l'atome d'hydrogène. On néglige ici la structure fine du spectre, qui provient des corrections relativistes. Les longueurs d'onde associées à chaque transition sont indiquées, en nanomètres. Le diagramme n'est pas à l'échelle.

La figure 5.3 se base uniquement sur les niveaux d'énergie (5.50). La réalité est plus complexe :

1. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène possèdent une structure fine : les différents états associés à une valeur donnée du nombre quantique principal ne sont pas exactement dégénérés. La levée de dégénérescence est causée par des effets relativistes, et implique le spin de l'électron. La structure fine sera étudiée dans le cours suivant (PHQ635).
2. Les transitions indiquées sur la figure 5.3 ne se produisent avec force qu'entre des états dont les valeurs de  $l$  diffèrent de 1. Cette restriction provient de la conservation du moment cinétique, en tenant compte que le photon émis par l'atome possède lui aussi un spin, égale à  $\hbar$ . Il y a aussi d'autres restrictions, sur les valeurs du nombre quantique magnétique, en vigueur si le photon est émis dans la direction  $z$ . L'ensemble de ces restrictions sont appelées **règles de sélection**.

### 5.C.5 Échelles caractéristiques et atomes hydrogénoïdes

Revenons sur les échelles caractéristiques associées à l'atome d'hydrogène, et exprimons-les en fonction de la constante de structure fine

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (5.68)$$

Cette constante est sans unités : c'est un nombre pur. On remarque en effet que le premier facteur ( $e^2/4\pi\epsilon_0$ ) est une énergie fois une distance (pensons à l'énergie potentielle électrique), alors que  $\hbar c$  est également une énergie fois une distance. En fonction de  $\alpha$ , le rayon de Bohr est

$$a_0 = \frac{\hbar}{m c} \frac{1}{\alpha} = 5.29 \times 10^4 \text{fm} \quad (5.69)$$

où  $\hbar/mc = 386\text{fm}$  est la longueur d'onde de Compton de l'électron ( $h/mc$ ), divisée par  $2\pi$ . La longueur d'onde de Compton intervient dans la formule de diffusion Compton, et a l'interprétation de la longueur d'onde associée à la quantité de mouvement  $mc$  pour laquelle les effets relativistes deviennent importants. Une autre quantité d'intérêt est le rayon classique de l'électron, soit le rayon caractéristique  $r_e$  d'une sphère de charge  $e$  produisant un champ électrique dont l'énergie est égale à l'énergie de masse de l'électron :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} = m c^2 \implies r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} = \frac{\hbar}{m c} \alpha = 2,82\text{fm} \quad (5.70)$$

Notons que le rayon classique de l'électron est une quantité relativiste (elle contient  $c$ ) et classique (elle ne contient pas  $\hbar$ ), alors que le rayon de Bohr est une quantité non relativiste (elle ne contient pas  $c$ ) et quantique (elle contient  $\hbar$ ). La longueur d'onde de Compton est à la fois quantique et relativiste.

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène (ou énergie de Rydberg) s'exprime comme suit en fonction de  $\alpha$  :

$$E_I = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \quad (5.71)$$

soit l'énergie de masse de l'électron, multipliée par  $\frac{1}{2}\alpha^2$ .

Enfin, la valeur moyenne de l'énergie cinétique, d'après le théorème du viriel (voir prob. 1.11) appliqué au potentiel de Kepler, est  $\langle T \rangle = -E$ . Donc, dans l'état fondamental,

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = E_I = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \implies \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \alpha c \quad (5.72)$$

En d'autres termes, la vitesse quadratique moyenne de l'électron dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est  $\alpha$  fois la vitesse de la lumière. L'électron est donc non relativiste, mais les corrections relativistes ne sont pas non plus négligeables, étant de l'ordre du pourcent. À partir de ces formules, il est simple de voir ce qui arrive à ces échelles de grandeur en fonction soit de la masse de l'électron, soit de la charge du noyau.

Un atome **hydrogénoïde** est formé d'un électron en orbite autour d'un noyau de charge  $Ze$ . Les échelles associées à un tel atome s'obtiennent en remplaçant  $e^2$  par  $Ze^2$ , donc en remplaçant  $\alpha$  par  $Z\alpha$ . On en conclut que le rayon caractéristique d'un tel atome est  $Z$  fois plus petit que celui de l'hydrogène, et que son énergie de liaison est  $Z^2$  fois plus grande. D'autre part, la vitesse quadratique moyenne de l'électron dans cet atome sera  $Z\alpha c$ , donc plus proche du régime relativiste.



## D L'oscillateur harmonique tridimensionnel

Dans cette section nous allons résoudre le problème d'une particule dans un potentiel central quadratique, dont le hamiltonien est (en fonction des variables relatives et de la masse réduite)

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \mathbf{r}^2 \quad (5.73)$$

Il y a deux façons de résoudre ce problème : (1) utiliser les méthodes développées dans ce chapitre ou (2) utiliser le fait que ce problème peut être simplement ramené à la somme de trois oscillateurs harmoniques :

$$H = H_x + H_y + H_z \quad H_a = \frac{\hat{p}_a^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}_a^2 \quad (5.74)$$

### Coordonnées cartésiennes

La deuxième méthode est beaucoup plus simple. L'espace des états est le produit tensoriel  $\mathcal{E}_x \otimes \mathcal{E}_y \otimes \mathcal{E}_z$  des espaces associés aux trois oscillateurs, et les états propres du hamiltonien peuvent être décrits par trois indices entiers :

$$H|n_x, n_y, n_z\rangle = E(n_x, n_y, n_z)|n_x, n_y, n_z\rangle \quad \text{où} \quad E(n_x, n_y, n_z) = \hbar\omega(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}) \quad (5.75)$$

Les fonctions d'ondes associées sont, d'après l'éq. (2.31),

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi a_0)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2^{n_x+n_y+n_z} n_x! n_y! n_z!}} H_{n_x}\left(\frac{x}{a_0}\right) H_{n_y}\left(\frac{y}{a_0}\right) H_{n_z}\left(\frac{z}{a_0}\right) e^{-\rho^2/2} \quad (5.76)$$

où

$$a_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad \text{et} \quad \rho = r/a_0 \quad (5.77)$$

Ces fonctions sont en fait des polynômes en  $x, y, z$  qui multiplient une gaussienne invariante par rotation (puisqu'elle ne dépend que de la coordonnée radiale  $r$ ).

D'un autre côté, ces états propres doivent correspondre à des valeurs précises de  $l$  et d'un nombre quantique principal. Comment peut-on établir la correspondance ?

Considérons premièrement l'état fondamental  $(0, 0, 0)$ , qui est unique et d'énergie  $E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ . Cet état doit donc correspondre à  $l = 0$  (état  $s$ ) puisqu'il est non dégénéré. Ensuite, le premier niveau excité  $E_1 = E_0 + \hbar\omega$  est formé de trois états :  $(1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$  et  $(0, 0, 1)$  qui donc doivent correspondre à  $l = 1$  (état  $p$ ) puisque le niveau est dégénéré 3 fois. Le niveau suivant, d'énergie  $E_2 = E_0 + 2\hbar\omega$ , est formé de 6 états :  $(1, 1, 0)$ ,  $(1, 0, 1)$ ,  $(0, 1, 1)$ ,  $(0, 0, 2)$ ,  $(0, 2, 0)$ ,  $(2, 0, 0)$ . Ce niveau ne peut pas correspondre à une seule valeur de  $l$ , car  $2l + 1$  est nécessairement impair, alors que la dégénérescence est paire. En fait, il s'agit d'un niveau  $l = 2$  et d'un niveau  $l = 0$  qui sont accidentellement dégénérés. La fonction d'onde associée à  $l = 0$  doit être invariante par rotation et n'est autre que la combinaison

$$\frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) + \psi_{0,2,0}(\mathbf{r}) + \psi_{0,0,2}(\mathbf{r})] \propto [2(r/a_0)^2 - 3] e^{-r^2/2a_0^2} \quad (5.78)$$

Les cinq combinaisons linéaires des fonctions d'ondes restantes qui sont orthogonales à l'expression ci-dessus forment un niveau  $l = 2$ .

### Coordonnées sphériques

On peut traiter le problème de l'oscillateur harmonique 3D comme celui du problème de Kepler, en résolvant l'équation radiale. Le résultat est le suivant : l'énergie quantifiée est

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(2k + l + \frac{3}{2}\right) \quad (5.79)$$

et les fonctions d'ondes sont

$$\psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2^{k+2l+3} k!}{2^l (2k+2l+1)!! \sqrt{4\pi}}} \rho^l L_k^{l+1/2}(\rho) e^{-\rho^2/2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (5.80)$$

où  $L_k^{l+1/2}$  est de nouveau le polynôme de Laguerre généralisé et  $\rho = r/a_0$ . L'entier  $k$  est non négatif. L'énergie ne dépend que de la combinaison  $n = 2k + l$ .

Si  $n$  est pair, alors  $l = 0, 2, 4, \dots, n$ , alors que si  $n$  est impair,  $l = 1, 3, 5, \dots, n$ . On montre que la dégénérescence du niveau  $n$  est donnée par

$$\sum_{l=\dots, n-2, n} (2l+1) = \frac{1}{2}(n+1)(n+2) \quad (5.81)$$

L'oscillateur harmonique 3D possède donc, comme l'atome d'hydrogène, une dégénérescence particulière des niveaux d'énergie. Ceci n'est pas un accident, mais plutôt le signe que ces deux systèmes possèdent une symétrie plus grande que la simple symétrie de rotation. Notons que dans le cas classique, le théorème de Bertrand stipule que seuls les potentiels en  $1/r$  et en  $r^2$  mènent à des orbites toujours fermées. Le pendant quantique de ce théorème est la présence d'une dégénérescence supplémentaire qui fait que l'énergie associée à plusieurs valeurs de  $(n, l)$  dépend en fait que de  $n$ .

Dans le cas de l'oscillateur 3D, cette symétrie additionnelle est révélée lorsqu'on exprime le hamiltonien en fonction des opérateurs d'échelle associés à chacun des trois oscillateurs :

$$H = \hbar\omega \left( a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y + a_z^\dagger a_z + \frac{3}{2} \right) \quad (5.82)$$

Ces opérateurs obéissent aux relations de commutation suivantes :

$$[a_\mu, a_\nu^\dagger] = \delta_{\mu\nu} \quad [a_\mu, a_\nu] = 0 \quad (5.83)$$

Or, si  $U$  est une matrice unitaire d'ordre 3, on peut procéder au changement de variables

$$a'_\mu = U_{\mu\nu} a_\nu \quad (5.84)$$

c'est-à-dire mélanger les opérateurs d'échelle entre eux, sans affecter ces relations de commutation. En effet,

$$[a'_\mu, a'_\nu] = U_{\mu\rho} U_{\nu\lambda}^* [a_\rho, a_\lambda] = U_{\mu\rho} U_{\nu\lambda}^* \delta_{\rho\lambda} = U_{\mu\lambda} U_{\nu\lambda}^* = U_{\mu\lambda} (U^\dagger)_{\lambda\nu} = (U U^\dagger)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (5.85)$$

D'autre part, le hamiltonien a la même forme en fonction des opérateurs  $a'_\mu$  et des opérateurs  $a_\nu$ , car

$$a'^\dagger_\mu a'_\mu = U_{\mu\rho}^* U_{\mu\lambda} a^\dagger_\rho a_\lambda = (U^\dagger)_{\lambda\mu} U_{\mu\rho} a^\dagger_\rho a_\lambda = (U^\dagger U)_{\lambda\rho} a^\dagger_\rho a_\lambda = \delta_{\lambda\rho} a^\dagger_\rho a_\lambda = a^\dagger_\lambda a_\lambda \quad (5.86)$$

Cette symétrie du hamiltonien est plus vaste que la simple symétrie de rotation. Les matrices unitaires d'ordre 3 forment un ensemble dénoté  $U(3)$  qui est paramétré par 9 variables, alors que les rotations ne le sont que par 3 variables. La théorie des groupes, qui peut être vue comme une sorte de généralisation de la théorie du moment cinétique à des symétries différentes, nous permet de comprendre plus précisément la dégénérescence  $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$  du niveau  $n$  de l'oscillateur harmonique 3D en fonction des propriétés de  $U(3)$ .

## Problèmes

### Problème 5.1 Perturbation en $1/r^2$

On considère un potentiel central de la forme

$$V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} \quad (5.87)$$

avec  $A, B > 0$ . On cherche à déterminer les niveaux d'énergie d'une particule de masse  $m$  dans ce potentiel.

- A** Écrire l'équation radiale.
- B** Ramenez cette équation à un problème formellement identique à celui de l'atome d'hydrogène. Vérifiez qu'on peut résoudre cette équation en appliquant les mêmes arguments que pour l'atome d'hydrogène.
- C** Donner les valeurs explicites des niveaux d'énergie en fonction de  $A$  et  $B$ .

### Problème 5.2 Distance la plus probable entre proton et électron

Pour l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, trouvez la distance la plus probable entre l'électron et le proton.

### Problème 5.3 Mouvement dans une combinaison d'états stationnaires

- A** Décrivez l'évolution dans le temps de la distribution de probabilité d'un électron préparé initialement dans la combinaison  $(|1, 0, 0\rangle + |2, 0, 0\rangle)/\sqrt{2}$  de l'atome d'hydrogène. Faites un graphique de la probabilité de trouver l'électron à une distance  $r$  du noyau, pour 5 valeurs du temps  $t$  s'échelonnant sur une demi-période de l'oscillation.
- B** Faites de même pour la combinaison  $(|1, 0, 0\rangle + |2, 1, 1\rangle)/\sqrt{2}$ , mais cette fois contentez-vous de décrire le mouvement, sans produire de graphique.

### Problème 5.4 Atome muonique

Le muon est une particule élémentaire, cousin massif de l'électron, dont la masse  $m_\mu$  est 207 fois plus grande que celle de l'électron. Par contre, il s'agit d'une particule instable, dont la vie moyenne est de  $2\mu\text{s}$ . Les muons sont produits copieusement dans l'atmosphère, via la désintégration des pions, eux-mêmes produits dans la haute atmosphère suite à la collision de rayons cosmiques avec les molécules de l'atmosphère.

**A** Si un muon remplace un électron dans un atome d'hydrogène :

1. Quel sera le rayon de l'atome par rapport à celui de l'hydrogène?
2. Quelle sera son énergie de liaison par rapport à celle de l'atome d'hydrogène?
3. Quelle sera la vitesse quadratique moyenne du muon?

**B** Si le muon est dans une superposition d'état  $n = 1$  et  $n = 2$ , quel est le temps caractéristique de cet état? Autrement dit, quelle est la période d'oscillation de la densité de probabilité dans cet état non stationnaire? Cela correspond à combien de fois le temps de vie moyen du muon?

**C** Si le muon remplace un électron dans un atome de plomb ( $Z = 82$ ), et que le rayon du noyau de plomb est de 8,5 fm, quelle est la probabilité que le muon se trouve à l'intérieur du noyau. Faut-il alors modifier notre calcul?

### Problème 5.5 Mouvement sur un cylindre

On considère une particule de masse  $M$ , libre de se déplacer sur la surface d'un cylindre de rayon  $R$ .

**A** Écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps correspondante en coordonnées cylindriques  $(\varphi, z)$ .

**B** Montrez que  $L_z$  commute avec le hamiltonien.

**C** Obtenez la forme des fonctions propres  $\psi(\varphi, z)$  pour une énergie  $E$  donnée.

### Problème 5.6 Coquilles concentriques

On considère une particule de masse  $m$  libre de se déplacer entre deux sphères concentriques impénétrables de rayons  $a$  et  $b$ , avec  $a > b$ . Déterminez l'énergie du fondamental ainsi que la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  correspondante.

**A** Écrivez l'équation radiale et énoncez les conditions aux limites.

**B** Résolvez l'équation radiale pour l'état fondamental et obtenez l'expression de l'énergie et de la fonction d'onde complète pour cet état.

**Problème 5.7 Puits sphérique**

Une particule de masse  $m$  se déplace dans un potentiel central affectant la forme d'un puits de profondeur  $V_0$  et de rayon  $a$ . Le but du problème est de trouver, pour une valeur donnée de  $a$ , la valeur minimum de  $V_0$  à laquelle apparaît le premier état lié.

- A** Expliquez pourquoi le premier état lié aura un moment cinétique nul ( $l = 0$ ).
- B** Dans le cas  $l = 0$ , écrivez l'équation radiale dans les deux régions ( $r < a$  et  $r > a$ ) et donnez-en la solution générale (c'est-à-dire sans déterminer les constantes d'intégration). Tenez cependant compte du besoin d'une solution normalisable et de la nécessité pour la fonction d'onde complète  $\psi(r, \theta, \varphi)$  d'être finie partout.
- C** En imposant les conditions de continuité appropriées, obtenez une équation transcendante qui, si résolue, détermine l'énergie  $E$  du système. Même si l'équation ne se résout pas analytiquement, on peut identifier la valeur de  $V_0$  à laquelle le premier état lié apparaît. Trouvez cette valeur.



## CHAPITRE 6

# THÉORIE DES PERTURBATIONS

### A Perturbations stationnaires

Considérons un hamiltonien  $H_0$ , dit « hamiltonien non perturbé », dont nous connaissons les valeurs propres  $\varepsilon_{0,n}$  et les états propres  $|n_0\rangle$ . On suppose ici que l'indice  $n$  prend des valeurs entières, ou du moins discrètes. La notation  $|n_0\rangle$  en relation avec l'indice  $n$  ne fait qu'accentuer qu'il s'agit d'un état propre de  $H_0$ . Supposons ensuite qu'à ce hamiltonien on ajoute un terme supplémentaire, une perturbation, notée  $\lambda V$ , où  $\lambda$  est un nombre pouvant prendre une valeur entre 0 et 1, et où  $V$  est un opérateur qui, en général, ne commute pas avec  $H_0$ . Le hamiltonien total est donc

$$H = H_0 + \lambda V \quad (6.1)$$

L'objectif de la théorie des perturbations stationnaires et de trouver une forme approchée des énergies propres  $E_n(\lambda)$  et états propres  $|n(\lambda)\rangle$  de  $H$ , sous la forme d'un développement en série de puissance de  $\lambda$ . L'hypothèse de base est qu'en fonction de  $\lambda$ , les états peuvent toujours être étiquetés par le même indice  $n$  et qu'ils restent bien distincts les uns des autres; cela signifie en particulier que les énergies  $E_n(\lambda)$  ne se croisent pas en fonction de  $\lambda$  (nous verrons plus bas comment le cas d'une dégénérescence peut être traité).

Nous allons donc poser les développements suivants :

$$\begin{aligned} E_n(\lambda) &= \varepsilon_{0,n} + \lambda \varepsilon_{1,n} + \lambda^2 \varepsilon_{2,n} + \dots \\ |n(\lambda)\rangle &= |n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots \end{aligned} \quad (6.2)$$

Fait à noter, nous pouvons multiplier  $|n(\lambda)\rangle$  par une phase  $e^{i\theta(\lambda)}$  qui peut aussi être développée en série, ce qui nous donne un nombre infini de paramètres libres nous permettant de fixer à notre guise la phase de chacun des états  $|n_m\rangle$ . Notons que la notation  $|n_m\rangle$  ne signifie pas que l'indice  $n_m$  est différent de  $n$ , mais simplement qu'il s'agit du  $m^{\text{e}}$  terme de la série pour  $|n\rangle$ . Ainsi, par exemple, l'état  $|2\rangle$ , en fonction de  $\lambda$ , s'écrirait

$$|2(\lambda)\rangle = |2_0\rangle + \lambda |2_1\rangle + \lambda^2 |2_2\rangle + \dots \quad (6.3)$$

Nous pouvons supposer que l'état  $|n(\lambda)\rangle$  est normé, pour toutes les valeurs de  $\lambda$ , de sorte que

$$\begin{aligned} \langle n|n\rangle &= (\langle n_0| + \lambda \langle n_1| + \lambda^2 \langle n_2|)(|n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle) \\ &= \langle n_0|n_0\rangle + \lambda [\langle n_0|n_1\rangle + \langle n_1|n_0\rangle] + \lambda^2 [\langle n_0|n_2\rangle + \langle n_2|n_0\rangle + \langle n_1|n_1\rangle] + \dots \\ &= 1 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Tous les termes de cette série doivent s'annuler, sauf le premier qui vaut 1. On en déduit que  $\langle n_0|n_1\rangle + \langle n_1|n_0\rangle = 2 \operatorname{Re} \langle n_0|n_1\rangle = 0$ , et que

$$\langle n_0|n_2\rangle + \langle n_2|n_0\rangle + \langle n_1|n_1\rangle = 2 \operatorname{Re} \langle n_0|n_2\rangle + \langle n_1|n_1\rangle = 0 \quad (6.5)$$

La liberté de phase nous permet de supposer que  $\langle n_0|n_1\rangle$  est réel, donc que  $\langle n_0|n_1\rangle = 0$ .

Appliquons maintenant l'équation aux valeurs propres :  $H|n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|n(\lambda)\rangle$ , ou encore

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V)(|n_0\rangle + \lambda|n_1\rangle + \lambda^2|n_2\rangle + \dots) \\ = (\varepsilon_{0,n} + \lambda\varepsilon_{1,n} + \lambda^2\varepsilon_{2,n} + \dots)(|n_0\rangle + \lambda|n_1\rangle + \lambda^2|n_2\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (6.6)$$

En séparant les puissances de  $\lambda$ , on trouve les relations suivantes :

$$H_0|n_0\rangle = \varepsilon_{0,n}|n_0\rangle \quad (6.7)$$

$$H_0|n_1\rangle + V|n_0\rangle = \varepsilon_{0,n}|n_1\rangle + \varepsilon_{1,n}|n_0\rangle \quad (6.8)$$

$$H_0|n_2\rangle + V|n_1\rangle = \varepsilon_{0,n}|n_2\rangle + \varepsilon_{1,n}|n_1\rangle + \varepsilon_{2,n}|n_0\rangle \quad (6.9)$$

etc...

La première de ces équations n'est autre que l'équation aux valeurs propres non perturbée.

### 6.A.1 Approximation du premier ordre

L'équation (6.8) nous permet d'extraire  $\varepsilon_{1,n}$  et  $|n_1\rangle$ . Multiplions-la premièrement par  $\langle n_0|$ . On trouve :

$$\langle n_0|H_0|n_1\rangle + \langle n_0|V|n_0\rangle = \varepsilon_{0,n}\langle n_0|n_1\rangle + \varepsilon_{1,n}\langle n_0|n_0\rangle \quad (6.10)$$

ou encore, en appliquant  $H_0$  à gauche dans le premier terme et en notant que  $|n_0\rangle$  est normalisé,

$$\varepsilon_{0,n}\langle n_0|n_1\rangle + \langle n_0|V|n_0\rangle = \varepsilon_{0,n}\langle n_0|n_1\rangle + \varepsilon_{1,n} \implies \varepsilon_{1,n} = \langle n_0|V|n_0\rangle \quad (6.11)$$

Ensuite, multiplions la même équation par  $\langle m_0|$ , où  $m_0 \neq n_0$  :

$$\langle m_0|H_0|n_1\rangle + \langle m_0|V|n_0\rangle = \varepsilon_{0,n}\langle m_0|n_1\rangle + \varepsilon_{1,n}\langle m_0|n_0\rangle \quad (6.12)$$

Le premier terme est  $\varepsilon_{0,m}\langle m_0|n_1\rangle$  et le dernier est nul. Il reste

$$(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})\langle m_0|n_1\rangle = \langle m_0|V|n_0\rangle \quad (6.13)$$

ce qui permet d'écrire l'expression suivante pour  $|n_1\rangle$  :

$$|n_1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m_0|V|n_0\rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}} |m_0\rangle \quad (6.14)$$

Notons que la composante de  $|n_1\rangle$  selon  $|n_0\rangle$  est nulle, selon l'éq. (6.5). À cet ordre d'approximation, l'énergie et l'état perturbés sont donc

$$E_n = \varepsilon_{0,n} + \langle n_0|\lambda V|n_0\rangle \quad |n\rangle = |n_0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m_0|\lambda V|n_0\rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}} |m_0\rangle \quad (6.15)$$



## 6.A.2 Approximation du deuxième ordre

Multiplions l'équation (6.9) par  $\langle m_0 |$  :

$$\langle m_0 | H_0 | n_2 \rangle + \langle m_0 | V | n_1 \rangle = \varepsilon_{0,n} \langle m_0 | n_2 \rangle + \varepsilon_{1,n} \langle m_0 | n_1 \rangle + \varepsilon_{2,n} \langle m_0 | n_0 \rangle \quad (6.16)$$

Le premier terme est  $\varepsilon_{0,m} \langle m_0 | n_2 \rangle$  et peut se combiner avec le premier terme du membre de droite. Quant à  $|n_1\rangle$ , on en connaît l'expression (6.14). Substituons cette expression, en prenant soin de changer l'indice de sommation de  $m$  à  $k$ , pour éviter toute confusion :

$$\sum_{k \neq n} \frac{\langle k_0 | V | n_0 \rangle \langle m_0 | V | k_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} = (\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}) \langle m_0 | n_2 \rangle + \langle n_0 | V | n_0 \rangle \sum_{k \neq n} \frac{\langle k_0 | V | n_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} \langle m_0 | k_0 \rangle + \varepsilon_{2,n} \delta_{m,n} \quad (6.17)$$

ou encore

$$\sum_{k \neq n} \frac{\langle k_0 | V | n_0 \rangle \langle m_0 | V | k_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} = (\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}) \langle m_0 | n_2 \rangle + \langle n_0 | V | n_0 \rangle \frac{\langle m_0 | V | n_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}} (1 - \delta_{m,n}) + \varepsilon_{2,n} \delta_{m,n} \quad (6.18)$$

Supposons premièrement que  $m = n$ . On en déduit une expression pour  $\varepsilon_{2,n}$  :

$$\varepsilon_{2,n} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k_0 | V | n_0 \rangle \langle n_0 | V | k_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k_0 | V | n_0 \rangle|^2}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} \quad (6.19)$$

Par contre, si  $m \neq n$ , on peut en déduire la valeur de  $\langle m_0 | n_2 \rangle$  :

$$\sum_{k \neq n} \frac{\langle k_0 | V | n_0 \rangle \langle m_0 | V | k_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} = (\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}) \langle m_0 | n_2 \rangle + \langle n_0 | V | n_0 \rangle \frac{\langle m_0 | V | n_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}} \quad (6.20)$$

ou

$$\langle m_0 | n_2 \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle m_0 | V | k_0 \rangle \langle k_0 | V | n_0 \rangle}{(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k})(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})} - \langle n_0 | V | n_0 \rangle \frac{\langle m_0 | V | n_0 \rangle}{(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})^2} \quad (6.21)$$

Il nous reste à trouver une expression pour  $\langle n_0 | n_2 \rangle$ . Celle-ci vient de la condition de normalisation (6.5) : En choisissant la phase de  $|n_2\rangle$  de manière à ce que  $\text{Im} \langle n_0 | n_2 \rangle = 0$ , alors

$$\begin{aligned} \langle n_0 | n_2 \rangle &= -\frac{1}{2} \langle n_1 | n_1 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{\langle n_0 | V | m_0 \rangle \langle k_0 | V | n_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m}} \frac{\langle m_0 | V | k_0 \rangle}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n_0 | V | m_0 \rangle \langle m_0 | V | n_0 \rangle}{(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})^2} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n_0 | V | m_0 \rangle|^2}{(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})^2} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Au total, l'approximation du deuxième ordre se lit comme suit :

$$\varepsilon_{2,n} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k_0 | V | n_0 \rangle|^2}{\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k}} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned}
 |n_2\rangle = & \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{\langle m_0 | V | k_0 \rangle \langle k_0 | V | n_0 \rangle}{(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,k})(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})} |m_0\rangle \\
 & - \langle n_0 | V | n_0 \rangle \sum_{m \neq n} \frac{\langle m_0 | V | n_0 \rangle}{(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})^2} |m_0\rangle - \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n_0 | V | m_0 \rangle|^2}{(\varepsilon_{0,n} - \varepsilon_{0,m})^2} |n_0\rangle
 \end{aligned} \tag{6.24}$$

L'une des conséquences de la formule (6.23) est que si la correction au premier ordre  $\varepsilon_{1,0}$  à l'état fondamental est nulle, alors la correction au deuxième ordre  $\varepsilon_{0,2}$  est toujours négative, car  $\varepsilon_{0,0} - \varepsilon_{0,k} < 0$  et le numérateur est toujours positif.

