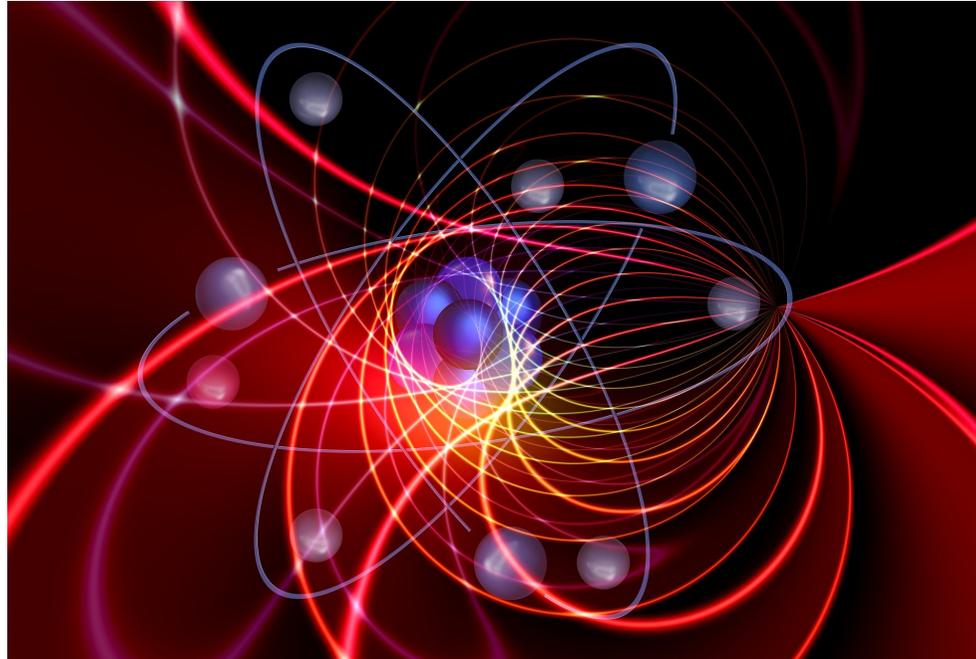


PHYSIQUE QUANTIQUE

NOTES DE COURS. MU4PY102



Cours disponible sur <http://quantumgases-pariscdf.fr/contact/jerome-beugnon/>

JÉRÔME BEUGNON

28 janvier 2024

TABLE DES MATIÈRES

Préambule	5		
1 Outils de base en physique quantique	6		
1.1 Introduction	6		
1.2 L'oscillateur harmonique 1D	6		
1.2.1 Présentation	6		
1.2.2 Hamiltonien	6		
1.2.3 Spectre d'énergie	7		
1.3 Les vecteurs d'états	7		
1.3.1 Vecteurs d'état et ket	7		
1.3.2 Produit scalaire et bra	8		
1.3.3 Notion de vecteur d'état	8		
1.4 Les opérateurs linéaires	8		
1.4.1 Généralités	8		
1.4.2 Opérateurs particuliers	9		
1.5 Observables	10		
1.5.1 Valeurs et vecteurs propres	10		
1.5.2 Observables	10		
2 Illustration des postulats	11		
2.1 Un spin 1/2 dans un champ magnétique	11		
2.1.1 Le spin 1/2	11		
2.1.2 Spin 1/2 dans un champ magnétique	11		
2.2 Postulats sur la mesure	12		
2.3 Postulat sur l'évolution temporelle	12		
2.3.1 Valeur moyenne	15		
3 Représentations R et P	17		
3.1 Vecteurs $ r\rangle$ et $ p\rangle$	17		
3.1.1 Fonction d'onde en r	17		
3.1.2 Fonction d'onde en p	18		
3.1.3 Produit scalaire	18		
3.2 Opérateurs \hat{R} et \hat{P}	19		
3.2.1 Définition	19		
3.2.2 Commutateurs	19		
3.2.3 Éléments de matrices	19		
3.2.4 Inégalités de Heisenberg	20		
3.3 Équation de Schrödinger	20		
3.3.1 Fonction d'opérateur	20		
		3.3.2 Équation de Schrödinger en représentation R	20
		3.3.3 Équation de Schrödinger en représentation P	20
		3.4 Fonctions d'onde d'une particule libre	20
		3.5 Courant de probabilité	21
		3.5.1 Définition	21
		3.5.2 Équation de conservation	21
		3.5.3 Exemples	21
4 Produit tensoriel	23		
4.1 Préambule	23		
4.2 Définitions	23		
4.2.1 Produit tensoriel	23		
4.2.2 Notations	23		
4.2.3 Séparabilité	23		
4.2.4 Produit scalaire	24		
4.2.5 Opérateurs	24		
4.3 Exemples	24		
4.3.1 Représentation R	24		
4.3.2 Oscillateur harmonique 2D	25		
4.3.3 Représentation matricielle	25		
4.4 Ensemble complets d'observables qui commutent	25		
4.4.1 Observables qui commutent	25		
4.4.2 Ensemble complet d'observables qui commutent	26		
4.4.3 Exemples	26		
5 Symétries en physique quantique	28		
5.1 Préambule	28		
5.1.1 Physique classique	28		
5.1.2 Physique quantique	28		
5.2 Opérateurs de translation et rotation	29		
5.2.1 Opérateur translation	29		
5.2.2 Opérateur rotation	29		
5.3 Opérateur parité	30		
5.3.1 Définition et propriétés	30		
5.3.2 États pairs ou impairs	30		
5.3.3 Opérateurs pairs ou impairs	30		
5.4 Lois de conservation	30		
5.4.1 Théorème d'Ehrenfest	31		
5.4.2 Invariance par symétrie centrale	31		
5.4.3 Invariance par translation continue	31		