### 6.A.3 Cas d'un niveau dégénéré au premier ordre

Considérons maintenant le cas d'un niveau d'énergie  $\varepsilon_{0,n}$  constitué de  $d$  états dégénérés engendrant un sous-espace  $\mathcal{E}_n$ . En général, la perturbation  $V$  va lever la dégénérescence. Nous allons donc poser les développements suivants, au premier ordre seulement, pour les états propres de  $H$  dans  $\mathcal{E}$  :

$$\begin{aligned}
 E_n^r(\lambda) &= \varepsilon_{0,n} + \lambda \varepsilon_{1,n,r} + \dots \\
 |n^r(\lambda)\rangle &= |n_0^r\rangle + \lambda |n_1^r\rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{6.25}$$

où  $r$  est un indice supplémentaire permettant de distinguer les états dégénérés d'un même niveau. L'équation aux valeurs propres devient

$$(H_0 + \lambda V)(|n_0^r\rangle + \lambda |n_1^r\rangle + \dots) = (\varepsilon_{0,n} + \lambda \varepsilon_{1,n,r} + \dots)(|n_0^r\rangle + \lambda |n_1^r\rangle + \dots) \tag{6.26}$$

La partie à l'ordre  $\lambda$  de cette équation est

$$V|n_0^r\rangle + H_0|n_1^r\rangle = \varepsilon_{0,n}|n_1^r\rangle + \varepsilon_{1,n,r}|n_0^r\rangle \tag{6.27}$$

Le problème à ce stade est que nous ne connaissons pas vraiment les états  $|n_0^r\rangle$ . Nous connaissons certes une base sur le sous-espace dégénéré  $\mathcal{E}_n$ , mais cette base est arbitraire et ne coïncide pas nécessairement avec les états  $|n_0^r\rangle$  qui sont la limite  $\lambda \rightarrow 0$  des états propres perturbés  $|n^r(\lambda)\rangle$ . Désignons les états de cette base par  $|r\rangle$ , et notons  $\psi_{sr}^0$  les coefficients de  $|n_0^r\rangle$  dans cette base :

$$|n_0^r\rangle = \psi_{sr}^0 |s\rangle \quad \text{ou encore} \quad \psi_{sr}^0 = \langle s | n_0^r \rangle \tag{6.28}$$

Désignons de même les coefficients de  $|n_1^r\rangle$  par  $\psi_{sr}^1$ .

En multipliant par  $\langle s |$  (un état quelconque du même niveau  $\varepsilon_{0,n}$ ) on trouve

$$\langle s | V | n_0^r \rangle + \langle s | H_0 | n_1^r \rangle = \varepsilon_{0,n} \langle s | n_1^r \rangle + \varepsilon_{1,n,r} \langle s | n_0^r \rangle \tag{6.29}$$

En simplifiant,

$$\langle s | V | n_0^r \rangle + \varepsilon_{0,n} \psi_{sr}^1 = \varepsilon_{0,n} \psi_{sr}^1 + \varepsilon_{1,n,r} \psi_{sr}^0 \tag{6.30}$$

Les deux termes mitoyens s'annulent et le premier terme peut être développé également dans la base  $|r\rangle$  :

$$\psi_{mr}^0 \langle s | V | m \rangle = \varepsilon_{1,n,r} \psi_{sr}^0 \quad \text{ou encore} \quad V_{sm} \psi_{mr}^0 = \varepsilon_{1,n,r} \psi_{sr}^0 \quad (V_{sm} = \langle s | V | m \rangle) \tag{6.31}$$

Cette équation n'est autre qu'une équation pour les valeurs et vecteurs propres de la matrice  $V_{sm}$ . Les valeurs propres sont les énergies perturbées  $\varepsilon_{1,n,r}$  et les vecteurs propres correspondants sont  $\psi_{sr}^0$  ( $s$  est l'indice de composante et  $r$  l'indice désignant le vecteur propre).

En somme, en présence d'un niveau dégénéré  $\varepsilon_{0,n}$ , on doit calculer les éléments de matrice de la perturbation  $V$  dans une base du sous-espace associé  $\mathcal{E}_n$  de dimension  $d$ . Les vecteurs propres de la perturbation sont les directions, dans  $\mathcal{E}_n$ , dans lesquelles l'énergie est modifiée au premier ordre par la perturbation; les valeurs propres associées sont les déplacements d'énergie correspondants.

## B Applications

### 6.B.1 Effet Stark dans l'atome d'hydrogène

L'effet Stark est une levée de la dégénérescence d'un niveau atomique lorsque l'atome est placé dans un champ électrique. Supposons donc qu'un atome d'hydrogène est placé dans un champ électrique uniforme  $\mathbf{E} = E\mathbf{z}$ . Nous allons étudier l'effet de ce champ électrique, considéré comme une perturbation, sur les niveaux  $n = 1$  et  $n = 2$  de l'atome d'hydrogène. L'interaction d'un objet neutre comme un atome avec un champ électrique se fait via le moment dipolaire électrique  $\mathbf{d}$  :

$$V = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = -d_z E \quad (6.32)$$

Le moment dipolaire électrique de l'atome est  $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ , où  $\mathbf{r}$  est la position relative de l'électron par rapport au noyau. Il reste donc

$$V = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = eE\hat{z} \quad (6.33)$$

Nous allons négliger le spin puisque ce degré de liberté n'aura pas d'incidence sur la discussion qui suit. Notons aussi que le champ électrique appliqué peut toujours, en pratique, être considéré comme une perturbation, car il est très faible en comparaison du champ interne à l'atome.

#### Niveau $n=1$

La fonction d'onde de l'état fondamental, donnée en (5.62), est complètement isotrope. Comme la perturbation, en coordonnées sphériques, est proportionnelle à  $z = r \cos \theta$ , la valeur moyenne de cette perturbation est nulle dans cet état en raison de l'intégrale sur  $\theta$  :

$$\langle 1,0,0|V|1,0,0\rangle = eE \int_0^\infty dr r^2 \int_{-1}^1 d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi_{1,0,0}(r,\theta,\varphi)|^2 r \cos\theta = 0 \quad (6.34)$$

Nous verrons plus bas que l'annulation de l'élément de matrice est en fait une conséquence de la symétrie d'inversion. Donc, au premier ordre, le champ électrique n'affecte pas l'énergie du niveau fondamental. Cependant, l'énergie serait affectée au deuxième ordre de la théorie des perturbations, car la formule (6.23) contient une infinité de termes dont plusieurs seront non nuls. Le changement dans l'énergie du fondamental variera donc comme le carré du champ électrique appliqué.

**Niveau n=2**

Le niveau  $n = 2$  comporte 4 états  $|n, l, m\rangle$  :

$$|2, 0, 0\rangle \quad |2, 1, 0\rangle \quad |2, 1, 1\rangle \quad |2, 1, -1\rangle \quad (6.35)$$

Nous devons donc utiliser la théorie des perturbations d'un niveau dégénéré (section 6.A.3). Pour cela, nous devons calculer les éléments de matrice de la perturbation entre les 4 états du niveau :

$$V_{ab} = eE \langle a | \hat{z} | b \rangle \quad (6.36)$$

où  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  prennent les valeurs indiquées en (6.35), dans cet ordre.

La plupart de ces éléments de matrice sont nuls, pour des raisons de symétrie :

1. L'opérateur  $\hat{z}$  est invariant lors d'une rotation d'un angle quelconque par rapport à l'axe des  $z$ . Donc il commute avec la composante  $L_z$  du moment cinétique orbital :  $[\hat{z}, L_z]$ . En insérant ce commutateur entre deux états du multiplet, on trouve

$$0 = \langle 2, l', m' | [\hat{z}, L_z] | 2, l, m \rangle = (m - m') \hbar \langle 2, l', m' | \hat{z} | 2, l, m \rangle \quad (6.37)$$

Donc l'élément de matrice  $V_{ab}$  s'annule sauf si  $m = m'$ .

2. L'opérateur  $\hat{z}$  change de signe sous inversion de l'espace. Si  $\Pi$  désigne l'opérateur d'inversion, alors  $\Pi \hat{z} + \hat{z} \Pi = 0$ . En insérant cette relation entre deux états du multiplet, on trouve

$$0 = \langle 2, l', m' | (\Pi \hat{z} + \hat{z} \Pi) | 2, l, m \rangle = [(-1)^l + (-1)^{l'}] \hbar \langle 2, l', m' | \hat{z} | 2, l, m \rangle \quad (6.38)$$

Donc l'élément de matrice  $V_{ab}$  s'annule si  $l = l'$ .

De telles contraintes sur les éléments de matrice d'une perturbation, basées sur des opérations de symétrie, portent le nom de **règles de sélection**. Il ressort de ces règles, dans le cas présent, qu'un seul élément de matrice non nul existe :

$$\langle 2, 0, 0 | V | 2, 1, 0 \rangle = \langle 2, 1, 0 | V | 2, 0, 0 \rangle^* \quad (6.39)$$

D'après les éq. (5.63) et (5.64), cet élément de matrice vaut

$$\begin{aligned} \langle 2, 0, 0 | V | 2, 1, 0 \rangle &= eE \int_0^\infty dr r^2 \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{2,0,0}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi) r \cos \theta \\ &= 2\pi eE \frac{1}{32\pi a_0^4} \int_0^\infty dr r^2 e^{-r/a_0} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \int_{-1}^1 d \cos \theta \cos^2 \theta \\ &= \frac{eE a_0}{24} \int_0^\infty dx x^4 e^{-x} (2-x) \\ &= -3eE a_0 \end{aligned} \quad (6.40)$$

La matrice  $V_{ab}$  est donc

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & -3eE a_0 & 0 & 0 \\ -3eE a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.41)$$

Donc seules les énergies des deux premiers états seront affectées par la perturbation, au premier ordre. Le changement d'énergie  $\Delta E$  sera linéaire en champ électrique. Les valeurs propres du bloc  $2 \times 2$  correspondant sont manifestement  $\pm 3e E a_0$  et les vecteurs propres associés sont

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle) \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle - |2, 1, 0\rangle) \quad (6.42)$$

Les énergies des deux autres états, comme celle de l'état fondamental, recevront des corrections quadratiques en champ, au deuxième ordre de la théorie des perturbations.

### 6.B.2 Force de van der Waals

Deux atomes neutres séparés par une distance  $R$  suffisamment grande vont exercer l'un sur l'autre une force attractive qui décroît comme  $1/R^7$ . Cette force, dite de van der Waals, est d'origine électrostatique. Nous allons en démontrer la forme dans le cas de deux atomes d'hydrogène, chacun dans son état fondamental.

Chacun des deux atomes, bien qu'étant neutre, constitue un dipôle électrique dont le moment dipolaire est  $\mathbf{d}_a = -e\mathbf{r}_a$  ( $a = 1, 2$ , pour les deux atomes),  $\mathbf{r}_a$  étant la position de l'électron relative à celle du proton. Or, deux dipôles électriques de position relative  $\mathbf{R}$  possèdent une énergie d'interaction donnée par

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{n})] \quad (6.43)$$

où  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$  est le vecteur unitaire dans la direction  $\mathbf{R}$ . Bien sûr, chaque moment dipolaire vaut en moyenne zéro dans l'état fondamental ( $\langle \mathbf{d}_a \rangle = 0$ ), ne serait-ce qu'en raison de l'invariance par rotation. Par contre, ce qui compte ici est la valeur « instantanée » du moment dipolaire et non sa valeur moyenne. Autrement dit, on doit considérer l'expression ci-dessus comme un opérateur qui perturbe le hamiltonien des atomes isolés.

Nous allons procéder à l'**approximation adiabatique**, qui consiste à négliger l'énergie cinétique des noyaux devant les contributions électroniques à l'énergie. Expliquons ce point. Le hamiltonien complet pour ce modèle serait le suivant :

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{\mathbf{P}_1^2}{2M} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2M} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - 3(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{n})] \quad (6.44)$$

où  $\mathbf{p}_{1,2}$  sont les impulsions des électrons (relatives aux noyaux),  $r_{1,2}$  les distances correspondantes, et  $\mathbf{P}_{1,2}$  sont les impulsions associées au centre de masse de chaque atome. On reconnaît dans les deux premiers termes le hamiltonien  $H^{(1)}$  décrivant le mouvement de l'électron dans le premier atome, dans les 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> termes le hamiltonien  $H^{(2)}$  correspondant pour le deuxième atome. Les 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> termes dans  $H$  sont les énergies cinétiques associées au mouvement du centre de masse de chaque atome, donc en pratique le mouvement des noyaux, dans lesquels l'essentiel de la masse  $M$  de l'atome est concentré. Enfin, le dernier terme est l'interaction dipôle-dipôle, faisant intervenir les coordonnées relatives  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  de l'électron par rapport au noyau dans chacun des deux atomes. Ce dernier terme tient compte des interactions de Coulomb entre les deux atomes : entre les électrons, entre les protons et entre l'électron d'un atome et le proton de l'autre atome. La forme dipolaire est adéquate si les atomes sont suffisamment éloignés l'un de l'autre, ce qui sera supposé ici. La masse de l'atome  $M$  étant beaucoup plus grande que la masse  $m$  de l'électron, on peut négliger les énergies

cinétiques contenues dans les 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> termes. Cela revient à dire que, dans cette approximation, les coordonnées  $\mathbf{r}_{\text{cm}1}$  et  $\mathbf{r}_{\text{cm}2}$  des centres de masses des deux atomes (et donc  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_{\text{cm}2} - \mathbf{r}_{\text{cm}1}$ ) sont traitées comme des variables classiques, car tout ce qui reste du hamiltonien commute avec elles :

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - 3(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{n})] \quad (6.45)$$

Nous allons donc considérer la distance  $R$  entre les deux atomes comme un paramètre qui affecte le niveau d'énergie fondamental du hamiltonien :  $E_0(R)$ . Le potentiel de van der Waals sera tout simplement donné par cette énergie.

Nous allons montrer dans cette section que si les deux atomes sont dans l'état fondamental, alors  $E_0(R)$  est approximativement donné par

$$E_0(R) = E_0(\infty) - 6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( \frac{a_0}{R} \right)^5 \quad (6.46)$$

où  $a_0$  est le rayon de Bohr.

Ce résultat se démontre en appliquant la théorie des perturbations, où le hamiltonien non perturbé est  $H_0 = H^{(1)} + H^{(2)}$  et où la perturbation est l'interaction dipôle-dipôle. Afin de préciser la forme de cette perturbation, nous allons choisir l'axe des  $z$  le long du vecteur  $\mathbf{n}$ , ce qui nous permet d'écrire

$$W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} [\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 2\hat{z}_1 \hat{z}_2] \quad (6.47)$$

en fonction des composantes des opérateurs position de chaque atome.

Quand les deux atomes sont infiniment éloignés, on retrouve le cas non perturbé et l'énergie du fondamental est  $E_0(\infty) = -2E_1$  (voir éq. (5.49)). Les états propres de  $H_0$  sont

$$|n, l, m; n', l', m'\rangle = |n, l, m\rangle |n', l', m'\rangle \quad (6.48)$$

où les trois premiers indices indiquent l'état du premier atome, et les trois derniers indices celui du deuxième atome.

Au premier ordre de la théorie des perturbations, le changement d'énergie est

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | W | 1, 0, 0; 1, 0, 0 \rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[ \langle 1, 0, 0 | \hat{x}_1 | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | \hat{x}_2 | 1, 0, 0 \rangle + \langle 1, 0, 0 | \hat{y}_1 | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | \hat{y}_2 | 1, 0, 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. - 2 \langle 1, 0, 0 | \hat{z}_1 | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | \hat{z}_2 | 1, 0, 0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (6.49)$$

Cette expression s'annule, car  $\langle 1, 0, 0 | \hat{x} | 1, 0, 0 \rangle$  est nul pour chacun des deux atomes, et pareillement pour  $\hat{y}$  et  $\hat{z}$ .

Il est donc nécessaire de passer au deuxième ordre. Selon l'éq. (6.23), la correction à l'énergie à cet ordre est

$$\epsilon_2 = \sum_{n=2, l, m} \sum_{n'=2, l', m'} \frac{|\langle n, m, l; n', l', m' | W | 1, 0, 0; 1, 0, 0 \rangle|^2}{2E_1 - E_n - E_{n'}} \quad (6.50)$$

La somme sur les états intermédiaires doit se faire à partir de  $n = 2, n' = 2$ . Comme  $2E_1 - E_n - E_{n'} < 0$ , la correction  $\varepsilon_2$  est négative, et comme la correction au premier ordre est nulle, l'énergie  $E_0$  est toujours abaissée par la perturbation. On peut donc tout de suite conclure que

$$E_0(R) = -C \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{a_0^5}{R^5} \quad (6.51)$$

où  $C$  est une constante positive, car  $W \propto R^{-3}$ . Nous avons inséré le rayon de Bohr au besoin dans la formule afin d'obtenir les bonnes dimensions, et bien sûr parce que le rayon de Bohr est la distance caractéristique des états propres de l'atome d'hydrogène, soit la seule échelle de longueur susceptible d'intervenir dans l'expression de  $E_0(R)$ . La constante  $C$  doit donc être un « nombre pur » à déterminer. Le potentiel de van der Waals décroît donc comme  $R^{-6}$  et la force correspondante comme  $R^{-7}$ .

Nous allons maintenant procéder à une estimation de la constante  $C$ . Comme  $E_n \propto -1/n^2$ ,  $E_1$  est 4 fois plus grand que  $E_2$ , et nous allons négliger  $E_n + E_{n'}$  devant  $2E_1$ . Il s'agit certes d'une approximation, mais qui nous donnera une bonne idée du résultat exact, à 25% près. D'autre part, plus les états intermédiaires sont élevés, plus les éléments de matrice eux-mêmes seront petits, car les fonctions radiales élevées comportent plusieurs oscillations qui ont tendance à diminuer les éléments de matrice de  $W$ . Il reste donc

$$\varepsilon_2 \approx \frac{1}{2E_1} \sum_{n=2,l,m} \sum_{n'=2,l',m'} \langle 1,0,0; 1,0,0 | W | n, m, l; n', l', m' \rangle \langle n, m, l; n', l', m' | W | 1,0,0; 1,0,0 \rangle \quad (6.52)$$

La somme sur les états intermédiaires constitue alors une relation de fermeture, et le résultat se simplifie ainsi :

$$\varepsilon_2 \approx \frac{1}{2E_1} \langle 1,0,0; 1,0,0 | W^2 | 1,0,0; 1,0,0 \rangle = \frac{1}{2E_1} \langle W^2 \rangle \quad (6.53)$$

où la valeur moyenne est calculée dans l'état fondamental non perturbé. Or,

$$W^2 = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} (\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 2\hat{z}_1 \hat{z}_2) (\hat{x}_1 \hat{x}_2 + \hat{y}_1 \hat{y}_2 - 2\hat{z}_1 \hat{z}_2) \quad (6.54)$$

comporte neuf termes, et chacun de ces neuf termes se factorise en une valeur moyenne prise sur le premier atome, fois une valeur moyenne prise sur le deuxième atome. Pour chaque atome, les valeurs moyennes croisées du genre  $\langle xy \rangle$  ou  $\langle xz \rangle$  sont nulles car elles sont impaires lors de l'inversion d'une coordonnée, alors que la fonction d'onde de l'état fondamental est paire. Seules comptent les valeurs moyennes  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ . Ces trois valeurs moyennes sont égales par symétrie, et donc chacune est égale à la moyenne des trois, soit

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle \quad (6.55)$$

On calcule sans peine que

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 r r^2 e^{-2r/a_0} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty dr r^4 e^{-2r/a_0} = 3a_0^2 \quad (6.56)$$

Donc

$$\langle W^2 \rangle = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} [\langle x^2 \rangle^2 + \langle y^2 \rangle^2 + 4\langle z^2 \rangle^2] = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \frac{6}{9} \langle r^2 \rangle^2 = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} 6a_0^4 \quad (6.57)$$

et enfin

$$\varepsilon_2 \approx \frac{1}{2E_1} \langle W^2 \rangle = -6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^6} a_0^5 \quad (6.58)$$

Donc la constante  $C$  mentionnée ci-haut est égale à 6.

**Remarques :**

- ◆ Notre traitement de l'interaction dipolaire suppose que cette interaction est instantanée. En réalité, l'interaction électromagnétique se propage à la vitesse de la lumière. Si les atomes sont trop éloignés l'un de l'autre, de sorte que le temps de propagation d'un signal lumineux de l'un à l'autre est du même ordre que le temps caractéristique de l'état atomique (soit  $2\pi\hbar/(E_1 - E_2)$ ), alors le calcul ci-dessus n'est plus adéquat. On montre que le potentiel de van der Waals décroît alors comme  $1/R^7$  et non comme  $1/R^6$ . Cette distance interatomique est de l'ordre de la longueur d'onde associée au rayonnement atomique, soit environ  $10^{-7}$  m.
- ◆ La forme du potentiel dépend des états de l'atome. Si les deux atomes sont dans l'état fondamental, ce qui est la condition normale, alors le potentiel est attractif et diminue comme  $1/R^6$ . Mais si l'un des atomes est dans l'état fondamental et l'autre dans un état 2p, alors on montre que la correction au premier ordre est non nulle. Comme le niveau 2p est dégénéré, on a affaire au problème traité à la section 6.A.3. On montre que, dans ce cas, le potentiel de van der Waals décroît plus lentement, comme  $1/R^3$ , et qu'il est soit attractif, soit répulsif, selon les états considérés dans le multiplet 2p.
- ◆ Si les deux atomes sont trop proches l'un de l'autre, au point que le recouvrement direct des orbitales des deux atomes est non négligeable, alors le traitement de l'interaction de van der Waals donné dans cette section n'est plus correct. Les atomes sont alors trop proches pour que la forme (6.43) soit correcte : chaque électron subit alors une influence non négligeable de la part des deux noyaux. Le problème est alors celui de la liaison chimique, c'est-à-dire de la formation de la molécule de  $H_2$ .

## C Perturbations dépendant du temps et spectres continus

Nous allons maintenant décrire une autre méthode d'étude des perturbations, qui s'applique cette fois aux systèmes dont le spectre est continu, ou aux perturbations qui dépendent explicitement du temps. Cette méthode est le pendant quantique de la méthode de variation des constantes en mécanique classique, alors que la méthode des perturbations stationnaires étudiée ci-haut est plutôt le pendant quantique de la méthode des perturbations canoniques. Elle repose sur un développement en séries de l'opérateur d'évolution dans le schéma d'interaction.



### 6.C.1 Série de Dyson

Considérons un système décrit par le hamiltonien  $H = H_0 + V(t)$ , où  $V$  peut dépendre du temps. On suppose que le système décrit par  $H_0$  est bien compris, que les états propres de  $H_0$  sont connus. Rappelons que dans le schéma d'interaction (page 4.C.3), aussi connu sous le nom de schéma de Dirac, la dépendance temporelle des états est gouvernée par la perturbation seulement :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle_I = V_I |\psi\rangle_I \quad V_I = e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (6.59)$$

L'équation (6.59) peut s'intégrer formellement comme suit :

$$|\psi(t)\rangle_I = |\psi(0)\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_I(t_1) |\psi(t_1)\rangle_I \quad (6.60)$$

En effet, il suffit de calculer la dérivée par rapport à  $t$  de l'expression ci-dessus pour retrouver l'équation (6.59), en plus de respecter les bonnes conditions initiales. Cette expression constitue une équation intégrale pour l'état  $|\psi(t)\rangle_I$ , équation qui ne peut pas être résolue explicitement en général. Par contre, l'équation peut être résolue formellement par une série infinie en substituant dans le membre de droite une valeur approximative de  $|\psi(t)\rangle_I$  et en itérant la procédure. En particulier, si on substitue pour commencer  $|\psi(t)\rangle_I \rightarrow |\psi(0)\rangle_I$ , on trouve une approximation du premier ordre en  $V_I$  :

$$|\psi(t)\rangle_I \approx |\psi(0)\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_I(t_1) |\psi(0)\rangle_I \quad (6.61)$$

Si ensuite on l'expression ci-dessus comme nouvelle forme approximative de  $|\psi(t)\rangle_I$  et qu'on substitue encore une fois dans l'équation 6.60, on obtient une approximation du deuxième ordre :

$$|\psi(t)\rangle_I \approx |\psi(0)\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_I(t_1) |\psi(0)\rangle_I + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V_I(t_1) V_I(t_2) |\psi(0)\rangle_I \quad (6.62)$$

et ainsi de suite. On voit sans peine qu'on obtient à la longue la série suivante, dite **série de Dyson** :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= |\psi(0)\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_I(t_1) |\psi(0)\rangle_I \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V_I(t_1) V_I(t_2) |\psi(0)\rangle_I + \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 V_I(t_1) V_I(t_2) V_I(t_3) |\psi(0)\rangle_I + \dots \end{aligned} \quad (6.63)$$

L'avantage du point de vue d'interaction est qu'il permet cette solution itérative de la dépendance temporelle, parce que celle-ci est contrôlée seulement par la perturbation  $V_I$ .

### 6.C.2 Approximation du premier ordre

Supposons maintenant qu'une mesure soit effectuée à  $t = 0$  et que le système se trouve alors dans l'état  $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$ , l'un des états propres de  $H_0$  (l'indice  $i$  signifie « initial »). Au temps  $t > 0$  le système

a une certaine probabilité de se trouver dans un autre état propre  $|f\rangle$  de  $H_0$  ( $f \neq i$  et  $f$  signifie « final »). Cette probabilité est le module carré d'une amplitude de transition

$$\langle f|\psi(t)\rangle_I = \langle f|e^{iH_0 t/\hbar}|\psi(t)\rangle_S = e^{iE_f t/\hbar}\langle f|\psi(t)\rangle_S \quad (6.64)$$

Remarquons que la notation  $|f\rangle$  désigne un état propre de  $H_0$  à  $t = 0$ , sans égard à son évolution temporelle. D'autre part, la distinction entre  $|f\rangle_S$  et  $|f\rangle_I$  n'est pas importante en ce qui regarde le calcul de la probabilité de transition, car la différence entre les deux ne tient qu'à une phase. Au premier ordre en  $V$ , l'amplitude de transition est

$$\langle f|\psi(t)\rangle_I = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \langle f|V_I(t_1)|i\rangle \quad (6.65)$$

Cependant, la perturbation  $V$  nous est a priori connue dans le point de vue de Schrödinger :

$$\langle f|V_I(t)|i\rangle = \langle f|e^{iH_0 t/\hbar}V(t)e^{-iH_0 t/\hbar}|i\rangle = e^{i(E_f - E_i)t/\hbar}\langle f|V(t)|i\rangle \quad (6.66)$$

### Perturbation harmonique ou constante

Supposons maintenant que la perturbation est nulle pour  $t < 0$ , qu'elle est introduite de manière abrupte à  $t = 0$  et qu'elle oscille à une fréquence  $\omega$  par la suite :

$$V(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ V \cos \omega t & (t > 0) \end{cases} \quad (6.67)$$

où  $V$  est un opérateur constant. Notons que le cas  $\omega = 0$  décrit une perturbation constante dans le temps. L'élément de matrice à intégrer dans (6.65) est

$$\langle f|V_I(t)|i\rangle = \langle f|V|i\rangle \frac{1}{2} \left( e^{i(\omega + \omega_{fi})t} + e^{i(-\omega + \omega_{fi})t} \right) \quad \omega_{fi} := (E_f - E_i)/\hbar \quad (6.68)$$

On calcule alors que

$$\begin{aligned} \langle f|\psi(t)\rangle_I &= \frac{1}{2\hbar} \langle f|V|i\rangle \left[ \frac{1 - e^{i(\omega + \omega_{fi})t}}{\omega + \omega_{fi}} + \frac{1 - e^{i(-\omega + \omega_{fi})t}}{-\omega + \omega_{fi}} \right] \\ &= -\frac{1}{2\hbar} \langle f|V|i\rangle \left[ e^{i(\omega + \omega_{fi})t/2} \frac{\sin(\omega + \omega_{fi})t/2}{(\omega + \omega_{fi})/2} + e^{i(-\omega + \omega_{fi})t/2} \frac{\sin(-\omega + \omega_{fi})t/2}{(-\omega + \omega_{fi})/2} \right] \end{aligned} \quad (6.69)$$

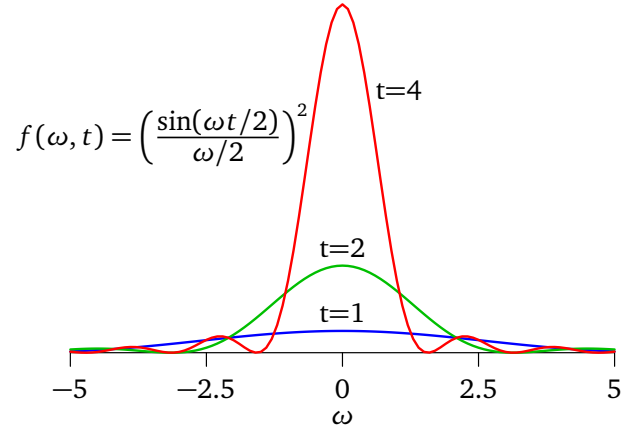
### Cas d'une perturbation constante

Supposons premièrement que  $\omega = 0$ , c'est-à-dire que la perturbation est constante dans le temps. Le résultat ci-dessus se simplifie ainsi :

$$\langle f|\psi(t)\rangle_I = -\frac{1}{\hbar} \langle f|V|i\rangle e^{i\omega_{fi}t/2} \frac{\sin \omega_{fi} t/2}{\omega_{fi}/2} \quad (6.70)$$

La probabilité de transition de l'état  $|i\rangle$  vers l'état  $|f\rangle$ , soit la probabilité que le système se retrouve dans l'état  $|f\rangle$  au temps  $t$ , est alors

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2$$



**FIGURE 6.1**  
Fonction  $f(\omega, t)$  pour trois valeurs de  $t$ .

$$f(\omega, t) = \left( \frac{\sin(\omega t/2)}{\omega/2} \right)^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f|V|i \rangle|^2 \left( \frac{\sin \omega_{fi} t/2}{\omega_{fi}/2} \right)^2 \quad (6.71)$$

Étudions maintenant la fonction

$$f(\omega, t) = \left( \frac{\sin \omega t/2}{\omega/2} \right)^2 \quad (6.72)$$

qui donne la dépendance temporelle de la probabilité de transition. Cette fonction réside principalement dans un pic central de largeur  $\Delta\omega = 4\pi/t$  et de hauteur  $t^2$ . Plus  $t$  augmente, plus cette fonction ressemble à une fonction delta. En fait, on montre que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left( \frac{\sin \omega t/2}{\omega/2} \right)^2 = 2\pi \delta(\omega) \quad (6.73)$$

Ceci résulte en partie de l'intégrale suivante :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left( \frac{\sin z}{z} \right)^2 = \pi \quad (6.74)$$

### Perturbation harmonique près de la résonance

Supposons maintenant que la perturbation est harmonique, et que la fréquence  $\omega$  est proche de la fréquence de Bohr  $\omega_{fi}$ , de sorte qu'on puisse négliger le premier terme de (6.69) devant le deuxième. On trouve alors la probabilité

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{4\hbar^2} |\langle f|V|i \rangle|^2 \left( \frac{\sin(\omega - \omega_{fi})t/2}{(\omega - \omega_{fi})/2} \right)^2 = \frac{1}{4\hbar^2} |\langle f|V|i \rangle|^2 f(\omega - \omega_{fi}, t) \quad (6.75)$$

On déduit de cette forme les propriétés suivantes :

1. La probabilité de transition, en fonction de la fréquence, est importante à l'intérieur d'un intervalle  $\Delta\omega \approx 4\pi/t$  autour de la fréquence de résonance  $\omega_{fi}$ . Cet intervalle diminue avec le temps, en accord avec la relation approximative suivante :

$$\Delta\omega t \approx 4\pi \implies \Delta E t \approx 4\pi\hbar \quad (6.76)$$

où  $\Delta E$  est l'intervalle d'énergie associé à  $\Delta\omega$ . Le sens de ce résultat est le suivant : si on désire mesurer la différence d'énergie entre les deux états  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$ , on doit effectuer une expérience de résonance, c'est-à-dire appliquer une perturbation harmonique de fréquence  $\omega$  afin de détecter si la différence d'énergie entre les deux états est  $\hbar\omega$ . Cette expérience détectera la différence d'énergie si la transition se produit avec une probabilité appréciable, soit si la fréquence appliquée  $\omega$  est suffisamment proche de la vraie différence d'énergie  $\hbar\omega_{fi}$ . La différence  $\Delta E$  entre les deux, soit l'erreur commise sur la mesure, est reliée au temps de mesure  $t$  (le temps d'application de la perturbation) par la relation ci-dessus, qui constitue une relation d'incertitude temps-énergie.

2. Quelles sont les limites de validité de la relation (6.75) ? Si on se place exactement à résonance, soit à  $\omega = \omega_{fi}$ , la fonction  $f(0, t)$  valant  $t^2$ , la probabilité croît avec le temps et bien sûr ne peut excéder l'unité ; le résultat étant perturbatif, il n'est valable que si cette probabilité est petite et donc la contrainte suivante s'applique :

$$\frac{1}{4\hbar^2} |\langle f|V|i\rangle|^2 t^2 \ll 1 \implies t \ll \frac{2\hbar}{|\langle f|V|i\rangle|} \quad (6.77)$$

Bref, le temps d'application de la perturbation ne doit pas non plus être trop long.

3. Négliger le premier terme de (6.69) devant le deuxième n'est justifié que si le temps  $t$  est suffisamment long pour que la différence de fréquence  $\omega_{fi} - \omega$  soit dans le pic de résonance :

$$t \simeq \frac{2\pi}{|\omega_{fi} - \omega|} \quad (6.78)$$

La système ne saura qu'il est soumis à une perturbation de fréquence  $\omega$  qui si celle-ci s'applique plus longtemps qu'une période ; c'est le sens de cette relation.

### 6.C.3 Règle d'or de Fermi

Supposons que le spectre de  $H_0$  est quasi-continu et qu'on puisse donc le décrire à l'aide d'une densité d'états  $\rho(E)$ , telle que  $\rho(E)dE$  soit le nombre d'états compris dans un intervalle d'énergie  $dE$ . Supposons en outre que la perturbation soit constante et non harmonique. La probabilité totale pour que le système effectue une transition d'un état initial  $|i\rangle$  d'énergie  $E_i$  vers un état final  $|f\rangle$  situé dans un intervalle d'énergie de largeur  $\Delta E$  centré autour de  $E_f$  est la somme des probabilités (6.71) sur les états contenus dans cet intervalle :

$$P_{i \rightarrow f}(t, \Delta E) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{E_f - \Delta E/2}^{E_f + \Delta E/2} dE \rho(E) |\langle f|V|i\rangle|^2 \left( \frac{\sin(\hbar\omega - E + E_i)t/2\hbar}{(\hbar\omega - E + E_i)/2\hbar} \right)^2 \quad (6.79)$$

Quand  $\Delta E$  est suffisamment petit, on est en droit de supposer que l'élément de matrice  $\langle f|V|i\rangle$  et la densité  $\rho(E)$  peuvent être évalués à  $E = E_f$  et on écrit alors

$$P_{i \rightarrow f}(t, \Delta E) = \frac{1}{\hbar^2} \rho(E_f) |\langle f|V|i\rangle|^2 \int_{E_f - \Delta E/2}^{E_f + \Delta E/2} dE \left( \frac{\sin(-E + E_i)t/2\hbar}{(-E + E_i)/2\hbar} \right)^2 \quad (6.80)$$

Si  $t$  est suffisamment grand ( $t\Delta E > \hbar$ ) la plus grande partie de l'intégrant (c'est-à-dire le pic central) est incluse dans l'intervalle d'intégration et on peut remplacer les bornes d'intégration par  $\pm\infty$ . Le

résultat est alors indépendant de  $\Delta E$  ; étant donné l'intégrale (6.74) on peut écrire

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} \rho(E_f) |\langle f|V|i \rangle|^2 := \Gamma_{i \rightarrow f} t \quad (6.81)$$

où on a défini le *taux de transition*  $\Gamma_{i \rightarrow f}$ , soit la probabilité de transition par unité de temps :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |\langle f|V|i \rangle|^2 \quad (6.82)$$

Cette relation constitue la *règle d'or de Fermi*.

Notons les conditions de sa validité :

1. Pour que l'approximation faite lors de l'intégration soit correcte, il faut que  $t > \hbar/\Delta E$ . La résolution en énergie de l'appareil de mesure détermine le temps minimum d'applicabilité.
2. L'espacement typique des niveaux  $\delta E$  dans le spectre quasi continu doit être beaucoup plus petit que le pic central, pour que l'intégrale ait un sens :  $t \ll \hbar/\delta E$ .

Si nous avons affaire à une perturbation harmonique près de la résonance, le calcul est pratiquement identique, sauf pour un facteur  $\frac{1}{4}$  et bien sûr la condition de résonance  $E_f - E_i = \hbar\omega$  :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |\langle f|V|i \rangle|^2 \quad (6.83)$$

#### 6.C.4 Processus de désintégration

Considérons un état discret  $|i\rangle$  qui, sous l'effet d'une perturbation constante, transite progressivement vers un continuum d'états caractérisé par une densité d'états  $\rho(E)$ . Par exemple, l'état  $|i\rangle$  peut décrire l'état instable d'un noyau radioactif, alors que le continuum d'états décrit le noyau dans son état stable  $|f\rangle$ , plus une particule émise par le noyau, caractérisée par une impulsion  $\mathbf{p}$ . L'état final peut alors être noté  $|f, \mathbf{p}\rangle$ , car c'est un produit tensoriel d'états. La particule émise par le noyau est créée à cette occasion, elle n'existe pas au préalable. Par exemple, cela peut être un électron (rayon bêta) ou un photon (rayon gamma). La conservation de l'énergie impose la relation suivante :

$$E_i = E_f + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (6.84)$$

où  $E_i$  et  $E_f$  sont les énergies respectives des états initial et final du noyau. Nous allons utiliser la règle d'or de Fermi (6.82) afin de calculer la vie moyenne de l'état initial.

Pour cela, nous devons connaître l'élément de matrice  $\langle f, \mathbf{p}|V|i \rangle$ . C'est manifestement la partie la plus difficile, et nous allons simplement l'escamoter en supposer qu'il nous est connu, et surtout en supposant qu'il ne dépend pas de la direction que prend la particule suite à son émission. Nous devons aussi calculer la densité d'états  $\rho(E)$ . Pour calculer cette dernière, nous allons supposer que le système dans son ensemble évolue dans un espace de volume  $\mathcal{V} = L^3$ , comme s'il s'agissait d'un cube de côté  $L$ , avec des conditions aux limites périodiques. Il ne s'agit que d'un artifice de calcul : on pourra prendre la limite  $L \rightarrow \infty$  à la fin.

Rappelons qu'en dimension 1 le nombre de modes d'oscillations compris dans un intervalle d'impulsion  $dp_x$  est  $L dp_x / 2\pi\hbar$ , où  $L$  est la longueur du système. En dimension 3, on écrit de même

$$\text{nombre d'états} = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} d^3p = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp d\Omega \quad (6.85)$$

où  $d\Omega$  est un élément d'angle solide en coordonnées sphériques. L'énergie de l'état final du noyau étant fixe, la seule source de variation d'énergie dans l'état final provient de la grandeur de  $\mathbf{p}$ . On écrit donc la différentielle d'énergie suivante :  $dE = \hbar^2 p dp / m$ . La densité d'états  $\rho(E)$ , soit le nombre d'états quantiques par unité d'intervalle d'énergie, est alors

$$\rho(E) = \frac{mp\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega \quad (6.86)$$

et on peut donc écrire la règle d'or sous la forme suivante, pour un taux de transition partiel  $d\Gamma$  associé à une différentielle d'angle solide  $d\Omega$  :

$$d\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{mp\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} |\langle f, \mathbf{p} | V | i \rangle|^2 d\Omega \quad (6.87)$$

Le taux de transition (probabilité par unité de temps) vers l'état final du noyau, par unité d'angle solide de l'impulsion de la particule émise est alors

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{mp\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} |\langle f, \mathbf{p} | V | i \rangle|^2 \quad (6.88)$$

Le taux de transition total s'obtient en intégrant sur tous les angles. En supposant que l'élément de matrice ne dépend pas des angles, on obtient

$$\Gamma = \int d\Omega \frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{mp}{\pi\hbar^4} \mathcal{V} |\langle f, \mathbf{p} | V | i \rangle|^2 \quad (6.89)$$

Malgré les apparences, cette expression ne dépend pas du volume  $\mathcal{V}$ . En effet, les états d'impulsion  $\mathbf{p}$  doivent être normalisés; leur fonction d'onde est donc

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \quad (6.90)$$

L'élément de matrice  $\langle f, \mathbf{p} | V | i \rangle$  contient donc un facteur  $L^{-3/2}$  qui, une fois mis au carré, annule le facteur de volume dans l'expression.

Supposons qu'on mesure l'état d'un noyau au temps  $t = 0$  pour le trouver dans l'état  $|i\rangle$ . La probabilité pour que le noyau soit encore dans son état initial après un temps  $t$  est donc  $P(t) = 1 - \Gamma t$ . Cependant, ce résultat n'est valable, rappelons-le, que si  $\Gamma t \ll 1$ , c'est-à-dire pour des temps suffisamment courts, sinon la probabilité de transition devient trop grande et nous outrepassons le domaine de validité de la théorie des perturbations au premier ordre. Pour des temps plus longs, il faut composer les probabilités, en supposant bien sûr qu'aucun processus ne repeuple l'état  $|i\rangle$ . On divise donc le temps  $t$  en  $N$  intervalles  $t/N$ . La probabilité  $P(t)$  que le noyau soit encore dans l'état  $|i\rangle$  après  $N$  périodes de  $t/N$  est le produit des probabilités que cet état survive à chacune des périodes :

$$P(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} (1 - \Gamma t/N)^N = e^{-\Gamma t} \quad (6.91)$$

Pour un ensemble de noyaux, ceci signifie que la population de l'état  $|i\rangle$  diminue exponentiellement, avec une constante de temps  $\tau = 1/\Gamma$  qu'on appelle la *vie moyenne* de l'état.

### 6.C.5 Absorption et émission stimulée de rayonnement par un atome

Considérons une onde électromagnétique incidente sur un atome. Nous allons commencer par supposer que l'onde est parfaitement monochromatique, de fréquence  $\omega$  et polarisée selon l'axe  $z$  :

$$\mathbf{E}(t) = E \cos \omega t \mathbf{z} \quad (6.92)$$

L'intensité correspondante de l'onde, soit la valeur moyenne du vecteur de Poynting, est  $I = \frac{1}{2}|E|^2 \epsilon_0 c$ . Dans l'approximation dipolaire, le hamiltonien d'interaction entre un atome et l'onde est  $V(t) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{d}$ , où  $\mathbf{d}$  est l'opérateur du moment dipolaire de l'atome. Supposons que l'atome, sous l'influence de cette perturbation, passe d'un état initial  $|i\rangle$  à un état final  $|f\rangle$ . Le probabilité de transition au temps  $t$  est donnée par l'éq. (6.75) :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{4\hbar^2} E^2 |\langle f | d_z | i \rangle|^2 f(\omega - \omega_{fi}, t) \quad (6.93)$$

En général, l'onde incidente n'est pas monochromatique, mais est comporte une certaine densité spectrale : un spectre d'intensité  $I(\omega)$ , tel que l'intensité totale est

$$I_{\text{tot.}} = \int d\omega I(\omega) \quad (6.94)$$

Comme les différentes parties de l'onde ne sont pas cohérentes entre elles, l'effet total est obtenu en additionnant les probabilités issues de chaque composante de Fourier. Pour ce faire, on doit simplement remplacer  $|E|^2$  dans l'expression (6.93) par  $2I(\omega)d\omega / \epsilon_0 c$  et intégrer sur les fréquences :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{2\hbar^2 \epsilon_0 c} |\langle f | d_z | i \rangle|^2 \int d\omega I(\omega) f(\omega - \omega_{fi}, t) \quad (6.95)$$

Si la densité spectrale est suffisamment large, alors la fonction  $f(\omega - \omega_{fi}, t)$  se comporte comme une fonction delta en comparaison et l'intégrale (6.74) peut être mise à profit, comme dans la démonstration de la règle d'or :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{\pi t}{\hbar^2 \epsilon_0 c} |\langle f | d_z | i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) \quad (6.96)$$

La probabilité augmente donc linéairement dans le temps, et le taux de probabilité de transition est

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{\pi}{\hbar^2 \epsilon_0 c} |\langle f | d_z | i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) \quad (6.97)$$

Il est proportionnel à l'intensité de l'onde pour la fréquence de transition.

Pour un atome à un électron,  $d_z = e \hat{z}$  et donc

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{\pi e^2}{\hbar^2 \epsilon_0 c} |\langle f | \hat{z} | i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) = \frac{4\pi^2 \alpha}{\hbar} |\langle f | \hat{z} | i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) \quad (6.98)$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine.

Notons que, à ce niveau d'approximation, le taux de probabilité pour l'excitation de l'atome ( $\omega_{fi} > 0$ ) est le même que pour sa désexcitation ( $\omega_{fi} < 0$ ). Notons cependant que notre description de

l'onde électromagnétique se situe dans la limite classique, c'est-à-dire que le nombre moyen de photons dans l'onde est supposé élevé. Le processus de désexcitation d'un atome en présence d'une onde électromagnétique porte le nom d'**émission stimulée**. L'atome préparé dans un état excité peut également retourner dans un état d'énergie plus basse de manière spontanée, sans la présence d'une onde électromagnétique, ce qu'on appelle l'**émission spontanée**. Ce phénomène doit cependant être décrit en considérant le champ électromagnétique comme un système dynamique à part entière et non simplement sous la forme d'une onde extérieure.



## Problèmes

### Problème 6.1 Oscillateur anharmonique

Considérons le système décrit par le hamiltonien suivant :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda x^3 \quad (6.99)$$

et traitons le dernier terme comme une perturbation.

- A** Quel est le changement au premier ordre en  $\lambda$  de l'énergie de l'état fondamental ?
- B** Quel est ce changement au deuxième ordre en  $\lambda$  ?
- C** Quel est le changement à la valeur moyenne de  $x$  dans le fondamental, au premier ordre en  $\lambda$  ?

### Problème 6.2 Force entre un atome et une paroi conductrice

Un atome d'hydrogène neutre est situé à une distance  $z > 0$  d'un mur conducteur formant le plan  $xy$ .

- A** En mettant à profit la méthode des images en électrostatique et l'interaction dipôle-dipôle, écrivez la perturbation représentant l'interaction de l'atome avec le mur conducteur, en fonction de  $z$ .
- B** En supposant que l'atome est dans son état fondamental et dans l'approximation adiabatique, montrez que la force exercée sur l'atome par le mur est attractive et de grandeur  $3E_I a_0^3 / z^4$ ,  $E_I$  étant l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

### Problème 6.3 Oscillateur harmonique couplé à un système à deux niveaux

Considérons le système décrit par le hamiltonien suivant :

$$H = \hbar\omega a^\dagger a + \epsilon \hat{f} + \lambda \hat{f}(a + a^\dagger) \quad (6.100)$$

où  $a$  est l'opérateur d'échelle de l'oscillateur harmonique, alors que  $\hat{f}$  est une observable prenant les valeurs 0 et 1, comme l'opérateur  $(\sigma_z + 1)/2$  dans un système à deux niveaux. On peut considérer les deux premiers termes comme formant un hamiltonien non perturbé  $H_0$ , dont les états propres sont  $|n, f\rangle$ ,  $n$  étant l'indice habituel désignant les états propres de l'oscillateur harmonique, et  $f = 0, 1$  distinguant deux possibilités : un état fondamental du système à deux niveaux dans lequel la perturbation est inopérante ( $f = 0$ ) et un état excité ( $f = 1$ ) dans lequel la perturbation  $\lambda \hat{f}(a + a^\dagger)$  est active. On peut penser, pour fixer les idées, à une molécule diatomique

possédant des niveaux de vibration (l'oscillateur) qui subit une force constante (la perturbation) si une certaine orbitale moléculaire est occupée ( $f = 1$ ), mais pas si elle est inoccupée ( $f = 0$ ).

**A** Montrez que les niveaux d'énergie au deuxième ordre en  $\lambda$  sont

$$E_{n,f} = h\hbar\omega + f \left[ \epsilon - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega} \right] \quad (6.101)$$

**B** Démontrez que ce résultat est en fait exact à tous les ordres en  $\lambda$ . Pour ce faire, montrez qu'on peut écrire le hamiltonien ainsi :

$$H = U^{-1} H' U \quad \text{où} \quad H' = \hbar\omega a^\dagger a + \hat{f} \left[ \epsilon - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega} \right] \quad (6.102)$$

et où  $U$  est un opérateur de translation sur la position  $\hat{x}$  de l'oscillateur, actif seulement quand  $f = 1$ . Définissez correctement cet opérateur.

#### Problème 6.4 Modèle de Jaynes-Cummings

Considérons le modèle étudié en Section 4.E, décrivant l'interaction d'un mode du champ électromagnétique avec un système à deux niveaux :

$$H = \frac{1}{2} \hbar\omega_a \sigma_z + \hbar\omega_r (a^\dagger a + \frac{1}{2}) + \hbar g (a + a^\dagger) \sigma_x \quad (6.103)$$

Retrouvez le résultat (4.103) au deuxième ordre en  $g$  à l'aide de la théorie des perturbations.

#### Problème 6.5 Émission stimulée

Un atome d'hydrogène est mis en présence d'une onde électromagnétique d'intensité spectrale  $I(\omega)$ , polarisée dans la direction  $z$ . On suppose que le paquet d'ondes est centré autour de la fréquence de Bohr séparant les deux premiers niveaux de l'atome ( $n = 1$  et  $n = 2$ ). Ceci entraîne que la longueur d'onde associée est beaucoup plus grande que la taille de l'atome et donc que l'approximation dipolaire est justifiée : on peut donc écrire le hamiltonien d'interaction entre l'atome et l'onde comme suit :

$$V(t) = -e E \cos(\omega t) z \quad (6.104)$$

où  $z$  est la coordonnée relative de l'électron et du noyau.

Quelle est la probabilité par unité de temps que l'atome transite entre l'état excité  $|2, 1, 0\rangle$  et l'état fondamental  $|1, 0, 0\rangle$  ?

**Problème 6.6 Impulsion sur un oscillateur**

Un oscillateur harmonique est soumis à une force constante  $f$  à partir du temps  $t = 0$ . L'oscillateur est à ce moment-là dans son état fondamental.

**A** Expliquez pourquoi la perturbation décrivant cette force est  $V(t) = -f \hat{x}$ , où  $\hat{x}$  est l'opérateur position.

**B** En appliquant la théorie des perturbations dépendant du temps, trouvez la probabilité que le système soit dans le premier état excité  $|1\rangle$  au temps  $t$ .

**C** Ce problème admet aussi une solution exacte, sans utiliser la théorie des perturbations, en utilisant l'opérateur de translation et les états cohérents. Montrez que

$$H = e^{-i\hat{p}b/\hbar} H_0 e^{i\hat{p}b/\hbar} - \frac{f^2}{2m\omega^2} \quad b := \frac{f}{m\omega^2} \quad (6.105)$$

et par conséquent que l'opérateur d'évolution dans le schéma de Schrödinger est

$$U(t) = e^{-i\hat{p}b/\hbar} e^{-iH_0 t/\hbar} e^{i\hat{p}b/\hbar} e^{if^2 t/2m\omega^2 \hbar} \quad (6.106)$$

**D** En mettant à profit le fait que  $e^{i\hat{p}b/\hbar}|0\rangle$  est un état cohérent, ainsi que les propriétés des états cohérents et les relations de commutation entre  $a$  et  $e^{aa^\dagger}$ , calculez la valeur exacte de la probabilité de transiter de l'état  $|0\rangle$  vers l'état  $|1\rangle$  au temps  $t$ . Comparez avec le résultat obtenu en **B** et commentez sur la différence entre les deux.



## CHAPITRE 7

# PARTICULES IDENTIQUES

### A Particules indiscernables en mécanique quantique

Le fait que des particules de même espèce soient indiscernables est une caractéristique fondamentale de la mécanique quantique. Ce principe se manifeste également en mécanique statistique classique, dans le cadre du paradoxe de Gibbs et de la définition correcte de l'entropie. Dans un contexte purement quantique, on peut relier ce principe à l'impossibilité de suivre des particules à la trace, en raison du principe d'incertitude : comme la notion de trajectoire n'a plus de sens, on ne peut plus distinguer deux particules de même type qui émergent d'une collision (Fig. 7.1).

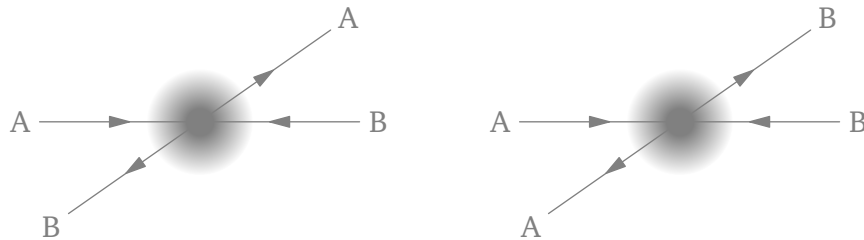


FIGURE 7.1

Les deux situations physiques suivantes (les angles de diffusion diffèrent de  $180^\circ$ ) sont indiscernables si les particules A et B sont identiques.

Plus généralement, si chacune des particules est décrite séparément par un espace de Hilbert  $\mathcal{E}_1$  muni d'un ECOG dont les nombres quantiques seront collectivement désignés par  $n$ , alors un état à deux particules serait de la forme  $|n_1\rangle|n_2\rangle$  dans l'espace produit  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_1$ . Si on mesure les observables formant l'ECOC sur les deux particules, et si on obtient le résultat  $(n_1, n_2)$ , cela signifie qu'une des particules est dans l'état  $|n_1\rangle$  et l'autre dans l'état  $|n_2\rangle$ . Cependant, nous ne savons pas a priori à laquelle des deux particules associer l'étiquette  $n_1$ , ou l'étiquette  $n_2$ , car nous ne pouvons suivre les particules à la trace. Donc deux états linéairement indépendants sont possibles dans l'espace produit : soit  $|n_1\rangle|n_2\rangle$ , ou alors  $|n_2\rangle|n_1\rangle$ . Autrement dit, une mesure d'observables formant un ECOG ne permet pas de déterminer l'état de manière précise. Ce paradoxe porte le nom de **dégénérescence d'échange**.