5.4.4	Invariance par rotation	31	8.3	Le moment cinétique orbital	47
5.4.5	Invariance par translation dans le temps	32	8.3.1	Opérateurs moments cinétiques en coordonnées sphériques	47
5.4.6	Invariance par translation discrète	32	8.3.2	Harmoniques sphériques	47
5.5	Invariance par renversement du temps	33	8.3.3	Propriétés des harmoniques sphériques	47
5.6	Symétrie d'échange	33	8.3.4	Retour sur l'oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions	48
5.6.1	Opérateur permutation	34	8.4	Moment cinétique et rotations	49
5.6.2	États symétriques ou antisymétriques	34	8.5	Le moment cinétique de spin	49
5.6.3	Symétriseur et antisymétriseur	34	8.5.1	Rotation d'un spin	50
6	Potentiel périodique 1 : Caractérisation du potentiel	35	8.5.2	Autres degrés de liberté internes	50
6.1	Description de la géométrie	35	9	Particules identiques	51
6.2	Réseau réciproque	36	9.1	Particules identiques et symétrie d'échange	51
7	Potentiel périodique 2 : Théorème de Bloch	38	9.1.1	Préambule	51
7.1	Théorème de Bloch	38	9.1.2	Particules identiques	51
7.1.1	Énoncé	38	9.1.3	Symétrie d'échange	52
7.1.2	Notion de quasi-moment	38	9.2	Postulat de symétrisation	52
7.1.3	Périodicité dans l'espace réciproque	39	9.2.1	Postulat	52
7.2	Équation de Schrödinger pour un potentiel périodique	39	9.2.2	Lien spin-statistique	52
7.2.1	Équation de Schrödinger dans l'espace des positions	39	9.2.3	Principe de Pauli	52
7.2.2	Structure de bandes	40	9.3	Exemples de deux particules	53
7.2.3	Vitesse moyenne	40	9.4	Généralisation à N particules	53
7.2.4	Équation de Schrödinger dans l'espace des impulsions	41	9.4.1	Opérateur permutation	53
7.3	Théorème de Bloch et symétries	41	9.4.2	Opérateurs de symétrisation	53
7.3.1	Invariance par translation discrète	42	9.4.3	Propriétés du symétriseur et de l'antisymétriseur	54
7.3.2	Invariance par renversement du temps	42	9.4.4	États nombres	54
7.3.3	Parité	43	9.4.5	Déterminant de Slater	55
8	Le moment cinétique	44	9.5	Conséquences du postulat de symétrisation	55
8.1	Présentation	44	9.5.1	Particules composites	55
8.1.1	Le moment cinétique en physique quantique	44	9.5.2	Évolution temporelle	55
8.1.2	Exemples	44	9.5.3	État fondamental	55
8.1.3	Résultats principaux de ce cours	44	9.5.4	Symétrisation d'un état "spin/orbite"	55
8.2	Propriétés générales des moments cinétiques	44	9.6	Applications	56
8.2.1	Commutateurs	45	9.6.1	Probabilité jointe	56
8.2.2	Opérateur \hat{J}^2	45	9.6.2	Amplification bosonique	56
8.2.3	Opérateurs \hat{J}_+ et \hat{J}_-	45	9.6.3	Émission inhibée	57
8.2.4	Équations aux valeurs propres	45	9.7	Lien avec la physique statistique	57
8.2.5	Exemples	46	9.7.1	Ensemble de bosons de potentiel chimique nul	58
8.2.6	Mesure de \hat{J}_x et \hat{J}_y	46	9.7.2	Ensemble de bosons ou fermions (Hors programme)	58
			9.8	Bibliographie	59

10 Opérateur densité	60		
10.1 Préambule	60		
10.2 Quelques éléments d'optique quantique	60		
10.3 Opérateur densité	61		
10.3.1 Cas pur	61		
10.3.2 Cas d'un mélange statistique	62		
10.4 Opérateur densité et physique statistique	63		
10.4.1 Opérateur densité à l'équilibre	63		
10.4.2 Entropie statistique	63		
10.5 Bibliographie	64		
11 Gaz parfait de fermions à température nulle	65		
11.1 Introduction	65		
11.2 États propres orbitaux d'une particule quantique	65		
11.2.1 États propres d'une particule libre	65		
11.2.2 Particule confinée dans une boîte	66		
11.2.3 Conditions aux limites périodiques	66		
11.3 Système de N fermions identiques	67		
11.3.1 Principe	67		
11.3.2 Densité d'états	69		
11.3.3 Quantités thermodynamiques	71		
12 Potentiel périodique 3 : Applications	73		
12.1 Le potentiel nul	73		
12.2 Le potentiel sinusoïdal	74		
12.2.1 Cas général	74		
12.2.2 Limite d'un potentiel fort	75		
12.3 Gaz d'électrons dans une structure de bandes	76		
12.3.1 La conductivité électrique	76		
12.3.2 Principe	76		
12.3.3 Calcul du nombre d'états accessibles	77		
12.3.4 Détermination de la nature isolante ou conductrice	78		
13 Composition de moments cinétiques	79		
13.1 Moment cinétique total	79		
13.2 Bases découplée et base couplée	79		
13.2.1 Base découplée	79		
13.2.2 Base couplée	80		
13.2.3 Passage de la base couplée à la base découplée.	80		
13.3 Construction de la base couplée	80		
		13.3.1 Valeurs possibles de J et M	80
		13.3.2 Nature bosonique ou fermionique d'un ensemble de particules	81
		13.3.3 Construction de la base propre	81
		13.4 Exemple	82
14 Potentiel central	83		
14.1 Préambule	83		
14.2 Hamiltonien pour un potentiel central	83		
14.2.1 Réécriture du Hamiltonien	83		
14.2.2 Équation de Schrödinger à 1 dimension	83		
14.3 Potentiel coulombien	84		
14.3.1 Niveaux d'énergie	84		
14.3.2 Atome d'hydrogène	86		
14.3.3 Fonctions d'onde radiales de l'atome d'hydrogène	87		
14.4 Autres exemples de potentiel centraux	87		
14.4.1 Oscillateur harmonique à 3D	87		
14.4.2 Atomes hydrogénoïdes	88		
15 Perturbations stationnaires	89		
15.1 Un exemple	89		
15.2 Position du problème	89		
15.3 Perturbations d'un niveau non-dégénéré	90		
15.3.1 Correction au premier ordre	90		
15.3.2 Correction au second ordre	91		
15.4 Exemples	91		
15.4.1 Système à deux niveaux	91		
15.4.2 Oscillateur harmonique	91		
15.5 Perturbations d'un niveau dégénéré	92		
15.5.1 Principe	92		
15.5.2 Exemple	93		
15.5.3 Démonstration	93		
15.5.4 Discussion	94		
15.6 Bibliographie	94		
16 Potentiel périodique 4 : Approche perturbative	95		
16.1 Rappels : particule libre	95		
16.2 Cas d'un réseau sinusoïdal	95		
16.2.1 Calculs des éléments de matrice	95		
16.2.2 Cas non-dégénéré	95		
16.2.3 Cas dégénéré (ou presque)	96		