La solution à ce paradoxe est de décréter carrément que certains états du produit tensoriel  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_1$  ne sont pas admissibles, autrement dit qu'il n'appartiennent pas à l'espace des états du système

formé de deux particules. Il s'agit d'un postulat supplémentaire de la mécanique quantique. Comment cette exigence se manifeste-t-elle mathématiquement? Construisons d'abord les opérateurs qui effectuent ces permutations.

### 7.A.1 Rappels sur les permutations

Une permutation de  $N$  éléments, qu'on peut noter  $p$ , est une opération qui change l'ordre de ces éléments, sans les affecter autrement. Ainsi,  $p(i)$  est la position de l'élément  $i$  après la permutation. On peut noter une permutation à l'aide de la notation « à deux lignes » de Cauchy, par exemple

$$p = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 4 & 3 & 2 & 5 & 6 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

qui signifie que l'image  $p(1)$  de l'indice 1 par la permutation est 4,  $p(2) = 3$ , etc. Autrement dit, on note la permutation ainsi

$$p = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ p(1) & p(2) & p(3) & p(4) & p(5) & p(6) \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

Comme la première ligne est toujours la même, on condense cette notation en ne spécifiant que les indices de la deuxième ligne, soit

$$p = (4, 3, 2, 5, 6, 1) \quad (7.3)$$

Il faut lire cette notation comme suit : après permutation, l'objet 1 est en position 4, l'objet 2 en position 3, l'objet 3 en position 2, etc.

On pourrait également utiliser une notation inversée, où on place les objets dans leur position après la permutation; par exemple, la permutation ci-dessus serait notée  $p = \{6, 3, 2, 1, 4, 5\}$ . Autrement dit, l'objet 6 est placé en position 1, l'objet 3 en position 2, l'objet 2 en position 3, etc.

Si deux permutations  $p$  et  $p'$  sont appliquées successivement ( $p'$  après  $p$ ), le résultat est une permutation notée  $p'p$ , le produit des deux permutations. Cela signifie que  $(p'p)(i) = p'(p(i))$ . Par exemple, si

$$p = (3, 2, 4, 1) \quad \text{et} \quad p' = (2, 1, 4, 3) \quad , \text{ alors} \quad p'p = (4, 1, 3, 2) \quad (7.4)$$

Dans la notation inversée, on écrirait plutôt

$$p = \{4, 2, 1, 3\} \quad \text{et} \quad p' = \{2, 1, 4, 3\} \quad , \text{ alors} \quad p'p = \{2, 4, 3, 1\} \quad (7.5)$$

Notons que la multiplication des permutations n'est pas commutative en général :  $p'p \neq pp'$ .

L'ensemble des permutations de  $N$  objets comporte  $N!$  éléments, et forme un **groupe** noté  $S_N$  (le **groupe symétrique**). Rappelons qu'un groupe est un ensemble muni d'une loi de composition (ou multiplication) qui respecte les conditions suivantes :

1. La loi de multiplication est bien définie sur le groupe : le produit de deux éléments est encore dans le groupe.
2. Il existe un élément neutre  $e$ , tel que  $pe = ep$ . Dans le cas de  $S_N$ , il s'agit de la permutation identité, qui ne change pas l'ordre des éléments.
3. Chaque élément  $p$  possède un inverse  $p^{-1}$ , tel que  $pp^{-1} = p^{-1}p = e$ .

4. Le produit est associatif :  $p_1(p_2 p_3) = (p_1 p_2)p_3$ .

Par exemple, l'inverse de la permutation  $p'p = (4, 1, 3, 2)$  est  $(p'p)^{-1} = (2, 4, 3, 1)$ . On a naturellement la propriété  $(p_1 p_2)^{-1} = p_2^{-1} p_1^{-1}$ , comme pour les matrices ou les opérateurs. La notation inversée correspond en fait à la notation directe de l'inverse de la permutation :

$$(4, 1, 3, 2)^{-1} = \{4, 1, 3, 2\} \quad (7.6)$$

Une permutation qui ne fait qu'échanger deux objets est appelée **transposition**. On note  $P_{ab}$  la transposition qui échange les éléments  $n^o a$  et  $n^o b$ . On montre que toute permutation peut être décomposée en une série de transpositions successives (voir plus bas).

Une permutation est dite **cyclique** ou **circulaire** si elle effectue une rotation des éléments. Le 1-cycle est défini comme la permutation  $(2, 3, 4, \dots, N, 1)$  et toute permutation cyclique est une puissance de ce 1-cycle.

### Notation par cycles

Une façon différente de noter une perturbation est de coder les cycles qui la composent. En effet, toute permutation peut être vue comme une succession de cycles disjoints. Il suffit pour cela de suivre l'image itérée de chaque objet jusqu'à épuisement des objets. Par exemple, la permutation  $p = (3, 6, 1, 4, 2, 5)$ , place l'élément 1 en position 3, et l'élément 3 en position 1, ce qui forme un cycle de longueur 2 (une transposition) qu'on notera  $[1, 3]$ . De plus, la permutation place l'élément 2 en position 5, l'élément 5 en position 6 et l'élément 6 en position 2, ce qui forme un cycle qu'on note  $[2, 5, 6]$ ; enfin, l'élément 4 est inchangé, ce qui constitue un cycle à un élément noté  $[4]$ . On écrit donc

$$p = (3, 6, 1, 4, 2, 5) = [1, 3][2, 5, 6][4] \quad (7.7)$$

Remarquons que l'ordre des éléments dans un cycle peut être changé de manière cyclique sans modifier le sens de l'expression, et que l'ordre dans lequel les cycles sont effectués n'a pas d'importance :

$$[1, 3][2, 5, 6][4] = [3, 1][5, 6, 2][4] = [4][5, 6, 2][1, 3] \quad (7.8)$$

Il est facile d'écrire l'inverse d'une permutation dans cette notation : il suffit d'écrire chaque cycle dans l'ordre inverse :

$$p = [1, 3][2, 5, 6][4] \implies p^{-1} = [3, 1][6, 5, 2][4] = [1, 3][2, 6, 5][4] \quad (7.9)$$

### Signature d'une permutation

Chaque permutation peut être représentée comme un produit de transpositions. Il est simple de le constater pour un cycle : le premier objet du cycle est alors transposé successivement avec tous les autres éléments du cycle. Un cycle de longueur  $M$  comporte donc  $M - 1$  transpositions. C'est donc aussi vrai pour une permutation quelconque, qui est un produit de cycles disjoints. La **signature** ou **signe** d'une permutation, noté  $\varepsilon(p)$  ou  $\varepsilon_p$ , est la parité du nombre de transpositions nécessaires pour la représenter. Les permutations équivalentes à un nombre pair de transpositions sont dites **paires** et on un signe positif ( $\varepsilon_p = 1$ ); celles qui sont équivalentes à un nombre impair de transpositions sont dites **impaires** et ont un signe négatif ( $\varepsilon_p = -1$ ). Le concept de signature n'a de sens que si le nombre de transpositions représentant une permutation donnée, s'il n'est pas unique, a toujours la même parité, ce qui peut se montrer. La représentation par cycles est particulièrement

adaptée au calcul du signe : le signe d'un cycle de longueur  $M$  est  $(-1)^{M-1}$ , et le signe de la permutation est simplement le produit des signes des différents cycles qui la composent. En général, le signe du produit de deux permutations est le produit des signes :  $\varepsilon_{pp'} = \varepsilon_p \varepsilon_{p'}$ .

## 7.A.2 Opérateur de permutation

Considérons un système de  $N$  particules identiques, étiquetées de 1 à  $N$ . Supposons qu'une particule seule soit décrite par l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}_1$ . L'espace de Hilbert des  $N$  particules est a priori  $N$  fois le produit tensoriel de  $\mathcal{E}_1$  par lui-même :

$$\mathcal{E}_N = \underbrace{\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{E}_1}_{N \text{ fois}} \quad (7.10)$$

Si les états d'une base de  $\mathcal{E}_1$  sont étiquetés par un indice  $n$ , alors une base de  $\mathcal{E}_N$  est a priori composée des états produits  $|n_1\rangle|n_2\rangle \dots |n_N\rangle$ . Étant donnée une permutation  $p$  de  $N$  objets, l'opérateur de permutation  $P_p$  agit sur l'espace de Hilbert en permutant les particules selon la permutation  $p$  :

$$P_p |n_1\rangle|n_2\rangle \dots |n_N\rangle = |n_{p(1)}\rangle|n_{p(2)}\rangle \dots |n_{p(N)}\rangle \quad (7.11)$$

$P_p$  est défini dans une base quelconque comme ci-dessus et peut s'appliquer, linéairement, sur un état quelconque  $|\Psi\rangle$  de  $\mathcal{E}$ .<sup>1</sup>

Le produit de deux opérateurs de permutation correspond simplement à l'opérateur de permutation associé au produit des permutations :

$$P_p P_{p'} = P_{pp'} \quad (7.12)$$

On dit pour cela que l'ensemble des opérateurs de permutations forme une **représentation** du groupe symétrique  $S_N$ .

Si les  $N$  particules sont identiques, l'état  $P_p |\Psi\rangle$  doit être impossible à discerner de l'état  $|\Psi\rangle$ . Cela entraîne que les deux vecteurs doivent différer au plus par une phase :  $P_p |\Psi\rangle = \eta_p |\Psi\rangle$ . De plus, cette phase doit aussi former une représentation du groupe symétrique, par application successive de deux permutations :

$$\eta_p \eta_{p'} = \eta_{pp'} \quad (7.13)$$

On montre, dans la théorie des groupes, que le groupe symétrique ne possède que deux représentations possibles par de telles phases :

1. La représentation triviale, où  $\eta_p = 1$  pour toutes les permutations  $p$ .
2. La représentation antisymétrique, où  $\eta_p = \varepsilon_p$ , la signature de la permutation.

---

1. Nous allons désigner les états à plusieurs particules par des lettres majuscules, pour les distinguer des états à une particule.



### 7.A.3 Fermions et bosons

Les deux représentations possibles pour la phase  $\eta_p$  correspondent aux deux catégories possibles de particules identiques :

1. Les **bosons**, dont les états sont complètement symétriques lors d'une permutation des particules, c'est-à-dire  $P_p|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$ . Les bosons obéissent à la statistique de Bose-Einstein.
2. Les **fermions**, dont les états sont complètement antisymétriques lors d'une permutation des particules, c'est-à-dire  $P_p|\Psi\rangle = \varepsilon_p|\Psi\rangle$ . Les fermions obéissent à la statistique de Fermi-Dirac.

Il a été démontré par Fierz en 1939 et Pauli en 1940 que les particules élémentaires de spin entier ( $j = 0, 1, 2$ , etc) sont nécessairement des bosons, alors que les particules élémentaires de spin demi-entier ( $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ , etc) sont nécessairement des fermions. Ce résultat est connu sous le nom de **théorème spin-statistiques**. En particulier, les particules dites « matérielles », soit les quarks et les leptons (électron, muon, tauon et neutrinos) sont des fermions, alors que les particules associées aux interactions (photon,  $W$ ,  $Z$ , gluons, Higgs) sont des bosons.

L'espace de Hilbert décrivant  $N$  particules identiques n'est donc pas vraiment le produit  $\mathcal{E}_N$  défini plus haut, mais un sous-ensemble de cet espace qui ne contient que les états symétriques (bosons) ou antisymétriques (fermions).

#### Bosons : symétriseur

On définit le **symétriseur**  $\mathcal{S}$  comme l'opérateur qui rend symétrique un état quelconque de  $\mathcal{E}_N$ , simplement en faisant la somme de toutes les permutations possibles :

$$\mathcal{S} = \sum_{p \in \mathcal{S}_N} P_p \quad (7.14)$$

L'état  $\mathcal{S}|\Psi\rangle$  est nécessairement symétrique lors d'une permutation quelconque des particules. Par exemple,

$$\mathcal{S}|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle = |n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle + |n_2\rangle|n_3\rangle|n_1\rangle + |n_3\rangle|n_1\rangle|n_2\rangle + |n_2\rangle|n_1\rangle|n_3\rangle + |n_1\rangle|n_3\rangle|n_2\rangle + |n_3\rangle|n_2\rangle|n_1\rangle \quad (7.15)$$

Pour désigner les états symétrisés issus de produits tensoriels simples, nous allons employer la notation suivante, où les différentes étiquettes apparaissent dans le même ket, séparées par des virgules :

$$|n_1, n_2, n_3\rangle = C \mathcal{S}|n_1\rangle|n_2\rangle|n_3\rangle \quad (7.16)$$

où  $C$  est la constante nécessaire afin de normaliser l'état.

Plus généralement, on constate que  $P_p \mathcal{S}|\Psi\rangle = \mathcal{S}|\Psi\rangle$  :

$$P_p \mathcal{S}|\Psi\rangle = P_p \sum_{q \in \mathcal{S}_N} P_q |\Psi\rangle = \sum_{q \in \mathcal{S}_N} P_p P_q |\Psi\rangle = \sum_{q \in \mathcal{S}_N} P_{pq} |\Psi\rangle = \sum_{q' \in \mathcal{S}_N} P_{q'} |\Psi\rangle = \mathcal{S}|\Psi\rangle \quad (7.17)$$

Suite à l'avant-dernière égalité, nous avons défini un nouvel indice de sommation  $q' = pq$  qui va parcourir tous les éléments de  $\mathcal{S}_N$  si  $q$  parcourt tous les éléments de  $\mathcal{S}_N$ , mais dans un ordre différent. Notons cependant que si l'état  $|\Psi\rangle$  est normalisé, l'état  $\mathcal{S}|\Psi\rangle$  ne le sera pas. L'espace de Hilbert décrivant  $N$  bosons est alors  $\mathcal{S} \mathcal{E}_N$ , c'est-à-dire l'image de  $\mathcal{E}_N$  par  $\mathcal{S}$ .

**Fermions : antisymétriseur**

De même, on définit pour les fermions l'**antisymétriseur** :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \varepsilon_p P_p \tag{7.18}$$

qui, appliqué sur un état  $|\Psi\rangle$ , produit un état antisymétrique, ou un état nul si l'état  $|\Psi\rangle$  ne peut pas représenter des fermions. Par exemple,

$$|n_1, n_2, n_3\rangle = \mathcal{A} |n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left( |n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle + |n_2\rangle |n_3\rangle |n_1\rangle + |n_3\rangle |n_1\rangle |n_2\rangle - |n_2\rangle |n_1\rangle |n_3\rangle - |n_1\rangle |n_3\rangle |n_2\rangle - |n_3\rangle |n_2\rangle |n_1\rangle \right) \tag{7.19}$$

Plus généralement, on montre facilement que  $P_p \mathcal{A} |\Psi\rangle = \varepsilon_p \mathcal{A} |\Psi\rangle$  :

$$\begin{aligned} P_p \mathcal{A} |\Psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} P_p \sum_{q \in S_N} \varepsilon_q P_q |\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q \in S_N} \varepsilon_q P_p P_q |\Psi\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q \in S_N} \varepsilon_p \varepsilon_{pq} P_{pq} |\Psi\rangle = \varepsilon_p \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q' \in S_N} \varepsilon_{p'} P_{q'} |\Psi\rangle = \varepsilon_p \mathcal{A} |\Psi\rangle \end{aligned} \tag{7.20}$$

Nous avons utilisé le fait que  $\varepsilon_{pq} = \varepsilon_p \varepsilon_q$  et que  $\varepsilon_p^2 = 1$ . Si  $\mathcal{A} |\Psi\rangle$  est non nul, c'est que les  $N$  termes qui le composent sont différents et donc orthogonaux. Le facteur  $1/\sqrt{N!}$  s'assure donc que l'état  $\mathcal{A} |\Psi\rangle$  est normalisé.

**Postulat de symétrisation**

L'espace de Hilbert décrivant un ensemble de  $N$  particules identiques n'est pas simplement le produit tensoriel

$$\mathcal{E}_N = \underbrace{\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_1}_{N \text{ fois}}$$

mais plutôt un sous-espace de celui-ci formé des états qui sont :

- complètement symétriques lors d'une permutation des particules (bosons)
- complètement antisymétriques lors d'une permutation des particules (fermions)

**Particules identiques en mécanique classique**

L'indiscernabilité des particules se manifeste aussi en mécanique classique, comme on l'a mentionné, via le paradoxe de Gibbs en mécanique statistique. Une façon de présenter la chose, et de mieux comprendre l'origine du postulat de symétrisation en mécanique quantique, est d'appliquer l'indiscernabilité en mécanique classique également. Ainsi, si on désigne par  $\mathcal{C}_1$  l'espace des configurations d'une seule particule, alors l'espace de configurations de  $N$  particules serait a priori le produit cartésien  $\mathcal{C}_1 \times \mathcal{C}_1 \times \dots \times \mathcal{C}_1$  ( $N$  fois). Par contre, dans le cas de particules identiques, on

peut décréter que ce n'est pas exactement le cas, mais qu'il faut plutôt définir l'espace à plusieurs particules comme le quotient du produit cartésien par le groupe des permutations :

$$\mathcal{C}_N = \frac{\mathcal{C}_1 \times \mathcal{C}_1 \times \dots \times \mathcal{C}_1}{S_n} \quad (7.21)$$

On peut aussi choisir d'exclure les configurations pour lesquelles plus d'une particule ont la même coordonnée. De cette manière, le paradoxe de Gibbs est résolu en mécanique statistique, et le postulat de symétrisation apparaît de manière naturelle en mécanique quantique ; en fait, ce n'est plus un postulat, mais une conséquence immédiate de la quantification canonique : la fonction d'onde à plusieurs particules ne dépend que de la liste des coordonnées  $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ , modulo des permutations. Par contre, des phases (+ ou -) peuvent apparaître lors de ces permutations, ce qui constitue une nouveauté propre à la description quantique.<sup>2</sup>

## B Fonctions d'ondes à plusieurs fermions

### 7.B.1 Déterminants de Slater

La fonction d'onde d'un état à plusieurs particules dépend des  $N$  coordonnées  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  (nous ignorons le spin pour le moment). Elle est définie par

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi \rangle \quad (7.22)$$

où l'état  $|\Psi\rangle$  a les bonnes propriétés de symétrie pour un boson ou un fermion. La même exigence peut être formulée pour l'état propre des positions  $|\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\rangle$ , quoique dans la formule ci-dessus ce ne soit pas nécessaire, car il suffit que l'un des deux états soit (anti-)symétrique pour que la fonction d'onde ait les mêmes propriétés de symétrie.

Concentrons-nous sur le cas des fermions, et considérons un état de base

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \varepsilon_p |n_{p(1)}\rangle |n_{p(2)}\rangle \dots |n_{p(N)}\rangle \quad (7.23)$$

et l'état propre des positions

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \varepsilon_p |\mathbf{r}_{p(1)}\rangle |\mathbf{r}_{p(2)}\rangle \dots |\mathbf{r}_{p(N)}\rangle \quad (7.24)$$

La fonction d'onde à plusieurs fermions est alors

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | n_1, n_2, \dots, n_N \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{p, q \in S_N} \varepsilon_p \varepsilon_q [\langle \mathbf{r}_{q(1)} | \langle \mathbf{r}_{q(2)} | \dots \langle \mathbf{r}_{q(N)} | ] [ |n_{p(1)}\rangle |n_{p(1)}\rangle \dots |n_{p(N)}\rangle ] \end{aligned}$$

2. Le traitement classique des particules identiques via l'espace de configuration mène naturellement aux phases statistiques de la mécanique quantique quand celle-ci est formulée à l'aide des intégrales de chemin de Feynman.

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{N!} \sum_{p,q \in S_N} \varepsilon_{pq} \langle \mathbf{r}_{q(1)} | n_{p(1)} \rangle \langle \mathbf{r}_{q(2)} | n_{p(2)} \rangle \cdots \langle \mathbf{r}_{q(N)} | n_{p(N)} \rangle \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{p,q \in S_N} \varepsilon_p \langle \mathbf{r}_1 | n_{p(1)} \rangle \langle \mathbf{r}_2 | n_{p(2)} \rangle \cdots \langle \mathbf{r}_N | n_{p(N)} \rangle \\
 &= \sum_{p \in S_N} \varepsilon_p \psi_{n_{p(1)}}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_{p(2)}}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{n_{p(N)}}(\mathbf{r}_N)
 \end{aligned} \tag{7.25}$$

Entre la 3<sup>e</sup> et la 4<sup>e</sup> lignes, nous avons effectué le changement de variable de sommation  $p \rightarrow qp$ , et donc  $\varepsilon_{qp} \rightarrow \varepsilon_p$ . Nous avons ensuite réarrangé les facteurs afin de les placer dans l'ordre des indices croissants des  $n_i$ . Cette manoeuvre laisse une somme libre sur les permutations qui produit un facteur  $N!$ . Enfin, à la dernière ligne, nous avons exprimé le résultat en fonction des fonctions d'ondes à une particule  $\psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n \rangle$ .

Rappelons maintenant la définition du déterminant d'une matrice  $A$  ( $N \times N$ ) :

$$\det A = \sum_{p \in S_N} A_{1,p(1)} A_{2,p(2)} \cdots A_{N,p(N)} = \sum_{p \in S_N} A_{p(1),1} A_{p(2),2} \cdots A_{p(N),N} \tag{7.26}$$

soit la somme de tous les produits de  $N$  composantes de la matrice, chaque rangée ou colonne figurant exactement une fois dans chaque produit, avec un signe approprié faisant que la transposition de deux rangées ou de deux colonnes change le signe du déterminant. D'après cette définition, l'expression (7.25) n'est rien d'autre qu'un déterminant formé par les fonctions d'onde  $\psi_{n_i}(\mathbf{r}_j)$ , qu'on appelle **déterminant de Slater**.<sup>3</sup>

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{n_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{n_2}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\mathbf{r}_1) & \psi_{n_N}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_{n_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \tag{7.27}$$

Les déterminants de Slater forment une base des fonctions d'ondes à plusieurs fermions.

## 7.B.2 Fermions sans interactions

Considérons un système comportant  $N$  fermions identiques qui interagissent avec le même potentiel externe – par exemple plusieurs électrons dans un même puits de potentiel – mais qui n'interagissent pas entre eux. Chaque fermion serait gouverné, s'il était seul, par le hamiltonien suivant :

$$H^{(1)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \tag{7.28}$$

Le hamiltonien de l'ensemble des fermions n'est que la somme des hamiltoniens individuels, si les particules n'interagissent pas entre elles :

$$H = \sum_{i=1}^N H^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) \tag{7.29}$$

3. J.C. Slater, *The theory of complex spectra*, Physical Review, 34, 1293-1323, 1929.

Les opérateurs indexés par  $i$  n'agissent que sur la  $i^e$  copie de l'espace  $\mathcal{E}_1$  au sein du produit tensoriel  $\mathcal{E}_N$ .

Si  $|n\rangle$  est un état propre de  $H^{(1)}$  avec valeur propre  $\epsilon_n$ , alors le produit tensoriel

$$|n_1\rangle|n_2\rangle\dots|n_N\rangle \quad (7.30)$$

est un état propre de la  $i^e$  copie de  $H^{(1)}$  avec valeur propre  $\epsilon_{n_i}$  et par conséquent un état propre de  $H$  avec valeur propre

$$E = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots + \epsilon_{n_N} = \sum_{i=1}^N \epsilon_{n_i} \quad (7.31)$$

Une permutation des particules dans l'état (7.30) ne changerait pas ce résultat, de sorte que la combinaison

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in \mathcal{S}_N} |n_{p(1)}\rangle |n_{p(2)}\rangle \dots |n_{p(N)}\rangle \quad (7.32)$$

est encore un état propre de  $H$  avec la même valeur propre, en plus d'être un état pouvant représenter des fermions identiques.

Conclusion : les états propres d'un hamiltonien décrivant  $N$  fermions qui n'interagissent pas entre eux sont obtenus des états propres du hamiltonien à une particule  $H^{(1)}$  par combinaisons antisymétriques, et les fonctions d'ondes correspondantes sont les déterminants de Slater (7.27).

### 7.B.3 Spin

Si nous avons affaire à des fermions avec spin, les choses sont légèrement plus compliquées : la base des positions ne suffit pas ; il faut lui adjoindre une base décrivant la projection de spin, donc une base du type  $\{\mathbf{r}, \sigma\}$ , où  $\sigma$  est un indice qui prend deux valeurs :  $\uparrow$  et  $\downarrow$  (ou  $+$  et  $-$  si on préfère). La fonction d'onde à une particule acquiert un indice de spin et forme un spineur, tel que discuté à la page 86 :  $\psi_{n\sigma}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}\sigma | \psi \rangle$ , qu'il est plus utile d'écrire comme  $\psi_n(\mathbf{r}\sigma)$  pour insister sur le fait que l'indice de spin joue un rôle semblable à celui de la position.

La fonction d'onde à plusieurs particules devient un objet qui dépend des  $N$  positions  $\mathbf{r}_i$  et qui comporte  $N$  indices de spin :  $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$  :

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \sum_{p \in \mathcal{S}_N} \epsilon_p \psi_{n_{p(1)}}(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_{n_{p(2)}}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \dots \psi_{n_{p(N)}}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \quad (7.33)$$

Le déterminant de Slater prend alors la forme

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_{n_1}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_{n_2}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{n_N}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_{n_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (7.34)$$

**Exemple 7.1 partie spatiale symétrique**

Comme premier exemple, considérons deux électrons, occupant deux états  $|\varphi, \uparrow\rangle$  et  $|\varphi, \downarrow\rangle$ . La combinaison antisymétrique de ces deux états est

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi, \uparrow\rangle|\varphi, \downarrow\rangle - |\varphi, \downarrow\rangle|\varphi, \uparrow\rangle) \quad (7.35)$$

On pourrait écrire cet état différemment, en disposant les produits tensoriels de manière à ce que tous les facteurs de spin soient complètement à droite et tous les facteurs orbitaux à gauche; ce n'est qu'une convention d'écriture différente :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi\rangle|\varphi\rangle)(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle) \quad (7.36)$$

Dans ce cas, l'état se factorise entièrement en une partie spatiale (ou orbitale) et une partie spin. C'est la partie spin qui est antisymétrique, la partie orbitale étant symétrique. La fonction d'onde associée s'obtient en multipliant par le bra décrivant un état propre de la position et du spin :

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle\mathbf{r}_1, \sigma_1|\langle\mathbf{r}_2, \sigma_2| - \langle\mathbf{r}_2, \sigma_2|\langle\mathbf{r}_1, \sigma_1|) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi\rangle|\varphi\rangle)(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle) \quad (7.37)$$

$$= \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)(\delta_{\sigma_1, \uparrow}\delta_{\sigma_2, \downarrow} - \delta_{\sigma_2, \uparrow}\delta_{\sigma_1, \downarrow}) \quad (7.38)$$

Par un certain abus de notation, on peut également représenter cet état par l'expression suivante :

$$\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle) \quad (7.39)$$

où la partie spin est encore écrite en fonction de kets, alors que la partie spatiale est représentée par des fonctions d'onde.

**Exemple 7.2 partie spatiale antisymétrique**

Considérons maintenant deux électrons, dans des états  $|\varphi, \uparrow\rangle$  et  $|\chi, \uparrow\rangle$ . L'état antisymétrisé est le suivant :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi, \uparrow\rangle|\chi, \uparrow\rangle - |\chi, \uparrow\rangle|\varphi, \uparrow\rangle) \quad (7.40)$$

ou encore, en plaçant les spins en dernière position,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi\rangle|\chi\rangle - |\chi\rangle|\varphi\rangle)(|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle) \quad (7.41)$$

Cette fois, c'est la partie orbitale qui est antisymétrique, et la partie spin est symétrique. La fonction d'onde correspondante est

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{2}(\langle\mathbf{r}_1, \sigma_1|\langle\mathbf{r}_2, \sigma_2| - \langle\mathbf{r}_2, \sigma_2|\langle\mathbf{r}_1, \sigma_1|)(|\varphi\rangle|\chi\rangle - |\chi\rangle|\varphi\rangle)(|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle) \quad (7.42)$$

$$= \delta_{\sigma_1, \uparrow}\delta_{\sigma_2, \uparrow}(\varphi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2) - \chi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) \quad (7.43)$$

qu'on peut écrire plus cavalièrement comme

$$(\varphi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2) - \chi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2))|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle \quad (7.44)$$

Si les états de base  $|n, \sigma\rangle$  se factorisent en parties orbitale et spin, c'est-à-dire si  $|n, \sigma\rangle = |n\rangle|\sigma\rangle$ , alors

la notation mixte utilisée ci-dessus donne au déterminant de Slater général la forme suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)|\sigma_1\rangle & \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)|\sigma_2\rangle & \cdots & \psi_{n_1}(\mathbf{r}_N)|\sigma_N\rangle \\ \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)|\sigma_1\rangle & \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)|\sigma_2\rangle & \cdots & \psi_{n_2}(\mathbf{r}_N)|\sigma_N\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\mathbf{r}_1)|\sigma_1\rangle & \psi_{n_N}(\mathbf{r}_2)|\sigma_2\rangle & \cdots & \psi_{n_N}(\mathbf{r}_N)|\sigma_N\rangle \end{vmatrix} \quad (7.45)$$

où les produits de kets tirés du déterminant sont des produits tensoriels dont il faut respecter l'ordre.

### 7.B.4 Principe d'exclusion de Pauli

Le principe d'exclusion de Pauli est une conséquence directe de l'antisymétrie des états à plusieurs fermions. Le principe stipule que, dans un état de type (7.23), il ne peut y avoir qu'au plus un exemple de chaque état à une particule  $|n\rangle$ . Autrement dit, il ne peut y avoir deux indices  $n_i$  identiques. Le principe est souvent formulé de la manière suivante : *chaque orbitale ne peut contenir au plus que deux électrons, de spins opposés*. Par « orbitale », on entend ici un état de  $\mathcal{E}_{\text{orb.}}$ , caractérisé par une fonction d'onde  $\psi_n(\mathbf{r})$ . Cet état correspond à deux états de  $\mathcal{E}_{\text{orb.}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}$ , soit  $|n, \uparrow\rangle$  et  $|n, \downarrow\rangle$ ; ces deux états correspondent, dans la notation ci-dessus, à deux indices  $n_i$  différents. Les deux formulations du principe de Pauli sont donc équivalentes.

Dans un système à  $N$  électrons dont les interactions mutuelles sont négligées, donc de la forme (7.29), l'état fondamental est obtenu en occupant les  $N$  états à un corps d'énergies les plus basses. C'est le principe de base qui nous permet de comprendre la structure électronique des atomes.

## C Atomes à plusieurs électrons

### 7.C.1 Potentiel effectif

Le hamiltonien d'un atome neutre comportant  $Z$  électrons et un noyau de charge  $Ze$  considéré comme ponctuel est, dans l'approximation non relativiste,

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{noy.}}|} \right\} + \sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \quad (7.46)$$

où

- $M$  est la masse du noyau
- $m$  est la masse de l'électron
- $\mathbf{r}_i$  est la position du  $i^{\text{e}}$  électron, et  $\mathbf{p}_i$  son impulsion
- $\mathbf{r}_{\text{noy.}}$  est la position du noyau, et  $\mathbf{P}$  son impulsion.

Le système décrit par le hamiltonien (7.46) est beaucoup trop complexe pour admettre une solution analytique. Il faut avoir recours à des approximations :

1. L'approximation **adiabatique** consiste à négliger l'énergie cinétique du noyau (le dernier terme de (7.46)) en raison du rapport  $M/m$  qui est très grand (entre  $10^4$  et  $10^5$ ). Cela revient à considérer le noyau comme fixe à l'origine, ce qui ramène le hamiltonien (7.46) à la forme suivante :

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \right\} + \sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (7.47)$$

2. Le terme qui rend le hamiltonien (7.47) particulièrement difficile à résoudre est le dernier : l'interaction entre électrons. La difficulté du **problème à  $N$  corps** est notoire. Une approximation courante revient à remplacer cette interaction instantanée entre électrons par une interaction moyenne de chaque électron avec un potentiel central modifié  $V_{\text{eff.}}(r)$ . On peut écrire

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} + V_{\text{eff.}}(r_i) \right\} + \left[ \sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N V_{\text{eff.}}(r_i) \right] \quad (7.48)$$

L'idée est de choisir  $V_{\text{eff.}}(r)$  de manière à minimiser l'impact du terme entre crochets, de sorte qu'on puisse le négliger. La façon de procéder à ce choix est un sujet très vaste, auquel nous ne rendrons pas justice ici.

3. L'approximation la plus simple conceptuellement est l'approximation de **Hartree** :
  - (a)  $V_{\text{eff.}}(r)$  est le potentiel électrique créé par les  $Z - 1$  autres électrons de l'atome, mais un potentiel moyen et non instantané. Ce potentiel moyen est calculé à partir de la densité de charge associée aux  $Z - 1$  autres électrons, calculée dans les états eux-mêmes déterminés par  $V_{\text{eff.}}(r)$ .
  - (b) Le calcul de  $V_{\text{eff.}}(r)$  doit donc se faire de manière itérative : à partir d'une solution d'essai, on calcule les états propres de l'atome. À partir de ces derniers, on calcule la densité de charge et donc une nouvelle forme de  $V_{\text{eff.}}(r)$ . Ensuite on recommence, jusqu'à convergence.
4. L'approximation de Hartree ne tient pas compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde de l'atome dans le calcul de la densité de charge. L'approximation de **Hartree-Fock** en tient compte. Cette dernière est obtenue en demandant que l'état fondamental de l'atome soit un déterminant de Slater simple, de la forme (7.34), mais dans lequel les fonctions de base  $\psi_n(\mathbf{r})$  nous sont a priori inconnues. Le problème de Hartree-Fock revient à déterminer les fonctions  $\psi_n(\mathbf{r})$  de manière à ce que le déterminant de Slater correspondant minimise l'énergie : c'est une approche variationnelle.
5. L'approximation de Hartree-Fock est difficile à appliquer, car elle implique un potentiel non local, dit potentiel d'échange. Il est plus courant de s'en tenir à un potentiel effectif local  $V_{\text{eff.}}(r)$ , obtenu dans une variante de l'approximation de Hartree issue de la théorie de la « fonctionnelle de densité ». Cette théorie est couramment utilisée en chimie quantique pour calculer approximativement la structure électronique des atomes complexes et des molécules, ainsi qu'en physique du solide pour la structure électronique des solides.

Dans ce type d'approximation, la forme du hamiltonien de l'atome, ou plutôt de la partie électronique de l'atome, est

$$H = \sum_{i=1}^N H^{(1)}(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) \quad H^{(1)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \quad (7.49)$$



où  $V(r)$  est un potentiel central dont nous ne connaissons pas la forme exacte, mais qui n'est certainement pas simplement un potentiel coulombien. Cette approximation, par laquelle le hamiltonien n'est qu'une somme de termes associés à des particules différentes et qui commutent entre eux, est qualifiée d'**approximation des électrons indépendants**.

## 7.C.2 Couches électroniques

Les états propres de  $H^{(1)}$  sont de la forme  $|n, l, m, s\rangle$ , où  $n$  est le nombre quantique principal,  $l$  le nombre quantique orbital,  $m$  le nombre quantique dit « magnétique » (en fait la valeur propre de  $L_z/\hbar$ ) et  $s = \pm\frac{1}{2}$  la projection du spin (la valeur propre de  $S_z/\hbar$ ). Dans cette approximation des électrons indépendants, l'état fondamental d'un atome à  $Z$  électrons est obtenu en construisant le déterminant de Slater associé aux  $Z$  états  $|n, l, m, s\rangle$  de plus basses énergies. C'est à partir de cette procédure de « remplissage de niveaux » que la notion de configuration électronique est apparue :

- On désigne par **couche électronique** l'ensemble des états ayant la même valeur du nombre quantique principal  $n$ .
- Une **sous-couche électronique** est formée des états ayant les mêmes valeurs de  $n$  et du nombre quantique orbital  $l$ . Les différentes valeurs de  $l$  sont habituellement associées à des lettres :
  - $l = 0$  est désigné par la lettre  $s$ , pour *sharp*.
  - $l = 1$  est désigné par la lettre  $p$ , pour *principal*.
  - $l = 2$  est désigné par la lettre  $d$ , pour *diffuse*.
  - $l = 3$  est désigné par la lettre  $f$ , pour *fundamental*.

Les différents qualificatifs sont une référence historique à des propriétés de la structure fine de chaque niveau de l'atome d'hydrogène. En effet, dans l'atome d'hydrogène, les valeurs différentes de  $l$  correspondent à la même énergie si on néglige les effets relativistes. Par contre, ces effets, via l'interaction spin-orbite, causent une levée de la dégénérescence et l'apparition d'une **structure fine** dans le spectre.

- Le nombre d'états dans chaque sous-couche est indiqué par un exposant suivant le symbole associé à  $l$ , lui-même suivant la valeur de  $n$ . Ainsi, pour désigner une sous-couche associée à  $n = 3$ ,  $l = 2$  et peuplée de 5 électrons, on écrit  $3d^5$ . Le nombre maximum d'électrons dans une sous-couche est bien sûr donné par  $2(2l + 1)$ , le facteur 2 étant associé aux deux projections de spin possibles.

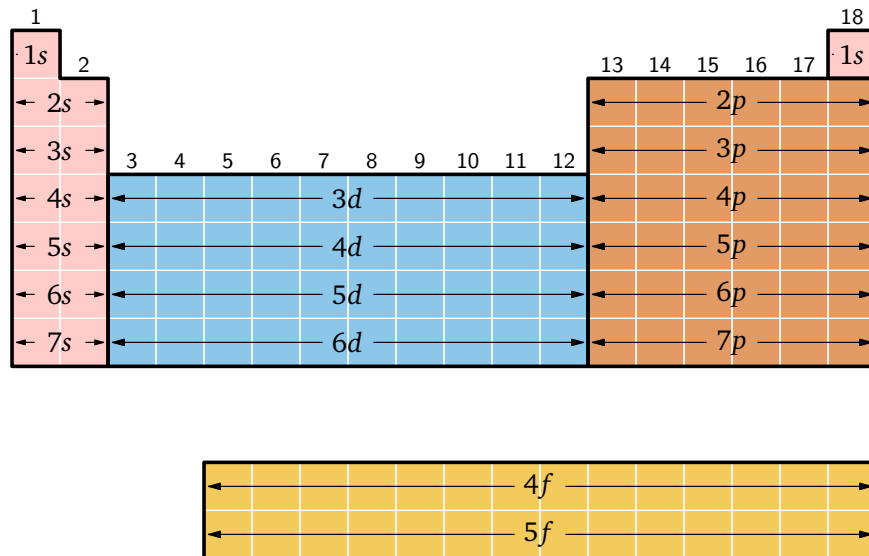
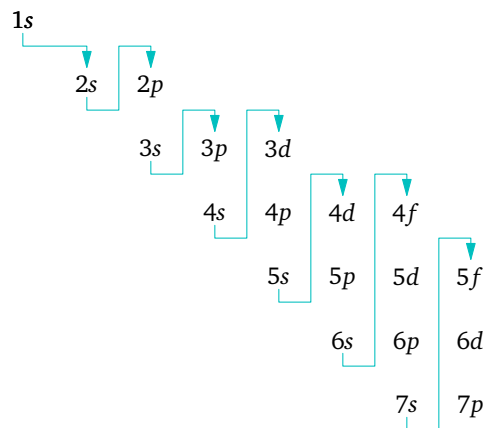
La succession des couches doit se faire dans l'ordre des énergies croissantes. Cet ordre obéit à la règle empirique dite « de Klechkowski » ou « de Kletchkovski » (parfois appelée « règle de Madelung ») :<sup>4</sup>

### Règle de Kletchkovski

les niveaux sont remplis dans l'ordre de  $n + l$  croissant. Au sein d'une même valeur de  $n + l$ , les sous-couches sont remplies dans l'ordre de  $n$  croissant.

4. V. M. Kletchkovski, *Jurnal Experimentalnoi i Teoreticheskoj Fiziki (revue de physique expérimentale et théorique)*, **41**, 465 (1962).

**FIGURE 7.2**  
Succession des sous-couches dans l'ordre de l'énergie croissante, d'après la règle de Kletchkovski. Les couches sont remplies de haut en bas, et ensuite de gauche à droite.



**FIGURE 7.3**  
Disposition des sous-couches électroniques dans le tableau périodique des éléments, d'après la règle de Kletchkovski.

Cette règle est illustrée à la figure 7.2. L'emploi de cette règle permet de construire les configurations électroniques des différents éléments du tableau périodique. On désigne aussi cette procédure par l'expression allemande « Aufbau », qui signifie « construction ».

La configuration électronique associée à un élément (une valeur de  $Z$ ) est spécifiée en concaténant les symboles des différentes sous-couches. Par exemple, la configuration du fer pourrait être indiquée comme suit :

$$[\text{Fe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \quad (7.50)$$

Cependant, on la note généralement en ajoutant les sous-couches qui suivent l'élément de la colonne 18 (les gaz nobles) qui précède (l'argon, dans le cas du fer) :

$$[\text{Fe}] = [\text{Ar}] 4s^2 3d^6 \quad (7.51)$$

Comment peut-on justifier la règle de Kletchkovski? La chose n'est pas simple. Kletchkovski l'a démontrée sur la base de l'approximation de Thomas-Fermi, qui traite le nuage électronique dans son ensemble comme un gaz d'électrons. Madelung l'a proposée en 1936 sur la base d'observations spectroscopiques, sans preuve théorique. L'énergie d'un état propre augmente avec la distance moyenne au noyau. Généralement, la distance moyenne au noyau augmente avec la valeur de  $n$ , comme on le constate dans la forme des fonctions radiales pour l'atome d'hydrogène (page 117). La même chose est vraie en fonction du nombre quantique orbital  $l$ , en raison de la force centrifuge, mais dans une moindre mesure. Ces deux facteurs poussent dans la même direction, mais pour un  $n + l$  donné, c'est  $n$  qui domine  $l$  dans cet effet.

#### Remarques :

- ◆ La règle de Kletchkovski n'est pas parfaite : certains éléments la violent. Ils sont indiqués par un petit triangle noir en bas à gauche de leur case sur le tableau périodique de la page 168. Ces violations sont attribuables au fait qu'une sous-couche à moitié remplie est particulièrement stable. Ceci est lié à la première règle de Hund (voir ci-dessous).
- ◆ Ne perdons pas de vue que la notion même de couche ou sous-couche électronique est une approximation. La réalité est beaucoup plus subtile : les électrons ne sont pas vraiment indépendants dans l'atome, même en moyenne.

### 7.C.3 Addition des moments cinétiques, termes spectroscopiques et règles de Hund

A priori, dans une sous-couche donnée, les différentes valeurs de  $m$  et  $s$  sont dégénérées, menant à  $2(2l + 1)$  états à une particule différents. La règle de Kletchkovski ne dit pas quelles valeurs de  $m$  et de  $s$  sont occupées dans l'état fondamental. En réalité, les corrélations électroniques lèvent cette dégénérescence. Des règles semi-empiriques énoncées par F. Hund permettent d'identifier les états de spin qui contribuent à l'état fondamental de l'atome.

#### Addition des moments cinétiques

Les différents états d'une couche peuvent être caractérisés par des valeurs du spin et du moment cinétique orbital total. Expliquons brièvement. Chacun des  $N$  électrons possède un opérateur de spin  $\mathbf{S}_i$  et un opérateur de moment cinétique orbital  $\mathbf{L}_i$ . On définit le spin total  $\mathbf{S}$  et le moment orbital

total  $\mathbf{L}$  ainsi :

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \quad \mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i \quad (7.52)$$

On définit également le moment cinétique total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Notons que chacun des termes dans les sommes ci-dessus agit sur un espace différent. Ces termes commutent donc tous entre eux. Dans l'approximation des électrons indépendants et en négligeant l'interaction spin-orbite, ils commutent tous avec le hamiltonien :  $[\mathbf{S}_i, H] = [\mathbf{L}_i, H] = 0$ . D'où la dégénérescence  $2(2l + 1)$  de chaque couche. Par contre, si on va au-delà de l'approximation des électrons indépendants et qu'on tient compte des corrélations électroniques, seuls  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{S}$  sont conservés (toujours en négligeant l'interaction spin-orbite).

Nous ne ferons pas ici la théorie de l'addition des moments cinétiques; c'est l'objet du troisième cours de mécanique quantique. Remarquons cependant que les opérateurs  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{L}$  et  $\mathbf{J}$  sont des moments cinétiques à part entière, au sens des relations de commutation. On trouve donc, dans une couche donnée, des états propres de  $S_z$  et de  $\mathbf{S}^2$ , comme de  $L_z$  et de  $\mathbf{L}^2$ . Les valeurs propres correspondantes sont notées ainsi :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 |L, S; M_L, M_S\rangle &= S(S+1)\hbar^2 |L, S; M_L, M_S\rangle & S_z |L, S; M_L, M_S\rangle &= M_S \hbar |L, S; M_L, M_S\rangle \\ \mathbf{L}^2 |L, S; M_L, M_S\rangle &= L(L+1)\hbar^2 |L, S; M_L, M_S\rangle & L_z |L, S; M_L, M_S\rangle &= M_L \hbar |L, S; M_L, M_S\rangle \end{aligned} \quad (7.53)$$

où  $M_S \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}$  et  $M_L \in \{-L, -L+1, \dots, L-1, L\}$ . Les opérateurs  $S_z$ ,  $L_z$ ,  $\mathbf{S}^2$  et  $\mathbf{L}^2$  ne forment cependant pas un ECOC pour l'atome dans son ensemble.

Qu'est-ce qui détermine les valeurs propres d'une somme de moments cinétiques? Le résultat fondamental de la théorie de l'addition des moments cinétiques est le suivant. Supposons qu'on combine deux moments cinétiques généraux  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$ , agissant dans des espaces différents  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$ , pour former une somme  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$  agissant sur  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ . Appelons  $\mathcal{E}_1(j_1)$  le sous-espace propre de  $\mathbf{J}_1^2$  dans  $\mathcal{E}_1$  avec valeur propre  $j_1(j_1+1)\hbar^2$ , et de même  $\mathcal{E}_2(j_2)$  le sous-espace propre de  $\mathbf{J}_2^2$  dans  $\mathcal{E}_2$  avec valeur propre  $j_2(j_2+1)\hbar^2$ . Alors le produit tensoriel  $\mathcal{E}_1(j_1) \otimes \mathcal{E}_2(j_2)$ , qui compte  $(2j_1+1)(2j_2+1)$  états, est la somme directe d'espaces propres de  $\mathbf{J}^2$ , dont les valeurs de  $j$  s'échelonnent de  $|j_1 - j_2|$  à  $j_1 + j_2$  :

$$j \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2\} \quad (7.54)$$

Chacun de ces sous-espaces propres à une dimension  $2j + 1$ , et donc, comme on peut le vérifier, la somme de ces dimensions vaut bien  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  :

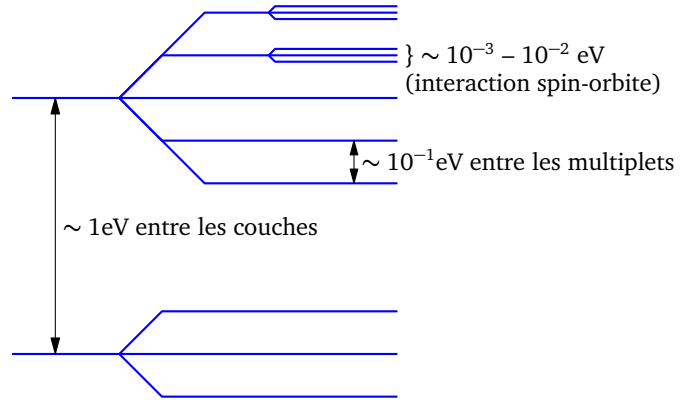
$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (7.55)$$

Notons que, par définition,  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$  et donc les valeurs propres correspondantes sont en simple relation additive :  $m = m_1 + m_2$ . Cependant, pour une valeur donnée de  $m$ , il peut y avoir plusieurs combinaisons  $(m_1, m_2)$  qui ont la bonne somme et qu'en général l'état propre  $|j, m\rangle$  est une combinaison linéaire de plusieurs états de type  $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$  tels que  $m = m_1 + m_2$ .

Une fois que deux moments cinétiques ont été additionnés, on peut en ajouter un troisième à la somme des deux premiers, et ainsi de suite. Il est manifeste que les différentes possibilités deviennent rapidement complexes. Cependant, dans l'atome, les combinaisons  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{L}$  ont ceci de particulier qu'elles sont conservées, si on néglige les interactions spin-orbite. En plus, la combinaison totale  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  est aussi conservée, interaction spin-orbite ou pas.

FIGURE 7.4

Hiérarchie des niveaux d'énergie de l'atome en couches, puis en multiplets, puis en niveaux séparés par l'interaction spin-orbite.



L'effet des corrélations électroniques va lever la dégénérescence des couches, mais la conservation de  $L$  et de  $S$  signifie que les états propres de  $H$  seront tout de même organisés en multiplets ayant des valeurs précises de  $L$  et de  $S$ , comportant  $(2S + 1)(2L + 1)$  états. Voir fig. 7.4. En plus, ces états auront une valeur précise de  $J^2$ , égale à  $J(J + 1)\hbar^2$ . Les règles d'addition des moments cinétiques dictent que, pour des valeurs données  $S$  et  $L$ , les valeurs possibles de  $J$  sont

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S \quad (7.56)$$

Un multiplet électronique dans l'atome peut donc être caractérisé par une valeur propre  $S$  du spin,  $L$  de moment cinétique orbital, et  $J$  du moment cinétique total. Il est de coutume de représenter un multiplet en **notation spectroscopique**, comme suit :

$$^{2S+1}L_J \quad (7.57)$$

où la valeur de  $L$  est représentée par une lettre majuscule suivant la correspondance habituelle :

$$\begin{array}{ccccccccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & I & K & \dots \end{array} \quad (7.58)$$

Par exemple, un multiplet associé à  $S = \frac{3}{2}$ ,  $L = 3$  et  $J = \frac{3}{2}$  sera noté  $^4F_{3/2}$ . Le nombre  $2S + 1$ , le nombre d'états dans le multiplet de spin, est appelé **multiplicité**. Dans le jargon de la physique atomique, un multiplet déterminé par une valeur de  $S$  et  $L$  est appelé un **terme** spectroscopique. Un terme peut être associé à plusieurs valeurs de  $J$ , qui distinguent ce qu'on appelle les **niveaux** spectroscopiques, alors qu'une combinaison précise de  $(S, L, J, M_J)$  forme un **état**.

Notons que toutes les combinaisons  $(L, S)$  permises par l'addition des moments cinétiques ne sont pas nécessairement permises par le postulat d'antisymétrie de la fonction d'onde. Par exemple, deux électrons  $s$  ne peuvent pas être dans une combinaison  $(L, S) = (0, 1)$ , car la partie spatiale de la fonction d'onde serait alors symétrique (le produit tensoriel de deux états  $|l = 0, m = 0\rangle$  alors que la partie spin devrait être elle aussi symétrique :  $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle$ , par exemple; donc au total l'état serait symétrique, ce qui est impossible. En fait, les états à  $S = 1$  seront associés à une valeur impaire de  $L$  (donc états  $P, F$ , etc.).

### Règles de Hund

Quelles sont les valeurs de  $S$  et  $L$  dans l'état fondamental d'un atome à  $N$  électrons? La réponse à cette question est donnée par les **règles de Hund**, formulées par Freidrich Hund dans les années

# Chapitre 7. Particules identiques

1		2		3		4		5		6		7		8		9																																	
1 H hydrogène $1s^1$		3 Li lithium $2s^1$	4 Be béryllium $2s^2$	11 Na sodium $3s^1$	12 Mg magnésium $3s^2$	19 K potassium $4s^1$	20 Ca calcium $4s^2$	21 Sc scandium $3d^1 4s^2$	22 Ti titane $3d^2 4s^2$	23 V vanadium $3d^3 4s^2$	24 Cr chrome $3d^5 4s^1$	25 Mn manganèse $3d^5 4s^2$	26 Fe fer $3d^6 4s^2$	27 Co cobalt $3d^7 4s^2$	37 Rb rubidium $5s^1$	38 Sr strontium $5s^2$	39 Y yttrium $4d^1 5s^2$	40 Zr zirconium $4d^2 5s^2$	41 Nb niobium $4d^4 5s^1$	42 Mo molybdène $4d^5 5s^1$	43 Tc technétium $4d^5 5s^2$	44 Ru ruthénium $4d^7 5s^1$	45 Rh rhodium $4d^8 5s^1$	55 Cs césium $6s^1$	56 Ba baryum $6s^2$	71 Lu lutécium $4f^{14} 5d^1 6s^2$	72 Hf hafnium $4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 Ta tantale $4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 W tungstène $4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 Re rhénium $4f^{14} 5d^5 6s^2$	76 Os osmium $4f^{14} 5d^6 6s^2$	77 Ir iridium $4f^{14} 5d^7 6s^2$	87 Fr francium $7s^1$	88 Ra radium $7s^2$	103 Lr lawrencium $5f^{14} 7s^2 7p^1$	57 La lanthane $5d^1 6s^2$	58 Ce cérium $4f^1 5d^1 6s^2$	59 Pr praséodyme $4f^3 6s^2$	60 Nd néodyme $4f^4 6s^2$	61 Pm prométhium $4f^5 6s^2$	62 Sm samarium $4f^6 6s^2$	63 Eu europium $4f^7 6s^2$	89 Ac actinium $6d^1 7s^2$	90 Th thorium $6d^2 7s^2$	91 Pa protactinium $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U uranium $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np neptunium $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu plutonium $5f^6 7s^2$	95 Am américium $5f^7 7s^2$

- non-métaux
- gaz rares
- alcalins
- alcalino-terreux
- métaux de transition
- métaux pauvres
- halogènes

C. Atomes à plusieurs électrons

										18								
										2								
										hélium								
										1s <sup>2</sup>								
										1S <sub>0</sub>								
										13	14	15	16	17	18			
										5	6	7	8	9	10			
										bore	carbone	azote	oxygène	fluor	néon			
										2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>			
										<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>			
										13	14	15	16	17	18			
										aluminium	silicium	phosphore	soufre	chlore	argon			
										3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>			
										<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>			
10	11	12																
28	29	30	31	32	33	34	35	36										
nickel	cuivre	zinc	gallium	germanium	arsenic	sélénium	brome	krypton										
3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>										
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>										
46	47	48	49	50	51	52	53	54										
palladium	argent	cadmium	indium	étain	antimoine	tellure	iode	xénon										
4d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>										
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>										
78	79	80	81	82	83	84	85	86										
platine	or	mercure	thallium	plomb	bismuth	polonium	astate	radon										
4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>										
<sup>3</sup> D <sub>3</sub>	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>										

64	65	66	67	68	69	70	lanthanides	
gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium		
4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>		
<sup>9</sup> D <sub>2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>		
96	97	98	99	100	101	102	actinides	
curium	berkélium	californium	einsteinium	fermium	mendélévium	nobélium		
5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>		
<sup>9</sup> D <sub>2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>5</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>		

1920. Ce sont des règles empiriques, qu'il n'est pas vraiment possible de démontrer théoriquement, sauf par le biais de calculs numériques.

**règle n° 1** Le terme associé à la plus grande multiplicité (le  $S$  maximum) a la plus basse énergie.

**règle n° 2** Si deux termes ont la même multiplicité (même valeur de  $S$ ), celui qui a la plus grande valeur de  $L$  a la plus basse énergie.

**règle n° 3** Si une couche ou sous-couche est remplie à moitié (demi-remplie) ou moins, alors pour un terme donné, l'énergie la plus basse correspond à la valeur la plus basse de  $J$ . Au contraire, si la couche est plus qu'à moitié remplie, l'énergie la plus basse est associée à la valeur la plus élevée de  $J$ .

Les règles de Hund sont par nature approximatives. Elles supposent que l'interaction spin-orbite est négligeable, ou du moins petite, de sorte que  $S$  et  $L$  sont approximativement conservés séparément. Elles supposent aussi que la notion de configuration électronique a un sens, alors que la notion même de configuration est approximative.

Le tableau périodique de la page 168 indique le terme spectroscopique présumé de l'état fondamental de chaque élément, dans la notation spectroscopique, en bas à droite de chaque case.

Passons quelques éléments ou familles d'éléments en revue :

**hydrogène  $^1\text{H}$**  : la couche  $1s$  est à moitié remplie. Un électron de spin total  $\frac{1}{2}$  dans une orbitale  $s$  : configuration  $1s^1$ . La valeur de  $J$  ne peut-être que  $\frac{1}{2}$  et le terme correspondant est  $^2S_{1/2}$ .

**hélium  $^2\text{He}$**  : la couche  $1s$  est complètement remplie. Les deux électrons ont des spins opposés et forment un spin total  $S = 0$  (singulet), alors que  $L = 0$  aussi. Donc une configuration  $1s^2$  et un terme  $^1S_0$ . Le même terme que pour toutes les configurations à couches complètement remplies (gaz rares, alcalino-terreux, etc.).

**alcalins** : ils suivent les gaz rares et possèdent un électron dans la couche qui suit une couche complètement remplie. La prochaine couche à remplir, selon la règle de Kletchkowski, est une couche  $s$ . On y place un électron et on arrive au même terme que pour l'hydrogène ( $^2S_{1/2}$ ).

**alcalino-terreux** : ils possèdent une couche  $s$  complètement remplie et donc un terme  $^1S_0$ , comme l'hélium.

**carbone  $^6\text{C}$**  : la couche  $2s$  est complètement remplie et la couche  $2p$  possède deux électrons, sur une possibilité de 6. Il y a donc  $C_2^6 = 6 \cdot 5/2 = 15$  états à deux électrons dans cette couche (le facteur  $\frac{1}{2}$  vient du fait que les électrons sont identiques). Quels sont les termes possibles ?

- La valeur maximale de  $L$  possible est 2, car les deux électrons sont dans des états  $l = 1$ . Dans ce cas, la partie orbitale de la fonction d'onde est symétrique, donc la partie spin doit être antisymétrique, ce qui donne  $S = 0$ , et par conséquent  $J = 2$ . Il y a donc un terme  $^1D_2$ , qui contient  $2L + 1 = 5$  des 15 états.
- On peut aussi placer les deux électrons dans un état  $L = 1$  qui est spatialement antisymétrique, ce qui mène à un état de spin  $S = 1$  antisymétrique, et donc aux possibilités  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  et  $^3P_0$  comportant respectivement 5, 3 et 1 état, pour un total de 9.
- Enfin, les deux électrons peuvent se placer dans un état  $L = 0$ , symétrique dans l'espace, donc aussi dans un état  $S = 0$  (antisymétrique en spin), ce qui donne  $^1S_0$ , soit un état qui complète les 15 états de la configuration.

Selon la première règle de Hund, les termes ayant la plus grande multiplicité ont la plus basse énergie, soit dans ce cas  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  et  $^3P_0$ . Pour discriminer entre ces termes, on doit utiliser la troisième règle de Hund, qui nous indique que l'énergie la plus basse est obtenue avec le  $J$  le plus bas, car la couche est demi-remplie ou moins. Donc le fondamental est  $^3P_0$ .



## Problèmes

### Problème 7.1 Exercices sur les permutations

- A** Calculez le produit des deux permutations suivantes de 6 objets : (4, 6, 1, 3, 5, 2) et (5, 2, 3, 1, 4, 6)
- B** Calculez l'inverse de la permutation suivante : (4, 6, 1, 3, 5, 2).
- C** Calculez la décomposition en cycles de la permutation (4, 6, 1, 3, 5, 2)
- D** Si  $P_{ij}$  désigne la transposition des objets  $i$  et  $j$ , alors décomposez la permutation (4, 6, 1, 3, 5, 2) en un produit de transpositions. Quelle est la signature de cette permutation?

### Problème 7.2 Relation de fermeture à deux fermions

- A** Si dans l'espace à une particule  $\mathcal{E}_1$  on utilise une base complète  $|n\rangle$  avec la relation de fermeture  $\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{I}$ , alors montrez que dans l'espace à deux fermions, la relation de fermeture des états antisymétrisés est

$$\frac{1}{2} \sum_{m,n} |m, n\rangle\langle m, n| = \mathbb{I} \quad (7.59)$$

- B** Auriez-vous pu justifier cette forme a priori, sans faire de calcul?
- C** Quelle est la généralisation de cette formule à  $N$  fermions?

### Problème 7.3 État à trois fermions

Trois fermions identiques de spin  $\frac{1}{2}$  et de masse  $m$  évoluent en présence d'un potentiel  $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$  commun en une dimension, mais n'interagissent pas entre eux.

- A** L'état fondamental de ce système à trois fermions est-il dégénéré?
- B** Écrivez la forme de l'état fondamental (ou des états fondamentaux) en fonction des états à une particule notés  $|n, \sigma\rangle$ , où  $n$  est un entier naturel et  $\sigma = \uparrow$  ou  $\downarrow$ .
- C** En quoi les réponses à **A** et **B** seraient-elles différentes si l'une des trois particules était discernable des deux autres, mais toujours de même masse?

### Problème 7.4 Coproabilité

Deux fermions identiques de spin  $\frac{1}{2}$  peuvent occuper des états  $|\varphi, \sigma\rangle$  et  $|\chi, \sigma\rangle$ , où  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  et où les fonctions d'ondes sont désignées par  $\varphi(\mathbf{r})$  et  $\chi(\mathbf{r})$ . On suppose que les états orbitaux  $|\varphi\rangle$  et  $|\chi\rangle$  sont

orthogonaux. On s'intéresse à la densité de probabilité conjointe  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  de trouver une particule à  $\mathbf{r}$  et l'autre à  $\mathbf{r}'$ , et à la densité de probabilité simple  $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$  de trouver l'une ou l'autre particule au point  $\mathbf{r}$ .

**A** Montrez que, si l'une des particules est dans l'état  $|\varphi, \uparrow\rangle$  et l'autre dans l'état  $|\chi, \downarrow\rangle$ , alors

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = |\varphi(\mathbf{r})|^2 |\chi(\mathbf{r}')|^2 + |\chi(\mathbf{r})|^2 |\varphi(\mathbf{r}')|^2 \quad (7.60)$$

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2 + |\chi(\mathbf{r})|^2 \quad (7.61)$$

**B** Au contraire, si l'une des particules est dans l'état  $|\varphi, \uparrow\rangle$  et l'autre dans l'état  $|\chi, \uparrow\rangle$ , alors montrez que

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = |\varphi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r})|^2 \quad (7.62)$$

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2 + |\chi(\mathbf{r})|^2 \quad (7.63)$$

### Problème 7.5 Répulsion coulombienne entre deux particules

On considère deux électrons qui occupent deux états  $|\psi, \uparrow\rangle$  et  $|\psi, \downarrow\rangle$  qui ne diffèrent que par le spin. Ces deux électrons sont soumis à une perturbation  $W$  ayant la forme d'un potentiel  $U(r)$  qui ne dépend que de la distance  $r$  entre les deux particules, comme l'interaction de Coulomb.

**A** Écrivez l'élément de matrice de la perturbation  $W$  dans la base des états propres de la position  $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle$  des deux particules. Ne tenez pas compte du spin à ce stade.

**B** Exprimez la valeur moyenne de cette perturbation dans l'état décrit dans l'énoncé, en fonction de la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ . Utilisez la relation de fermeture

$$\frac{1}{2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2| = \mathbb{I} \quad (7.64)$$

où le facteur  $\frac{1}{2}$  devant l'intégrale fait en sorte que chaque paire  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  n'est comptée qu'une seule fois.

### Problème 7.6 Terme d'échange

On considère deux électrons qui peuvent occuper deux orbitales  $\varphi_1(\mathbf{r})$  et  $\varphi_2(\mathbf{r})$ , et dont les états de spin sont quelconques. Ces deux électrons sont soumis à une perturbation  $W$  ayant la forme d'un potentiel  $U(r)$  qui ne dépend que de la distance  $r$  entre les deux particules, comme l'interaction de Coulomb. Nous allons nous intéresser à l'action de cette perturbation dans le sous-espace de dimension 4 dans lequel l'un des électrons occupe l'orbitale  $\varphi_1$  alors que l'autre occupe l'orbitale  $\varphi_2$

**A** Montrez que l'élément de matrice de  $W$  entre deux états quelconques de ce sous-espace, notés

$|\sigma'_1\rangle|\sigma'_2\rangle$  et  $|\sigma_1\rangle|\sigma_2\rangle$ , est

$$G\delta_{\sigma'_1,\sigma_1}\delta_{\sigma'_2,\sigma_2} - \frac{J}{2}\delta_{\sigma'_1,\sigma_2}\delta_{\sigma'_2,\sigma_1} \quad (7.65)$$

où

$$G = \int d^3r_1 d^3r_2 |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (7.66)$$

$$J = 2 \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_2^*(\mathbf{r}_2)\varphi_1(\mathbf{r}_2)U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (7.67)$$

**B** Montrez qu'en fonction des opérateurs de spin  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  des deux électrons, la perturbation peut s'écrire, dans ce sous-espace, comme

$$W = (G - \frac{1}{4}J)\mathbb{I} - \frac{J}{\hbar^2}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (7.68)$$

**C** On peut montrer que l'intégrale  $J$  est toujours positive si  $U$  est positif (cas d'une répulsion coulombienne entre électrons). Quelle conséquence cette répulsion a-t-elle donc sur l'état de spin des électrons?

### Problème 7.7 Terme spectroscopique

À l'aide de leur configuration électronique, des règles de Hund et des règles gouvernant l'addition des moments cinétiques, déterminez le terme spectroscopique de l'état fondamental des éléments suivants :

**A** L'azote.

**B** L'oxygène. Dans ce cas, vous pouvez raisonner en fonction des deux électrons manquants (les « trous ») pour compléter la couche, la couche complète ayant naturellement  $L = 0$  et  $S = 0$ .



## CHAPITRE 8

# MESURE ET ENVIRONNEMENT

### A Matrice densité

Un système quantique est nécessairement plongé dans un environnement. L'environnement d'un système quantique est défini comme un système comportant un très grand nombre de degrés de liberté (donc un système macroscopique) qu'on ne peut ni contrôler ni mesurer, mais avec lequel le système d'intérêt est forcément en interaction, aussi faible soit-elle. Le même concept existe en mécanique statistique; mais dans le contexte de la mécanique quantique, il est habituellement sous-entendu que le couplage (ou interaction) du système d'intérêt avec son environnement est petit, ce qui n'est pas nécessairement le cas en mécanique statistique.

La notion même de processus de mesure suppose que le système est en interaction avec un appareil – typiquement un système macroscopique dans la limite classique. Un appareil de mesure est un peu plus qu'un environnement, car on peut en contrôler une partie, mais il comporte tout de même une partie macroscopique qui agit comme un environnement.

Formuler correctement la mécanique quantique en présence d'un environnement requiert l'introduction d'un concept nouveau, la **matrice densité**, habituellement notée  $\rho$ , que nous allons commencer par définir sur un système et un environnement très simples.

#### 8.A.1 Motivation : système comportant deux spins

Afin de motiver l'introduction de la matrice densité, nous allons étudier le système le plus simple possible pour lequel cet opérateur apporte quelque chose de nouveau, soit deux systèmes (notés A et B) chacun comportant deux états, qui seront ici représentés par des spins  $\frac{1}{2}$ . On peut considérer que A est le système proprement dit, alors que B joue le rôle de l'environnement.

Supposons que le système global  $A \cup B$  soit dans l'état suivant :

$$|\Psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (8.1)$$

Nous allons procéder à des mesures sur le système A seulement, pas sur l'environnement. En particulier, mesurons la projection  $S_A^z$  du spin. La probabilité que le système A soit dans l'état  $|\uparrow\rangle$  est  $|\alpha|^2$ , et suite à cette mesure le système global est dans l'état  $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle$ , et donc l'environnement est dans l'état  $|\uparrow\rangle$  également. De même, la probabilité que le système A soit dans l'état  $|\downarrow\rangle$  est  $|\beta|^2$ , et suite à cette mesure le système global est dans l'état  $|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$ , et donc l'environnement est dans l'état  $|\downarrow\rangle$ .

Considérons maintenant une observable plus générale sur A, notée  $M$ . Mesurer  $M$  sur A revient à mesurer le produit tensoriel  $M \otimes \mathbb{I}$  sur le système global, et on trouve la valeur moyenne suivant :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | M | \Psi \rangle &= [\alpha \langle \uparrow | \langle \uparrow | + \beta \langle \downarrow | \langle \downarrow | ] (M \otimes \mathbb{I}) [ \alpha | \uparrow \rangle | \uparrow \rangle + \beta | \downarrow \rangle | \downarrow \rangle ] \\ &= |\alpha|^2 \langle \uparrow | M | \uparrow \rangle_A + |\beta|^2 \langle \downarrow | M | \downarrow \rangle_A \end{aligned}$$

où l'indice A à la deuxième ligne indique que la moyenne est prise dans un état défini sur l'espace de Hilbert A seulement. La valeur moyenne n'a pas la forme attendue pour un système isolé, à savoir  $\langle \psi | M | \psi \rangle_A$ , mais est plutôt une somme de termes, dont chacun a la forme attendue pour un seul état.

Nous allons exprimer ce résultat en fonction d'un opérateur  $\rho$  agissant sur  $\mathcal{E}_A$  seulement, appelé **matrice densité** :

$$\rho = |\alpha|^2 |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\beta|^2 |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \quad (8.2)$$

La valeur moyenne de l'observable  $M$  est alors

$$\langle M \rangle = \text{tr}(M\rho) \quad (8.3)$$

où tr symbolise la trace de l'opérateur, soit la somme de ses éléments de matrice diagonaux :

$$\text{tr} M = \sum_n \langle n | M | n \rangle \quad (8.4)$$

En effet,

$$\text{tr}(M\rho) = \langle \uparrow | M \rho | \uparrow \rangle + \langle \downarrow | M \rho | \downarrow \rangle = |\alpha|^2 \langle \uparrow | M | \uparrow \rangle + |\beta|^2 \langle \downarrow | M | \downarrow \rangle \quad (8.5)$$

La matrice densité définit une distribution de probabilité pour l'état du système A : Une probabilité  $|\alpha|^2$  pour qu'il soit dans l'état  $|\uparrow\rangle$  et une probabilité  $|\beta|^2$  pour qu'il soit dans l'état  $|\downarrow\rangle$ . La notion de probabilité intervient de deux manières différentes : il y a une probabilité que le système d'intérêt (ici A) soit dans un état plutôt qu'un autre, et il y a ensuite la probabilité qu'une observable  $M$  prenne telle ou telle valeur dans l'un des états de A. La première probabilité est inscrite dans  $\rho$ , alors que la deuxième dépend de l'observable  $M$  et des états qui figurent dans la définition de  $\rho$ .

### 8.A.2 Définition générale

Supposons qu'un être intelligent – un « démon », en quelque sorte – prépare les états d'un système avant de les livrer à un observateur. Ce démon choisit de préparer le système dans un état  $|\psi_i\rangle$  avec probabilité  $p_i$ . Il dispose d'un générateur de nombres aléatoires qui lui permet d'échantillonner les états qu'il doit préparer avec ces probabilités.

L'observateur a pour tâche de calculer la valeur moyenne  $\langle M \rangle$  d'une observable  $M$ . Il accomplit cette tâche en effectuant des mesures répétées sur le même système, ou des mesures sur des systèmes identiques, mais préparés dans les états que lui envoie le démon. Si le système est préparé dans l'état  $|\psi_i\rangle$  avec probabilité  $p_i$ , alors la valeur moyenne dans cet état est  $\langle \psi_i | M | \psi_i \rangle$  et la « moyenne sur les moyennes » est donc

$$\langle M \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | M | \psi_i \rangle \quad (8.6)$$

En insérant une relation de fermeture dans cette expression et en inversant l'ordre des facteurs, on trouve

$$\begin{aligned}
 \langle M \rangle &= \sum_i p_i \sum_n \langle \psi_i | n \rangle \langle n | M | \psi_i \rangle \\
 &= \sum_i p_i \sum_n \langle n | M | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle \\
 &= \sum_i p_i \text{tr} [M | \psi_i \rangle \langle \psi_i |] \\
 &= \text{tr}(M \rho)
 \end{aligned} \tag{8.7}$$

où on a défini la matrice densité

$$\rho = \sum_i p_i | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \tag{8.8}$$

La matrice densité est donc un opérateur hermitien qui représente une distribution de probabilités d'états quantiques et qui permet de calculer les valeurs moyennes des observables via la formule ci-dessus.

**Remarques :**

- ◆ La trace d'un opérateur est indépendante de la base utilisée, pourvu que la base soit orthonormée. En effet, considérons deux bases orthonormées, notées  $\{|n\rangle\}$  et  $\{|\phi_n\rangle\}$ . En insérant les relations de fermeture au besoin, on trouve

$$\begin{aligned}
 \text{tr} A &= \sum_n \langle n | A | n \rangle = \sum_n \sum_{m,l} \langle n | \phi_m \rangle \langle \phi_m | A | \phi_l \rangle \langle \phi_l | n \rangle \\
 &= \sum_n \sum_{m,l} \langle \phi_m | A | \phi_l \rangle \langle \phi_l | n \rangle \langle n | \phi_m \rangle \\
 &= \sum_{m,l} \langle \phi_m | A | \phi_l \rangle \langle \phi_l | \left[ \sum_n |n\rangle \langle n| \right] | \phi_m \rangle \\
 &= \sum_{m,l} \langle \phi_m | A | \phi_l \rangle \langle \phi_l | \phi_m \rangle \\
 &= \sum_m \langle \phi_m | A | \phi_m \rangle
 \end{aligned} \tag{8.9}$$

ce qui est bien la définition de la trace dans la base  $\{|\phi\rangle_n\}$ . Donc les expressions comme  $\text{tr} \rho$  et  $\text{tr}(\rho M)$  ont un caractère absolu, indépendant de la base utilisée.

- ◆ La trace d'un produit d'opérateurs est invariante lorsqu'on procède à une permutation cyclique des facteurs :  $\text{tr}(ABC) = \text{tr}(BCA) = \text{tr}(CAB)$ . En particulier,  $\text{tr}(\rho M) = \text{tr}(M\rho)$ .
- ◆ Les probabilités  $p_i$  sont normalisées :  $\sum_i p_i = 1$ . Cela se traduit aussi par l'équation

$$\text{tr} \rho = 1 \tag{8.10}$$

qui se démontre comme suit :

$$\text{tr} \rho = \sum_n \sum_i p_i \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \left[ \sum_n |n\rangle \langle n| \right] | \psi_i \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_i p_i = 1 \tag{8.11}$$

où nous avons utilisé la base orthonormée  $\{|n\rangle\}$ .

- ◆ Les états  $|\psi_i\rangle$  qui entrent dans la définition de  $\rho$  n'ont pas besoin d'être orthogonaux. Ils doivent cependant être normés.
- ◆ Si la distribution d'états définie par  $\rho$  ne compte qu'un seul état (donc  $p_1 = 1$ ), alors la matrice densité n'est rien d'autre que le projecteur sur cet état :  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$  et on dit alors que le système est dans un **état pur**. En revanche, si plus d'un état est nécessaire pour spécifier  $\rho$ , on dit que le système est dans un **état mixte**.
- ◆ On peut adopter le point de vue plus général que l'état d'un système en mécanique quantique est décrit non pas par un rayon dans un espace de Hilbert  $\mathcal{E}$ , mais par une matrice densité  $\rho$  définie sur cet espace. Le cas où la matrice densité peut s'exprimer en fonction d'un seul rayon,  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ , correspond à ce que nous avons couvert jusqu'ici dans ce cours, mais le cas général (état mixte) correspond à un **ensemble** de rayons (au sens de la mécanique statistique).

### Mécanique statistique

En mécanique statistique on décrit un système à l'aide d'un ensemble d'états microscopiques, chaque état ayant une certaine probabilité  $p_i$ . Ceci est exactement ce qu'accomplit la matrice densité. Ainsi, la distribution de Boltzmann à une température  $T$  est décrite par la matrice densité

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-H/k_B T} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-E_i/k_B T} |i\rangle\langle i| \quad Z = \text{tr} e^{-H/k_B T} \quad (8.12)$$

où  $H$  est le hamiltonien du système, dont les états propres et valeurs propres sont respectivement notés  $|i\rangle$  et  $E_i$ . La fonction de partition  $Z$  sert de facteur de normalisation, de sorte que les probabilités sont  $p_i = e^{-E_i/k_B T} / Z$ .

### 8.A.3 Évolution temporelle

Considérons un état mixte général et calculons la dérivée temporelle de la matrice densité en appliquant l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho}{dt} &= \sum_i p_i \left[ i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| + |\psi_i\rangle \left( i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi_i| \right) \right] \\ &= \sum_i p_i [H|\psi_i\rangle\langle\psi_i| - |\psi_i\rangle\langle\psi_i|H] \\ &= H\rho - \rho H = [H, \rho] \end{aligned} \quad (8.13)$$

En somme, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] \quad (8.14)$$

L'équation (8.14) porte le nom de von Neumann, mais n'est rien d'autre qu'une manifestation de l'équation de Schrödinger. Cette équation différentielle ressemble superficiellement à l'équation d'évolution des opérateurs dans le schéma de Heisenberg (voir éq. (1.20)), sauf pour le signe du commutateur qui est opposé. Mais en fait nous sommes toujours dans le schéma de Schrödinger et les observables du système sont en principe constantes dans le temps. Au contraire, dans le schéma de Heisenberg, la matrice densité serait constante dans le temps, car les états  $|\psi_i\rangle$  seraient alors constants.



### 8.A.4 Trace sur un sous-système

Nous généralisons ici la discussion de la section 8.A.1 en un théorème général :

#### Théorème 8.1 Trace partielle

Si un système  $A \cup B$  est globalement dans un état pur qu'on peut exprimer dans une base de  $A \cup B$  comme

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,m} \Psi_{n,m} |n\rangle |m\rangle \quad (8.15)$$

alors la matrice densité correspondante dans le système A est

$$\rho = \sum_{n,n'} |n\rangle \langle n'| \left[ \sum_m \Psi_{n,m} \Psi_{n',m}^* \right] \quad (8.16)$$

Autrement dit, l'élément de matrice  $\langle n' | \rho | n \rangle$  de la matrice densité dans A est

$$\langle n | \rho | n' \rangle = \sum_m \Psi_{n,m} \Psi_{n',m}^* \quad (8.17)$$

**Preuve:** La valeur moyenne d'un opérateur  $M \otimes \mathbb{I}$  dans  $A \cup B$  donne

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \langle \Psi | M \otimes \mathbb{I} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{n,m,n',m'} \langle n' | M | n \rangle_A \langle m' | \mathbb{I} | m \rangle_B \Psi_{n',m'}^* \Psi_{n,m} \\ &= \sum_{n,m,n',m'} M_{n'n} \delta_{mm'} \Psi_{n',m'}^* \Psi_{n,m} \\ &= \sum_{n,m,n'} M_{n'n} \Psi_{n',m}^* \Psi_{n,m} = \sum_{n,n'} M_{n'n} \rho_{nn'} = \text{tr}(\rho M) \end{aligned} \quad (8.18)$$

Cette relation étant valable pour toute observable  $M$ , incluant tous les projecteurs, il s'ensuit que l'expression (8.17) de l'élément de matrice de  $\rho$  est correcte.

Une façon différente d'exprimer le même résultat est la suivante :

$$\rho = \text{tr}_B |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (8.19)$$

où  $\text{tr}_B$  signifie ici une trace effectuée sur l'espace  $\mathcal{E}_B$ , c'est-à-dire sur l'environnement. En effet,

$$\begin{aligned} \text{tr}_B |\Psi\rangle \langle \Psi| &= \sum_{n,m,n',m'} \text{tr}_B (|n\rangle |m\rangle \langle n'| \langle m'|) \Psi_{n,m} \Psi_{n',m'}^* \\ &= \sum_{n,m,n',m',l} \sum_l \langle l | (|n\rangle |m\rangle \langle n'| \langle m'|) | l \rangle_B \Psi_{n,m} \Psi_{n',m'}^* \\ &= \sum_{n,m,n',m',l} \sum_l \delta_{lm} \delta_{lm'} \Psi_{n,m} \Psi_{n',m'}^* |n\rangle \langle n'| \\ &= \sum_{n,n',l} \sum_l \Psi_{n,l} \Psi_{n',l}^* |n\rangle \langle n'| = \sum_{n,n'} \rho_{nn'} |n\rangle \langle n'| = \rho \end{aligned} \quad (8.20)$$

### 8.A.5 Théorème de Gleason

La prémisses du théorème de Gleason<sup>1</sup> est que le but de la théorie quantique est d'assigner des probabilités à toutes les projections orthogonales possibles dans un espace de Hilbert. Par projections orthogonales, on entend des projections  $P_i$  (donc telles que  $P_i^2 = P_i$  et  $P_i^\dagger = P_i$ ) qui commutent entre elles :  $[P_i, P_j] = 0$ . Par exemple, les projections sur les valeurs propres différentes d'une observable sont des projections orthogonales, car les états propres (ou, dans le cas de dégénérescences, les espaces propres) associés sont mutuellement orthogonaux.

La théorie quantique pour un système donné doit donc nous permettre d'assigner une probabilité  $p(P)$  pour chaque projection  $P$ , avec les règles suivantes :

1.  $p(0) = 0$ . Autrement dit, la projection nulle a une probabilité nulle.
2.  $p(\mathbb{I}) = 1$ . Autrement dit, la projection identité est une événement certain.
3. Si  $P_1 P_2 = 0$ , alors  $p(P_1 + P_2) = p(P_1) + p(P_2)$ .

Étant données ces prémisses, le théorème de Gleason, que nous ne démontrerons pas ici, affirme qu'il doit exister un opérateur  $\rho$  tel que  $p(P) = \text{tr}(\rho P)$ , si la dimension de l'espace de Hilbert est supérieure à 2.

Donc l'existence de la matrice densité est une nécessité, pas seulement un truc parmi d'autres qui permet de stocker l'information sur les probabilités de différents rayons dans un ensemble.

### 8.A.6 Décomposition de Schmidt

Un état  $|\Psi\rangle$  dans  $A \cup B$  ne peut pas toujours être écrit sous la forme d'un produit tensoriel  $|\alpha\rangle_A |\beta\rangle_B$ ; en général, il s'exprime plutôt comme une somme de produits tensoriels, comme dans le développement général sur une base donnée :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,m} \Psi_{n,m} |n\rangle_A |m\rangle_B \quad (8.21)$$

Par contre, on peut toujours exprimer  $|\Psi\rangle$  comme une somme minimale de produits tensoriels, avec un nombre  $n_S$  de termes qu'on appelle le **nombre de Schmidt**. Ceci est exprimé dans le théorème suivant :

#### **Théorème 8.2**

Un état  $|\Psi\rangle$  de l'espace produit  $\mathcal{E}_A \otimes \mathcal{E}_B$  peut s'exprimer comme une somme de  $n_S$  produits tensoriels

$$|\Psi\rangle = \sum_i^{n_S} \sqrt{p_i} |i\rangle_A |i\rangle_B \quad (8.22)$$

1. A.M. Gleason, *Measures on the closed subspaces of a Hilbert space*, Journal of Mathematics and Mechanics 6 : 885893 (1957).

où les  $p_i$  sont les valeurs propres de la matrice densité  $\rho = \text{tr}_B |\Psi\rangle\langle\Psi|$ , qui sont au nombre de  $n_s$ , dit **nombre de Schmidt**. Les  $n_s$  états  $|i\rangle_A$  sont mutuellement orthogonaux, de même que les  $n_s$  états  $|i\rangle_B$ .

**Preuve:** Commençons par utiliser sur  $\mathcal{E}_A$  la base des états propres de  $\rho$ , qu'on va justement désigner par  $|i\rangle_A$ . La décomposition générale (8.21) s'écrit alors

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,m} \Psi_{i,m} |i\rangle_A |m\rangle_B = \sum_i |i\rangle_A |\tilde{i}\rangle_B \quad (8.23)$$

où on définit

$$|\tilde{i}\rangle_B = \sum_m \Psi_{i,m} |m\rangle_B \quad (8.24)$$

Les états  $|\tilde{i}\rangle_B$  ne sont pas, a priori, normalisés ou orthogonaux. Calculons maintenant la matrice densité

$$\begin{aligned} \rho &= \text{tr}_B |\Psi\rangle\langle\Psi| \\ &= \sum_{i,j} \text{tr}_B [ |i\rangle\langle j|_A \otimes |\tilde{i}\rangle\langle\tilde{j}|_B ] \\ &= \sum_{i,j} |i\rangle\langle j|_A \sum_m \langle m|\tilde{i}\rangle_B \langle\tilde{j}|m\rangle_B \\ &= \sum_{i,j} |i\rangle\langle j|_A \sum_m \langle\tilde{j}|m\rangle_B \langle m|\tilde{i}\rangle_B \\ &= \sum_{i,j} |i\rangle\langle j|_A \langle\tilde{j}|\tilde{i}\rangle_B \end{aligned} \quad (8.25)$$

Mais par hypothèse les  $|i\rangle$  sont les états propres de  $\rho$  ; donc on peut aussi écrire

$$\rho = \sum_i p_i |i\rangle\langle i|_A \quad (8.26)$$

On conclut que

$$\langle\tilde{j}|\tilde{i}\rangle_B = p_i \delta_{ij} \quad (8.27)$$

Donc, après tout, les états  $|\tilde{i}\rangle$  sont orthogonaux ; ils ne sont simplement pas normalisés. Pour les normaliser, on les multiplie par  $p_i^{-1/2}$  et on définit

$$|i\rangle_B = \frac{1}{\sqrt{p_i}} |\tilde{i}\rangle_B \quad (8.28)$$

La matrice densité prend alors la forme (8.22).

### 8.A.7 Enchevêtrement

Un état est dit **enchevêtré** entre les systèmes A et B si le nombre de Schmidt est supérieur à 1, autrement dit si la matrice densité définie sur A comporte plus qu'une valeur propre. On emploie aussi les synonymes **intrication** et **état intriqué** (en anglais *entanglement*). Deux systèmes A et B sont dans un état enchevêtré si on ne peut pas écrire l'état du système global comme un produit tensoriel  $|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$ , mais seulement comme une combinaison de plusieurs produits tensoriels.

La signification profonde de l'enchevêtrement est que les deux systèmes A et B, dans ce type d'état, ne sont pas indépendants, même si leur interaction est nulle, c'est-à-dire même si le hamiltonien

global est la somme  $H_A + H_B$  de deux termes agissant séparément sur chaque système. En effet, suite à une mesure effectuée sur le système  $A$ , l'état global va changer en se projetant sur un espace propre de l'observable mesurée sur  $A$ , et cela aura un effet sur les résultats possibles de mesures effectuées sur  $B$ .

Par exemple, supposons que  $A$  et  $B$  sont des systèmes à deux niveaux, chacun décrit par une base  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ . Les quatre états de base du système total  $A \cup B$  sont

$$|0\rangle|0\rangle, |0\rangle|1\rangle, |1\rangle|0\rangle \text{ et } |1\rangle|1\rangle \quad (8.29)$$

Supposons que le système global soit dans l'état enchevêtré

$$|\Psi\rangle = \frac{|0\rangle|0\rangle + |1\rangle|1\rangle}{\sqrt{2}} \quad (8.30)$$

A priori, le système  $A$  a une probabilité égale d'être mesuré dans l'état  $|0\rangle$  et dans l'état  $|1\rangle$ . Mais une fois cette mesure effectuée, sans aucune intervention sur le système  $B$ , le résultat de la mesure de l'état sur  $B$  est certain : si on obtient le résultat 1 sur  $A$ , le système sera ensuite dans l'état  $|1\rangle|1\rangle$  et une mesure sur le système  $B$  donnera 1 avec certitude. De même, si on obtient le résultat 0 sur  $A$ , alors la même mesure sur le système  $B$  donnera 0 avec certitude, même si aucune interaction réelle n'existe entre les deux systèmes (une telle interaction a dû cependant exister dans le passé pour que l'état enchevêtré puisse avoir été mis en place). Cette discussion sera reprise à la section 8.C.1 plus bas.

## B Le processus de mesure

### 8.B.1 Évolution temporelle de la matrice densité : systèmes découplés

Supposons que le système d'intérêt ( $A$ ) et son environnement ( $B$ ) soient découplés, c'est-à-dire que le hamiltonien global est la somme de deux termes indépendants :  $H = H_A \otimes \mathbb{I} + \mathbb{I} \otimes H_B$ . Dans ce cas, les états de  $A$  et  $B$  évoluent séparément, selon deux opérateurs d'évolutions distincts :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_A &= U_A(t)|\psi(0)\rangle_A = e^{-iH_A t/\hbar} |\psi(0)\rangle_A \\ |\phi(t)\rangle_B &= U_B(t)|\phi(0)\rangle_B = e^{-iH_B t/\hbar} |\phi(0)\rangle_B \end{aligned} \quad (8.31)$$

Dans ce cas, la matrice densité associée à un état pur dans  $A \cup B$  évolue dans le temps de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \text{tr}_B |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \\ &= \text{tr}_B [U(t)|\Psi\rangle\langle\Psi|U^\dagger(t)] \\ &= \text{tr}_B [U_A(t)U_B(t)|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|U_A^\dagger(t)U_B^\dagger(t)] \\ &= U_A(t) \text{tr}_B [U_B(t)|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|U_B^\dagger(t)] U_A^\dagger(t) \\ &= U_A(t) \text{tr}_B [|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|U_B^\dagger(t)U_B(t)] U_A^\dagger(t) \\ &= U_A(t) \text{tr}_B [|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|] U_A^\dagger(t) \end{aligned}$$

$$= U_A(t)\rho(0)U_A^\dagger(t) \quad (8.32)$$

À la 4<sup>e</sup> ligne, on a extirpé  $U_A(t)$  de la trace, car cette dernière n'affecte pas les opérateurs qui n'agissent que sur  $\mathcal{E}_A$ . À la 5<sup>e</sup> ligne on a utilisé la propriété cyclique de la trace et, à la 6<sup>e</sup>, le caractère unitaire de  $U_B$ .

Notons que si  $\rho$  est initialement un état pur, c'est-à-dire si  $\rho(0) = |\psi\rangle\langle\psi|_A$ , alors il restera toujours un état pur, car

$$\rho(t) = U_A(t)|\psi\rangle\langle\psi|_A U_A^\dagger(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|_A \quad \text{où} \quad |\psi(t)\rangle_A = U_A(t)|\psi\rangle_A \quad (8.33)$$

### 8.B.2 Évolution non unitaire

Nous allons montrer, via un exemple simple, que si les systèmes A et B interagissent, alors un état pur de A peut évoluer vers un état mixte. Retournons pour cela à l'exemple des deux spins, étudié en début de chapitre. Nous allons utiliser le hamiltonien suivant :

$$H = \lambda\hbar\sigma_x \otimes \sigma_x \quad (8.34)$$

Il ne s'agit bien sûr que d'un modèle-jouet, destiné à prouver un point. Nous pouvons supposer que des termes supplémentaires, par exemple des champs magnétiques, ont été imposés aux deux spins, afin de les préparer chacun dans les états voulu  $|\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\rangle$ , comme en résonance magnétique. Mais à partir de  $t = 0$  ces termes sont nuls et que seul le hamiltonien ci-dessus est en action.

L'opérateur d'évolution est

$$U(t) = e^{-i\lambda t\sigma_x \otimes \sigma_x} \quad (8.35)$$

Si on développe l'exponentielle en série et qu'on utilise la propriété  $(\sigma_x \otimes \sigma_x)^2 = \mathbb{I} \otimes \mathbb{I}$ , on trouve le résultat suivant, comme pour l'exponentielle d'une matrice de Pauli simple :

$$U(t) = \cos \lambda t - i\sigma_x \otimes \sigma_x \sin \lambda t \quad (8.36)$$

Supposons maintenant que le système complet soit initialement dans l'état  $|\Psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle$ . La matrice densité initiale est donc

$$\rho(0) = \text{tr}_B |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle\langle\uparrow|\langle\downarrow| = \text{tr}_B [|\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \otimes |\downarrow\rangle\langle\downarrow|_B] = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \quad (8.37)$$

et le système A est dans un état pur également. Par contre, l'évolution de la matrice densité dans le temps est

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \text{tr}_B U(t)[|\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \otimes |\downarrow\rangle\langle\downarrow|_B]U^\dagger(t) \\ &= \text{tr}_B \left\{ [\cos \lambda t - i\sigma_x \otimes \sigma_x \sin \lambda t][|\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \otimes |\downarrow\rangle\langle\downarrow|_B][\cos \lambda t + i\sigma_x \otimes \sigma_x \sin \lambda t] \right\} \end{aligned} \quad (8.38)$$

Cette expression a été délibérément mise sous la forme d'une somme de produits de produits tensoriels d'opérateurs. Rappelons que les produits de produits tensoriels se font ainsi :

$$(A \otimes B)(A' \otimes B') = AA' \otimes BB' \quad (8.39)$$

Une fois développée, l'expression de  $\rho(t)$  ci-dessus compte quatre termes :

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad & \cos^2 \lambda t |\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \text{tr}_B |\downarrow\rangle\langle\downarrow|_B \\
 \text{(b)} \quad & \sin^2 \lambda t (\sigma_x |\uparrow\rangle\langle\uparrow| \sigma_x)_A \text{tr}_B (\sigma_x |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \sigma_x)_B \\
 \text{(c)} \quad & i \cos \lambda t \sin \lambda t (|\uparrow\rangle\langle\uparrow| \sigma_x)_A \text{tr}_B (|\downarrow\rangle\langle\downarrow| \sigma_x)_B \\
 \text{(d)} \quad & -i \cos \lambda t \sin \lambda t (\sigma_x |\uparrow\rangle\langle\uparrow|)_A \text{tr}_B (\sigma_x |\downarrow\rangle\langle\downarrow|)_B
 \end{aligned}$$

Notons que  $\sigma_x |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$  et  $\langle\downarrow| \sigma_x = \langle\uparrow|$ . Donc les traces sur  $B$  des deux termes (c) et (d) ci-dessus sont nulles, car les opérateurs  $|\downarrow\rangle\langle\uparrow|$  et  $|\uparrow\rangle\langle\downarrow|$  sont hors diagonale. Par contre, dans (b), la propriété cyclique de la trace donne  $\text{tr}(\sigma_x |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \sigma_x) = \text{tr}(|\downarrow\rangle\langle\downarrow| \sigma_x^2) = \text{tr}(|\downarrow\rangle\langle\downarrow|) = 1$ . Il reste donc

$$\rho(0) = \cos^2 \lambda t |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \sin^2 \lambda t |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = \begin{pmatrix} \cos^2 \lambda t & 0 \\ 0 & \sin^2 \lambda t \end{pmatrix} \quad (8.40)$$

Cette matrice densité décrit un état mixte. La probabilité de trouver le premier spin dans l'état  $|\downarrow\rangle$ , initialement nulle, augmente avec le temps.

Comparons cette situation à celle d'un seul spin  $\frac{1}{2}$  dans un champ magnétique transverse, avec hamiltonien  $H = \hbar \lambda \sigma_x$ . L'opérateur d'évolution est  $\exp(-i \lambda t \sigma_x)$  et la matrice densité, si elle est initialement la même que dans le problème des deux spins en interaction, serait, au bout d'un temps  $t$ ,

$$\begin{aligned}
 \rho(t) &= U(t) \rho(0) U^\dagger(t) \\
 &= \begin{pmatrix} \cos \lambda t & -i \sin \lambda t \\ -i \sin \lambda t & \cos \lambda t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \lambda t & i \sin \lambda t \\ i \sin \lambda t & \cos \lambda t \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \cos^2 \lambda t & \frac{1}{2} i \sin(2\lambda t) \\ -\frac{1}{2} i \sin(2\lambda t) & \sin^2 \lambda t \end{pmatrix} \quad (8.41)
 \end{aligned}$$

La différence entre les deux matrices densité est la présence d'éléments hors diagonale dans l'état pur ci-dessus, alors que les éléments correspondants de l'état mixte sont nuls.

Le fait que la matrice densité (8.41) de l'état pur ait des éléments hors diagonale est intimement lié au fait qu'il s'agit d'un état pur, un projecteur  $|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ . Les éléments hors diagonale de la matrice densité sont généralement appelés les **cohérences**. En revanche, ces éléments hors diagonale n'existent pas, ou plutôt ne se développent pas, dans le cas de l'état mixte étudié plus haut.

### 8.B.3 Décohérence et réduction du paquet d'ondes

La mécanique quantique, dans sa formulation originale, a ceci d'étrange que l'évolution dans le temps d'un état se fait de deux manières radicalement différentes :

- Une évolution unitaire, effectuée via un opérateur d'évolution  $U(t)$ , lorsque le système est isolé.
- Une évolution subite, assimilable à une projection, lorsque le système est l'objet d'une mesure.

Cette dualité doit être artificielle, c'est-à-dire qu'elle ne peut être fondamentale. Elle reflète la difficulté de traiter théoriquement le processus de mesure comme tel.

Le processus de mesure implique une interaction entre un système quantique A et un appareil macroscopique E, comportant un très grand nombre de degrés de liberté et constituant l'environnement du système. Cet appareil pourrait être conçu comme l'union d'un degré de liberté particulier, appelé **indicateur** (I), qui peut être contrôlé et ne prend que des valeurs simples donnant le résultat de la mesure, avec un environnement complexe E', de sorte que  $E = I \cup E'$ . Le système complet est alors l'union  $A \cup E$ .

Le hamiltonien du système isolé,  $H_A$ , doit être augmenté d'un hamiltonien décrivant l'appareil,  $H_E$ , et l'interaction entre l'appareil et le système,  $H_{AE}$ . On peut supposer que l'union  $A \cup E$  est un système isolé, et que l'évolution dans  $A \cup E$  est unitaire. Avant que la mesure soit effectuée, l'interaction  $H_{AE}$  est négligeable; mais celle-ci devient soudainement importante lorsque le processus de mesure est entamé, pendant un temps  $t_{\text{mes}}$ , le temps de mesure. Avant la mesure, on peut supposer, aux fins de l'argument, que le système A est dans un état pur, ce qui revient à dire que l'état de l'union  $A \cup E$  est un produit tensoriel  $|\psi\rangle_A |\phi\rangle_E$ . Par contre, en raison de l'interaction  $H_{AE}$ , la matrice densité  $\rho$  de A va évoluer vers un état mixte. Autrement dit, l'état du système A va s'enchevêtrer avec son environnement E (l'appareil de mesure).

C'est ce qui se produit dans le système simple étudié en section 8.B.1. Par contre, ce système est beaucoup trop simple pour représenter le processus de mesure, car le système B, qui représente l'environnement, n'est pas complexe, c'est-à-dire ne constitue pas un appareil « classique ». Si la matrice densité initiale étudiée en 8.B.1 avait comporté des cohérences, l'évolution du système ne les aurait pas éliminées (sauf peut-être à des instants précis). En revanche, si le système interagit avec un environnement complexe, donc « classique », non seulement la matrice densité évoluerait-elle vers un état mixte, mais les cohérences seront pratiquement indétectables, comme si elles étaient nulles. En effet, ces cohérences résident sur des degrés de liberté très nombreux, non contrôlés et sont sujettes à des oscillations rapides. La moyenne statistique de ces cohérences sur un sous-ensemble petit, mais encore complexe, de l'environnement, serait nulle (effet de *granularité*, ou *coarse-graining*, en anglais). Ce phénomène très subtil porte le nom de **décohérence** et constitue la véritable transition entre le régime quantique et le régime classique. Il se produit sur une échelle de temps appelée « temps de décohérence », qui dépend de l'intensité de l'interaction  $H_{AE}$ .

Supposons, pour simplifier les choses, que le système A comporte deux états ( $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ ) et que l'indicateur I comporte deux états  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  qui correspondent aux deux résultats possibles de la mesure du spin dans A. Après la mesure, le système formé de A et de l'indicateur I est dans un état mixte (dû à l'interaction avec l'environnement E' de l'indicateur) :

$$\rho_{A \cup I} = p_{\uparrow} |\uparrow\rangle \langle \uparrow| \otimes |\uparrow\rangle \langle \uparrow| + p_{\downarrow} |\downarrow\rangle \langle \downarrow| \otimes |\downarrow\rangle \langle \downarrow| \quad (8.42)$$

Cet état mixte représente la « réduction du paquet d'ondes ». Si la mesure donne  $\uparrow$ , alors l'état de A se réduit à  $|\uparrow\rangle$ , et si la mesure est  $\downarrow$ , l'état du système se réduit à  $|\downarrow\rangle$ . Cette affirmation soulève une importante mais difficile question d'**interprétation** de la mécanique quantique. On pourrait penser, par exemple, que la conscience de l'observateur doit faire partie de l'appareil de mesure, de sorte qu'une fois le résultat  $\uparrow$  sorti, l'observateur bifurque dans cet état et se comporte comme si les autres possibilités n'étaient pas réalisées. Cette interprétation approximative du processus de mesure est conforme à l'interprétation dite des « mondes multiples » ou des « états relatifs », proposée par Everett en 1957.<sup>2</sup> D'autres interprétations existent, cependant.

La décohérence est un sujet recherche actif. Son rôle dans l'interprétation du processus de mesure

2. Hugh Everett, *Relative State Formulation of Quantum Mechanics*, Reviews of Modern Physics **29** 454462 (1957).

et dans les fondements de la mécanique quantique est encore sujet à débats, mais la réflexion sur ce sujet s'est amplifiée depuis les années 1960 et a contribué beaucoup à améliorer notre compréhension des fondements de la mécanique quantique.

## C Paradoxes de la réalité quantique

### 8.C.1 Paradoxe d'Einstein-Podolsky-Rosen

Les efforts d'Albert Einstein pour démontrer que la mécanique quantique, telle que formulée en 1925-1926, est une théorie incomplète, culminèrent dans un article célèbre publié en 1935 avec ses collaborateurs Podolsky et Rosen.<sup>3</sup> Cet article et le paradoxe qu'il décrit sont par conséquent désignés par l'acronyme EPR, d'après ses auteurs. L'expérience de pensée décrite dans cet article implique la quantité de mouvement d'une paire de particules. Celle que nous allons décrire, plus simple, implique le spin des particules, et a été proposée plus tard by John Bell :<sup>4</sup> lors d'un processus nucléaire, une paire de particules est produite (un électron et un positron, par exemple) et les deux particules s'éloignent rapidement de l'origine, dans des directions opposées. Par contre, les spins des deux particules sont enchevêtrés, car le spin total doit être nul, ce qui se traduit par l'état initial de spins suivant :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B] \quad (8.43)$$

où les indices A et B réfèrent aux deux particules.

Le paradoxe est le suivant. Si on mesure, après un certain temps, le spin de la particule A, l'état du système global se réduit à l'un des deux termes ci-haut, en raison du postulat sur la réduction du paquet d'ondes. Par exemple, si on trouve que le spin de la particule A est  $\uparrow$ , alors l'état subséquent du système est  $|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B$ , ce qui entraîne qu'une mesure du spin de la particule B va nécessairement donner  $\downarrow$ . Or, les particules peuvent, au moment de la mesure, être très éloignées l'une de l'autre, de sorte que la lumière prend un temps non négligeable pour se rendre de l'une à l'autre. Ne pourrait-on pas utiliser ce système pour communiquer plus rapidement que la vitesse de la lumière? Deux observateurs pourraient s'entendre pour mesurer les spins des particules A et B, respectivement, à des temps très rapprochés (A tout juste avant B), de sorte qu'un signal lumineux n'ait pas le temps de se rendre de A à B dans l'intervalle qui sépare les deux mesures. Si l'observateur B observe un spin  $\downarrow$ , il est certain que l'observateur A a observé un spin  $\uparrow$ , ou vice-versa. Donc, l'observateur 2 a une certitude sur un événement se produisant hors du cône de lumière, ce qui semble violer le principe de causalité en relativité (« une interaction ne peut se propager plus rapidement que la vitesse de la lumière »).

Est-il possible de transmettre de l'information en utilisant ce truc? Non, car l'observateur A ne contrôle pas le résultat de sa mesure : il est aléatoire, avec une probabilité  $\frac{1}{2}$  de donner  $\uparrow$  et  $\frac{1}{2}$  de donner  $\downarrow$ . Donc l'observateur A ne peut pas encoder un message dans ces mesures et aucune information ne peut être transmise à l'observateur B.

3. A. Einstein, B. Podolsky, et N. Rosen, *Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?* Phys. Rev. **47** 777 (1935).

4. J. Bell, *On the Einstein Podolsky Rosen Paradox*, Physics 1 (3) : 195200 (1964).



Par contre, il y a tout de même un aspect troublant à ce paradoxe : les deux particules sont dans un état enchevêtré de spin, et elles conservent cet enchevêtrement même si elles n'ont plus de lien causal, en vertu de la relativité. En un mot : le paradoxe montre que la mécanique quantique, à défaut de violer le principe de *causalité*, viole le principe de *localité*. Einstein, Podolsky et Rosen croyaient avoir démontré, par ce paradoxe, que la théorie quantique est incomplète, et croyaient avoir donné un argument fort en faveur de l'existence d'une **théorie à variable cachée** qui pourrait supplanter la mécanique quantique.

Qu'est-ce qu'une « théorie à variable cachée » ? C'est une théorie hypothétique qui apporterait une description plus complète de la réalité, dont la mécanique quantique serait une limite statistique, comme la thermodynamique peut se déduire de la mécanique statistique. Dans une théorie à variable cachée, les quantités physiques ont des valeurs bien déterminées en tout temps et l'indéterminisme n'existe pas fondamentalement. L'incertitude inhérente à la mécanique quantique ne serait alors que le résultat de notre connaissance imparfaite du système.

### 8.C.2 Le paradoxe de Greenberger-Horne-Zeilinger

Le théorème de Bell, formulé en 1964, affirme qu'aucune théorie à variable cachée locale ne peut expliquer tous les résultats de la mécanique quantique. Bell suppose qu'une théorie à variable cachée locale existe et démontre ensuite des inégalités qui devraient être respectées par les statistiques de mesures de variables de type EPR comportant deux particules. Or les règles de la mécanique quantique prédisent que ces inégalités devraient être violées par l'expérience.

Au lieu de décrire en détail la situation étudiée par Bell, nous allons plutôt étudier un système à trois particules (ou trois observateurs) qui a l'avantage de mener à une prédiction précise (une égalité, plutôt qu'une inégalité). Ce système fut décrit en premier par Greenberger, Horne et Zeilinger en 1989.<sup>5</sup>

On considère un système à trois particules de spin  $\frac{1}{2}$ , qui sont ensemble au temps  $t = 0$  et qui s'éloignent ensuite l'une de l'autre, chacune vers un observateur distant. Les trois observateurs seront désignés par les lettres A, B et C. Chacun des trois observateurs peut mesurer la composante en  $x$  du spin, ou la composante en  $y$ . Les deux états propres de  $\sigma_z$  seront notés  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ , alors que les deux états propres de  $\sigma_x$  seront notés  $|\uparrow\rangle_x$  et  $|\downarrow\rangle_x$  et les deux états propres de  $\sigma_y$   $|\uparrow\rangle_y$  et  $|\downarrow\rangle_y$ .

On suppose que l'état initial des spins est le suivant :

$$|\Psi\rangle_{\text{GHZ}} = \frac{|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (8.44)$$

C'est un état enchevêtré entre les trois particules.

Supposons maintenant que les observateurs A, B et C s'entendent sur le « jeu » suivant : À chacun on peut demander de mesurer la valeur de  $X = \sigma_x$  (ou « question X »), ou de mesurer la valeur de  $Y = \sigma_y$  (ou « question Y »). Un arbitre prépare alors, à l'avance, une série de questions pour les trois joueurs, qui leur sont remises dans une enveloppe scellée. Ces questions sont de deux types :

1. On pose la question X aux trois joueurs.

5. Daniel M. Greenberger, Michael A. Horne et Anton Zeilinger, *Bell's Theorem, Quantum Theory, and Conceptions of the Universe*, M. Kafatos (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 69-72 (1989). Voir aussi <http://arxiv.org/abs/0712.0921v1>

2. On pose la question X à l'un des trois joueurs et la question Y aux deux autres.

À la fin, on compile les résultats et on accorde un point à l'équipe si le produit des réponses à la question 1 est  $-1$ , et un point si le produit des réponses à la question 2 est  $+1$ . Bien sûr, les joueurs ne savent pas à l'avance quelle question sera posée, et lorsque chacun d'eux lit les instructions qui lui sont destinées, il ne connaît pas celles destinées à ses partenaires. Ils ne savent pas non plus si on pose la question 1 ou la question 2 globalement : ils ne connaissent que la question spécifique qui leur est posée (X ou Y). Pour équilibrer les possibilités, la question 2 est posée trois fois plus souvent que la question 1.

Si la question 1 est posée, il est utile d'exprimer l'état GHZ en fonction des états propres de  $\sigma_x$ . Comme

$$|\uparrow\rangle_x = \frac{|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad |\downarrow\rangle_x = \frac{|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (8.45)$$

on a, inversement,

$$|\uparrow\rangle = \frac{|\uparrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x}{\sqrt{2}} \quad |\downarrow\rangle = \frac{|\uparrow\rangle_x - |\downarrow\rangle_x}{\sqrt{2}} \quad (8.46)$$

et l'état GHZ peut s'écrire ainsi :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_{\text{GHZ}} = \frac{1}{4} \bigg[ & |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + \\ & |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x - |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + \\ & |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x - |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x - |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x - |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x \bigg] \quad (8.47) \end{aligned}$$

Dans cette expression, tous les termes comportant un nombre impair de  $|\uparrow\rangle_x$  s'annulent et il reste

$$|\Psi\rangle_{\text{GHZ}} = \frac{1}{2} \bigg[ |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x \bigg] \quad (8.48)$$

Supposons que les trois joueurs procèdent à la mesure dans l'ordre A, B, C. Supposons aussi que la question 1 est posée. Si A obtient  $X = 1$  (c'est-à-dire  $|\uparrow\rangle_x$ ), alors l'état est ensuite projeté sur

$$|\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x + |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x \quad (8.49)$$

Si B obtient  $X = 1$ , alors l'état est projeté sur  $|\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x$  et C ne peut qu'obtenir  $X = -1$  (sans le savoir à ce moment-là, bien sûr). Dans ce cas, le produit  $X_A X_B X_C$  est  $-1$ . On vérifie facilement que c'est le cas pour tous les résultats possibles à la question 1, car tous les termes de l'état GHZ comportent un nombre impair de  $|\downarrow\rangle_x$ .

Si la question 2 est posée, alors il est plus utile d'exprimer l'état GHZ en fonction des états propres de  $\sigma_y$  pour deux des joueurs. Supposons, aux fins de l'argument, que ces joueurs sont B et C. On sait que

$$|\uparrow\rangle_y = \frac{|\uparrow\rangle + i|\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad |\downarrow\rangle_y = \frac{|\uparrow\rangle - i|\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (8.50)$$

et donc

$$|\uparrow\rangle = \frac{|\uparrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_y}{\sqrt{2}} \quad |\downarrow\rangle = \frac{|\uparrow\rangle_y - |\downarrow\rangle_y}{\sqrt{2}i} \quad (8.51)$$

et l'état GHZ peut s'écrire ainsi :

$$|\Psi\rangle_{\text{GHZ}} = \frac{1}{4} \left[ |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y + |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y + \right. \\ \left. |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y - |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y - |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y - \right. \\ \left. |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y - |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y \right] \quad (8.52)$$

Dans cette expression, tous les termes comportant un nombre pair de  $|\uparrow\rangle_{x,y}$  s'annulent et il reste

$$|\Psi\rangle_{\text{GHZ}} = \frac{1}{2} \left[ |\uparrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y + |\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_y |\downarrow\rangle_y + |\downarrow\rangle_x |\downarrow\rangle_y |\uparrow\rangle_y \right] \quad (8.53)$$

Si la question 2 est posée, le nombre de  $-1$  sera toujours pair, et le produit des réponses sera toujours  $+1$ .

En somme, si on suit les règles de la mécanique quantique, les joueurs vont récolter avec certitude un point à chaque question. Ils sont sûr d'obtenir la note maximale.

Qu'en serait-il si une théorie à variable cachée locale s'appliquait? Dans ce cas, les résultats des mesures  $X_{A,B,C}$  et  $Y_{A,B,C}$  sont prédéterminés par la théorie et ne sont pas affectés par la mesure, surtout pas par une mesure effectuée par un observateur différent. On peut donc manipuler les valeurs de  $X_{A,B,C}$  et de  $Y_{A,B,C}$  comme des quantités objectives, sans référence au contexte de la mesure : «  $X_A$  est  $X_A$ , un point c'est tout! Pas besoin d'affubler le symbole d'un élément additionnel rappelant le contexte de sa mesure ». La situation « gagnante à tout coup » requiert

$$X_A X_B X_C = -1 \quad X_A Y_B Y_C = 1 \quad Y_A X_B Y_C = 1 \quad Y_A Y_B X_C = 1 \quad (8.54)$$

En multipliant ces quatre expressions, on trouve

$$(X_A X_B X_C)(X_A Y_B Y_C)(Y_A X_B Y_C)(Y_A Y_B X_C) = -1 \quad (8.55)$$

mais cette expression vaut aussi

$$X_A^2 X_B^2 X_C^2 Y_A^2 Y_B^2 Y_C^2 = 1 \quad (8.56)$$

Nous avons donc une contradiction! La situation gagnante est impossible dans le cadre d'une théorie à variable cachée.

On peut même montrer que la meilleure stratégie possible pour les trois joueurs, dans ce cadre, serait de répondre systématiquement  $+1$  à toutes les questions. Ils gagneraient alors un point trois fois sur quatre (la question 2 étant naturellement posée trois fois plus souvent que la question 1).

Une chose est sûre cependant : une théorie à variables cachée locale serait incompatible avec les prédictions de la mécanique quantique.

### 8.C.3 Inégalité de Clauser-Horne-Shimony-Holt

Les arguments originaux de Bell ont été formulés à l'aide d'une expérience de pensée impliquant deux observateurs et non trois. Nous allons présenter ici non pas l'argument original de Bell, mais un cas particulier proposé par Clauser, Horne, Shimony et Holt en 1969.<sup>6</sup> Cet argument mène à

6. J.F. Clauser, M.A. Horne, A. Shimony, R.A. Holt, *Proposed experiment to test local hidden-variable theories*, Phys. Rev. Lett. 23 (15) : 8804 (1969).

une relation d'inégalité entre des corrélations de mesures effectuées par les deux observateurs, dite **inégalité CHSH**, très souvent décrite simplement comme un cas particulier des **inégalités de Bell**.

Désignons ces deux observateurs par les symboles A et B (« Alice » et « Bob ») et supposons que ces deux observateurs peuvent mesurer la projection du spin d'une particule dans une direction arbitraire  $\mathbf{e}_A$  (pour Alice) et  $\mathbf{e}_B$  (pour Bob). On accumule les données afin de mesurer la fonction de corrélation

$$E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B) := \langle \boldsymbol{\sigma}_A \cdot \mathbf{e}_A \boldsymbol{\sigma}_B \cdot \mathbf{e}_B \rangle \quad (8.57)$$

où  $\boldsymbol{\sigma}_A$  et  $\boldsymbol{\sigma}_B$  agissent sur les spins A et B respectivement.

Faisons maintenant l'hypothèse que la mécanique quantique est une théorie effective, provenant d'une théorie à variable cachée parfaitement locale. Nous allons désigner collectivement la ou les variables cachées par  $\lambda$ . Il doit donc exister, dans cette théorie, une fonction  $A(\lambda, \mathbf{e}_A)$ , qui prend les valeurs  $\pm 1$  et qui donne à coup sûr la mesure effectuée par A le long de l'axe  $\mathbf{e}_A$ , pour une valeur donnée de  $\lambda$ . De même il existe une fonction  $B(\lambda, \mathbf{e}_B) = \pm 1$  qui fait la même chose pour B. Le paramètre  $\lambda$  varie d'une paire EPR à la suivante, mais est le même en A et en B pour une paire donnée. La valeur de  $\lambda$  nous est inconnue (d'où l'expression « variable cachée ») mais elle détermine de manière certaine le résultat des mesures. Par contre, il existe une certaine distribution  $P(\lambda)$  de valeurs de  $\lambda$ , comme en mécanique statistique. Dans cette théorie, la corrélation est donnée par

$$E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B) = \int d\lambda P(\lambda) A(\lambda, \mathbf{e}_A) B(\lambda, \mathbf{e}_B) \quad (8.58)$$

avec les contraintes

$$P(\lambda) \geq 0 \quad \text{et} \quad \int d\lambda P(\lambda) = 1 \quad (8.59)$$

Encore une fois, le symbole  $\lambda$  peut représenter un grand nombre de variables et la mesure d'intégration  $d\lambda$  doit être comprise dans ce sens. On pourrait tout aussi bien écrire  $\sum_\lambda$  pour être très général. Par contre, la probabilité  $P(\lambda)$  ne dépend pas des axes de mesure  $\mathbf{e}_A$  et  $\mathbf{e}_B$ , qui peuvent être choisis après l'émission de la paire de particules.

### **Théorème 8.3 Inégalité CHSH**

Supposons qu'une théorie à variable cachée régisse les mesures des observateurs A et B, mesures séparées par un intervalle de genre espace, donc sans lien causal. Les mesures de spin sont effectuées selon des axes programmés à l'avance  $\mathbf{e}_A$  ou  $\mathbf{e}'_A$  pour A, et  $\mathbf{e}_B$  ou  $\mathbf{e}'_B$  pour B. Définissons la quantité

$$C = E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B) + E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}'_B) + E(\mathbf{e}'_A, \mathbf{e}'_B) - E(\mathbf{e}'_A, \mathbf{e}_B) \quad (8.60)$$

alors on a l'inégalité suivante :

$$|C| \leq 2 \quad (8.61)$$

**Preuve:** Pour démontrer cette inégalité, on introduit la fonction

$$S(\lambda) = A(\lambda, \mathbf{e}_A) B(\lambda, \mathbf{e}_B) + A(\lambda, \mathbf{e}_A) B(\lambda, \mathbf{e}'_B) + A(\lambda, \mathbf{e}'_A) B(\lambda, \mathbf{e}'_B) - A(\lambda, \mathbf{e}'_A) B(\lambda, \mathbf{e}_B) \quad (8.62)$$

telle que

$$C = \int d\lambda P(\lambda) S(\lambda) \quad (8.63)$$

On peut écrire  $S(\lambda)$  sous la forme suivante :

$$A(\lambda, \mathbf{e}_A)[B(\lambda, \mathbf{e}_B) + B(\lambda, \mathbf{e}'_B)] + A(\lambda, \mathbf{e}'_A)[B(\lambda, \mathbf{e}'_B) - B(\lambda, \mathbf{e}_B)] \quad (8.64)$$

Comme  $B(\lambda, \mathbf{e}) = \pm 1$ , chacune des expressions entre crochets est soit 2, 0 ou  $-2$ . Si la première vaut 0, la seconde vaut  $\pm 2$  et vice-versa. Donc la fonction  $S(\lambda)$  ne peut prendre que les valeurs  $\pm 2$ . Considérons ensuite l'intégrale (8.63), sujette aux conditions (8.59). La seule façon de maximiser cette intégrale est de supposer que  $S(\lambda)$  est toujours égal à 2. De même, on peut la minimiser en supposant que  $S(\lambda)$  est toujours égal à  $-2$ . Mais en général  $S(\lambda)$  va prendre parfois la valeur  $-2$ , parfois la valeur  $+2$  et l'intégrale (8.63) va être comprise entre  $-2$  et 2. **C.Q.F.D.**

Penchons-nous maintenant sur la valeur de  $E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B)$  prédite par la théorie quantique. Comme la paire de particules est émise dans l'état

$$|\Psi\rangle = \frac{|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (8.65)$$

on calcule sans peine que les résultats de A et B sont parfaitement anti-corrélés quand  $\mathbf{e}_A = \mathbf{e}_B$ . Par exemple, si  $\mathbf{e}_A = \mathbf{e}_B = \mathbf{z}$ , alors il est clair que si A obtient  $+1$ , B va obtenir  $-1$  et vice-versa. Cela demeure vrai quelle que soit la direction de  $\mathbf{e}_A$ , pourvu qu'elle soit la même que  $\mathbf{e}_B$  car l'état EPR (8.65) est invariant par rotation, c'est-à-dire qu'il s'exprime de la même manière quel que soit l'axe de quantification choisi. Ainsi,

$$|\Psi\rangle = \frac{|\uparrow\rangle_x|\downarrow\rangle_x - |\downarrow\rangle_x|\uparrow\rangle_x}{\sqrt{2}} = \frac{|\uparrow\rangle_y|\downarrow\rangle_y - |\downarrow\rangle_y|\uparrow\rangle_y}{\sqrt{2}} \quad (8.66)$$

Donc  $E(\mathbf{e}, \mathbf{e}) = -1$ . En général, cependant, la corrélation sera comprise entre  $-1$  et 1, comme indiqué par le théorème suivant :

#### Théorème 8.4

Si les règles de la mécanique quantique sont suivies, la corrélation  $E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B)$  est

$$E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B) = -\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_B \quad (8.67)$$

**Preuve:** L'état EPR (8.65) étant invariant par rotation, on peut toujours supposer que  $\mathbf{e}_B = \mathbf{z}$ . On calcule alors

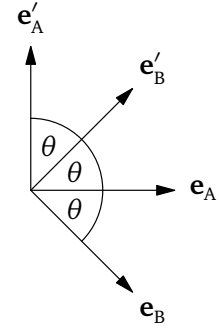
$$E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B) = \frac{1}{2} [\langle \uparrow | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{e}_A | \uparrow \rangle_A \langle \downarrow | \sigma_z | \downarrow \rangle_B + \langle \downarrow | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{e}_A | \downarrow \rangle_A \langle \uparrow | \sigma_z | \uparrow \rangle_B - \langle \downarrow | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{e}_A | \uparrow \rangle_A \langle \uparrow | \sigma_z | \downarrow \rangle_B - \langle \uparrow | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{e}_A | \downarrow \rangle_A \langle \downarrow | \sigma_z | \uparrow \rangle_B ] \quad (8.68)$$

Les deux derniers termes sont nuls, car  $\sigma_z$  est diagonal dans cette base. En se servant de la relation (4.39) pour la partie A du système, il reste

$$E(\mathbf{e}_A, \mathbf{z}) = \frac{1}{2} [\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{z} \times (-1) + \mathbf{e}_A \cdot (-\mathbf{z}) \times (+1)] = -\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{z} \quad (8.69)$$

L'invariance par rotation dicte alors que le résultat pour une direction quelconque  $\mathbf{e}_B$  est  $-\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_B$ . **C.Q.F.D.**

Nous allons finalement montrer que, selon les choix des axes  $\mathbf{e}_A$ ,  $\mathbf{e}'_A$ ,  $\mathbf{e}_B$  et  $\mathbf{e}'_B$ , la mécanique quantique peut violer l'inégalité CHSH (8.61). En particulier, une violation maximale est obtenue en disposant les axes de la manière illustrée à la figure 8.1, sur un plan. L'angle  $\theta$  vaut  $\pi/4$ . On trouve alors



**FIGURE 8.1**

Choix des axes de polarisation maximisant la violation de l'inégalité CHSH ( $\theta = \pi/4$ ).

$$E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B) = E(\mathbf{e}_A, \mathbf{e}'_B) = E(\mathbf{e}'_A, \mathbf{e}'_B) = -\cos \theta = -0.7071 \quad \text{et} \quad -E(\mathbf{e}'_A, \mathbf{e}_B) = \cos(3\theta) = -0.7071 \quad (8.70)$$

donc  $C = -2\sqrt{2} = -2.8284$

### 8.C.4 Confirmations expérimentales

Les paradoxes d'Einstein-Podolsky-Rosen et de Greenberger-Horne-Zeilinger sont basés sur des expériences de pensée. Peut-on réaliser ces expériences en pratique ?

La réponse est oui. L'expérience la plus connue réalisée pour tester l'inégalité CHSH est l'oeuvre d'une équipe française dirigée par Alain Aspect.<sup>7</sup> Cependant, cette expérience n'utilise pas des paires de spins  $\frac{1}{2}$ , mais plutôt des paires de photons, qui sont émis dans des directions opposées dans l'état

$$|\Psi\rangle = \frac{|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle + |\rightarrow\rangle|\rightarrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (8.71)$$

où les états  $|\uparrow\rangle$  et  $|\rightarrow\rangle$  représentent des polarisations linéaires orientées selon deux axes perpendiculaires (ex.  $\mathbf{y}$  et  $\mathbf{x}$ ). Les photons se propagent le long de fibres optiques et sont ensuite analysés par des polariseurs d'angles configurables  $\theta_A$  et  $\theta_B$ . Dans ce cas, on peut montrer que la violation de l'inégalité CHSH est maximale si  $\theta_A - \theta_B = \pi/8$ . La violation de l'inégalité observée dans cette expérience est de  $C = 2.697 \pm 0.015$ , soit une violation d'environ 40 écarts-types, étant donnée l'erreur annoncée.

D'autres expériences du même genre ont été réalisées, notamment par Weihs et collaborateurs en 1998.<sup>8</sup> Dans cette expérience le choix des détecteurs (donc des angles  $\theta_A$  et  $\theta_B$ ) était fait au hasard en utilisant un processus quantique. La violation de l'inégalité CHSH obtenue est de  $C = 2.73 \pm 0.02$ , donc comparable à celle obtenue par Aspect. La création d'états enchevêtrés contrôlés n'est maintenant plus quelque chose d'exotique, mais est réalisée quotidiennement dans des centaines de laboratoires à travers le monde.

7. Alain Aspect, Jean Dalibard et Gérard Roger, *Experimental Test of Bell's Inequalities Using Time-Varying Analyzers*, Phys. Rev. Lett. 49 (25) : 18047 (1982).

8. G. Weihs, T. Jennewein, C. Simon, H. Weinfurter, A. Zeilinger, *Violation of Bell's inequality under strict Einstein locality conditions*, Phys. Rev. Lett. 81 : 5039 (1998).

## Problèmes

### Problème 8.1 Matrice densité

Considérons la matrice densité

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (8.72)$$

où  $p_i$  est la probabilité associée à l'état  $|\psi_i\rangle$  (les états  $|\psi_i\rangle$  sont orthonormés). Montrez que  $\text{tr } \rho^2 \leq 1$ . Donnez une interprétation physique du cas  $\text{tr } \rho^2 = 1$ .

### Problème 8.2 Enchevêtrement de spins

Soit deux spins dans l'état  $|\Psi\rangle = (|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ . On mesure la grandeur physique correspondant à l'observable  $\sigma_z$  sur le premier spin. Après avoir donné les projecteurs pertinents, décrivez les états possibles après cette mesure. Expliquez physiquement pourquoi cet état ne peut être utilisé pour transmettre de l'information instantanément.

### Problème 8.3 Paradoxe de Zénon quantique

On considère un spin  $\frac{1}{2}$  plongé dans un champ magnétique  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ .

**A** Au temps  $t = 0$ , le spin est préparé dans l'état  $|\psi(0)\rangle = (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ . Quel est la probabilité de trouver la valeur propre  $+1$  au temps  $t$  dans une mesure de  $\sigma_x$  ?

**B** On effectue **sur le même système** une séquence de  $N$  mesures successives aux instants  $t_p = pT/N$  où  $p = 1, 2, \dots, N$ . Quelle est la probabilité que toutes ces mesures donnent le résultat  $\sigma_x = +1$  ?

**C** Que devient cette probabilité quand  $N \rightarrow \infty$  ? Interpréter physiquement ce résultat.

### Problème 8.4 Appareil de mesure

Ce problème vise à modéliser un appareil de mesure basé sur un opérateur position. Considérons un système quantique de hamiltonien  $H_s$ , et une observable  $A$  sur ce système, dont les valeurs et vecteurs propres sont notés  $a : A|a\rangle = a|a\rangle$ . Nous n'avons pas besoin de connaître exactement le spectre de  $A$  plus en détail, mais devons supposer que  $A$  est une quantité conservée :  $[H_s, A] = 0$ . On suppose en outre que ce système est couplé à un appareil de mesure décrit par une impulsion  $\hat{p}$  et sa position conjuguée  $\hat{x}$ , telle que le hamiltonien total est

$$H = H_s + \lambda \hat{p} A \quad (8.73)$$

Le couplage entre l'appareil et l'observable  $A$  peut être considéré comme une perturbation  $V$ , en

vue d'une application du schéma d'interaction. Naturellement,  $[\hat{p}, A] = 0$ , car  $\hat{p}$  et  $A$  agissent sur des espaces différents. On suppose en outre que la « masse »  $m$  de l'appareil est énorme, de sorte que l'énergie cinétique  $\hat{p}^2/2m$  est négligeable devant le terme de couplage  $\lambda\hat{p}A$ .

**A** Montrez que l'opérateur d'évolution du système peut s'écrire ainsi dans le schéma d'interaction :

$$U(t) = \sum_a e^{-it\lambda a\hat{p}/\hbar} |a\rangle\langle a| \quad (8.74)$$

**B** On suppose que le système est initialement dans un état quelconque  $|\psi\rangle = \sum_a \psi_a |a\rangle$  et que l'appareil est dans un paquet d'onde gaussien  $|g(0)\rangle$  de largeur  $\sigma$  autour de  $x = 0$  :

$$|g(b)\rangle := \frac{1}{\sqrt{\sigma}\sqrt{\pi}} \int dx e^{-(x-b)^2/2\sigma^2} |x\rangle \quad (8.75)$$

L'état du système global est alors un produit tensoriel  $|\Psi\rangle = |\psi\rangle|g(0)\rangle$  (l'état de l'appareil est le deuxième facteur du produit tensoriel). Montrez que l'état du système et de l'appareil au temps  $t$ , dans le schéma d'interaction, est

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_a \psi_a |a\rangle |g(\lambda a t)\rangle \quad (8.76)$$

**C** Expliquez maintenant comment une mesure de  $\hat{x}$  permet de mesurer  $A$ . Quelle condition doit exister entre la largeur  $\sigma$  du paquet gaussien et l'écart typique  $\Delta a$  entre les valeurs propres de  $A$  ?

**D** Quelle est la matrice-densité  $\rho_s$  du système si on effectue la trace partielle sur l'appareil de mesure au temps  $t$  ? Que vaut approximativement votre expression quand les conditions posées à la partie **C** sont respectées ?



# INDEX

- adiabatique, approximation, 160
- ammoniac, molécule, 99
- angles d'Euler, 77
- antisymétriseur, 154
- atome
  - d'hydrogène, 112
  - hydrogénoïde, 120
  - à plusieurs électrons, 159
- Aufbau, 161
  
- Balmer, série de, 118
- Bell, théorème de, 185
- Bloch, sphère de, 88
- Bohr
  - fréquence de, 49, 118
  - rayon de, 112, 120
- Bose-Einstein, statistiques de, 153
- bosons, 153
  
- Campbell-Baker-Hausdorff, relation de, 34, 53
- canonique, quantification, 14
- champ électromagnétique (quantification), 43
- Clauser-Horne-Shimony-Holt, inégalité de, 187
- cohérent (état), 49
- configuration électronique, 161
- coordonnées
  - généralisées, 21
  - sphériques, 22
- couche électronique, 161
- crochets des Poisson, 14
- cyclotron (fréquence), 42
  
- deux corps, problème à, 109
- deux niveaux, système à, 85
- Dyson, série de, 137
- décohérence, 182
  - temps de, 183
- décomposition de Schmidt, 178
- dégénérescence d'échange, 149
- désintégration, processus de, 141
- déterminant de Slater, 156
  
- ECOC, 16
- effet Stark, 131
- Ehrenfest, théorème, 13
- Einstein-Podolsky-Rosen, paradoxe de, 184
- enchevêtrement, 179
- environnement, 173
- Euler (angles), 77
- Everett, Hugh, 183
  
- fermeture, relation de, 10
- Fermi-Dirac, statistiques de, 153
- fermions, 153
- flux, quantum de, 43
- fonction d'onde, 21
- Frobénius, méthode de, 113
  
- Gleason, théorème de, 178
- Greenberger-Horne-Zeilinger, paradoxe de, 185
- groupe symétrique, 150
- gyromagnétique, rapport, 85
  
- harmoniques sphériques, 64
- Hartree, approximation de, 160
- Hausdorff, relation de, 34
- Heisenberg
  - schéma de, 14, 16
  - équation de, 14
- Hermite (polynômes), 41
- Hilbert, espace de, 10
- Hund, règle de, 163
  
- identiques, particules, 149
- incertitude
  - temps-énergie, 140
- incertitude (relation), 19
- indiscernables, particules, 149
- intrication, 179
- inversion de l'espace, 70
  
- Jacobi, identité de, 14
- Jaynes-Cummings, modèle de, 101
  
- Kepler, problème de, 112

## Index

- Kletchkovski, règle de, 161
- Laguerre, polynôme de, 117
- Landau
  - jauge de, 42
  - niveaux de, 42
- Landé, facteur de, 85
- Larmor
  - fréquence de, 93
  - précession de, 93
- Legendre, fonctions associées de, 67
- Lyman, série de, 119
  
- Madelung, règle de, 161
- magnétique
  - longueur, 42
  - particule dans un champ, 42
  - quantum de flux, 43
  - résonance, 95
- matrice densité, 173
- matrices
  - de Pauli, 64
  - de spin 1, 64
- mesure
  - compatibilité, 17
  - postulat sur la, 11
- mixte, état, 176
- molécule
  - asymétrique, 80
  - d'ammoniac, 99
  - discoïde, 80
  - linéaire, 79
  - mouvement de rotation, 78
  - sphérique, 80
- moment cinétique, 59
  - intrinsèque, 85
  - orbital, 64
- mondes multiples, 183
  
- nombre quantique
  - magnétique, 111
  - orbital, 111
  - principal, 111
- non-unitaire, évolution, 181
  
- observables, 10
  - compatibles, 16
- opérateur
  - d'annihilation, 47
  - d'échelle, 37, 39, 61
  - d'évolution, 13
  - de création, 47
  - de permutation, 152
  - de translation, 23
  - du nombre, 39
  - du vecteur d'onde, 22
  - position, 21
- oscillateur harmonique, 37
  - tridimensionnel, 121
  
- particules identiques, 149
- Paschen, série de, 119
- Pauli
  - matrices de, 64
  - principe de, 159
- permutation, 150
  - opérateur de, 152
  - signature, 151
- perturbation
  - dépendant du temps, 136
  - spectre continu, 136
- perturbations
  - deuxième ordre, 129
  - niveau dégénéré, 130
  - premier ordre, 128
  - stationnaires, 127
  - théorie des, 127
- photons, 47
- Poisson, crochet de, 14
- postulats de la mécanique quantique, 9
- potentiel central, 110
- potentiel effectif (forces centrales), 111
- principe d'exclusion de Pauli, 159
- problème de Kepler, 112
- produit tensoriel, 26
- projecteur, 11
- préparation des états, 12
- pur, état, 176
- périodique, tableau, 168
  
- quantification canonique, 14
  
- Rabi, oscillations de, 93
- Rayleigh-Ritz, principe de, 28
- rayon

- classique de l'électron, 120
- espace de Hilbert, 10
- repère tournant (résonance magnétique), 99
- rigide quantique, 77
- rotation, 72
  - d'une molécule, 78
  - d'une observable, 74
  - et moment cinétique, 74
  - infinitésimales, 72
  - invariance par, 75
  - matrice de (spin  $\frac{1}{2}$ ), 90
- rotor quantique, 76
- Rydberg, 115
- règles de sélection, 119
- réduction du paquet d'ondes, 12, 182
- résonance magnétique, 95
- Schmidt
  - décomposition de, 178
  - nombre de, 179
- Schrödinger
  - schéma de, 14
  - équation de, 12
- schéma
  - d'interaction, 98, 136
  - de Dirac, 136
  - de Heisenberg, 14, 16
  - de Schrödinger, 14
- Slater, déterminant de, 156
- spectre
  - d'une observable, 11
  - de l'hydrogène, 118
- sphère de Bloch, 88
- spin, 85
- spin-statistiques, théorème, 153
- spineur, 86
- Stark, effet, 131
- Stern et Gerlach, expérience de, 87
- structure fine, 119
  - constante de, 120
- superposition, principe de, 10
- symétriseur, 153
- tableau périodique, 168
- temps de décohérence, 183
- temps-énergie, relation d'incertitude, 140
- théorème
  - de Bell, 185
  - de Gleason, 178
  - théorème spin-statistiques, 153
  - translation, 23
  - van der Waals, force de, 133
  - variance (observable), 12
  - vecteur d'onde, 22
  - vie moyenne, 142
  - viriel, théorème du, 120
  - von Neumann, équation de, 176
- échange (dégénérescence), 149
- électromagnétique
  - cavité, 44
  - champ (quantification), 44
- électronique, configuration, 161
- émission
  - spontanée, 144
  - stimulée, 144
- état
  - cohérent, 49
  - enchevêtré, 179
  - mixte, 176
  - pur, 176
  - quasi-classique, 49
  - relatif, 183
  - stationnaire, 25
- évolution (opérateur), 13