16.2.4	Approche plus avancée	96	18.2.3	Structure fine du niveau $n = 2$	105
16.2.5	Généralisation aux autres bandes	97	18.3	Structure hyperfine	106
16.3	Généralisation à un potentiel périodique quelconque	98	18.3.1	Termes supplémentaires	106
17	Magnétisme (Hors programme)	99	18.3.2	Moment cinétique total	106
17.1	Physique classique	99	18.3.3	Structure du niveau $1s$	106
17.1.1	Magnétisme orbital	99	18.4	Application d'un champ extérieur	107
17.1.2	Moment magnétique et moment cinétique	99	18.4.1	Effet Stark et effet Zeeman	107
17.1.3	Aimantation et susceptibilité	99	18.4.2	Effet Zeeman sur la structure hyperfine du niveau $1s$	107
17.2	Physique quantique	100	18.5	Bibliographie	108
17.2.1	Moment magnétique et moment cinétique	100	19	Évolution temporelle	109
17.2.2	Hamiltonien d'interaction magnétique	100	19.1	Rappels pour un hamiltonien indépendant du temps	109
17.3	Application à l'atome d'hydrogène	101	19.1.1	Évolution temporelle du vecteur d'état	109
17.3.1	Effet Zeeman	101	19.1.2	Fréquences de Bohr	109
17.3.2	Couplage spin-orbite	101	19.1.3	Opérateur évolution	109
17.3.3	Interaction magnétique électron-noyau	101	19.1.4	Difficultés dans le cas non stationnaire	110
17.4	Modèles microscopiques du magnétisme	101	19.2	Perturbations dépendantes du temps	110
17.4.1	Paramagnétismes de Langevin et de Brillouin	101	19.2.1	Principe	110
17.4.2	Paramagnétisme de Pauli	102	19.2.2	Résolution perturbative	110
17.4.3	Diamagnétisme de Landau	102	19.3	Probabilités de transition entre états discrets	111
17.4.4	Ferromagnétisme. Modèle d'Ising	102	19.3.1	Perturbation constante	111
17.5	Bibliographie	102	19.3.2	Perturbation sinusoïdale	112
			19.3.3	Exemple	112
18	L'atome d'hydrogène	103	19.4	Transition entre un état discret et un continuum	112
18.1	L'atome d'hydrogène	103	19.4.1	Taux de transition entre deux niveaux discrets	113
18.1.1	Spectre de l'atome d'hydrogène	103	19.4.2	Règle d'or de Fermi	113
18.1.2	Effets au-delà du potentiel coulombien	103	Formulaire		115
18.2	Structure fine	104	Corrections des exercices		117
18.2.1	Termes supplémentaires	104			
18.2.2	Structure fine du niveau $n = 1$	104			

PRÉAMBULE

Ces notes de cours sont destinées à accompagner l'enseignement de la MU4PY102 en première année du master de physique de Sorbonne Université. Elles sont un document d'accompagnement qui ne saurait se substituer au contenu des ouvrages de référence sur le sujet. Elles ne doivent donc être considérées que comme un support pour obtenir un premier niveau de compréhension des thèmes abordés à un stade relativement superficiel. Nous invitons donc très fortement le lecteur ou la lectrice à compléter la lecture de ces notes par celles des ouvrages de référence.

La concision de ces notes implique que la grande majorité de ces notes doivent être maîtrisées en détail. Néanmoins nous avons mis en valeur les notions essentielles sous la forme d'encadrés rouge. Lors des évaluations, un formulaire, disponible à la fin de ces notes, sera fourni aux étudiants (sans précisions supplémentaires) pour éviter d'insister sur la mémorisation précise de formules. Les autres formules du polycopié seront soit considérées connues (pour les plus simples) soit fournies dans les énoncés des évaluations. À la fin de la plupart des chapitres, des exercices d'application directe, plus simples que ceux traités en séance de travaux dirigés, sont proposés aux étudiants pour stimuler le travail en autonomie et l'entraînement aux méthodes de bases.

Plusieurs ouvrages dont nous recommandons la lecture ont accompagné la rédaction de ces notes :

- Cohen-Diu-Laloë, Mécanique quantique. Tome 1 et 2. *C'est la bible du domaine. Les réponses à toutes vos questions s'y trouvent. Sa lecture linéaire n'est pas conseillée mais il s'agit plutôt de se référer à un point précis pour compléter le cours.*
- Basdevant-Dalibard. Mécanique quantique *Ouvrage très accessible, facile à lire et qui couvre très largement le programme. Attention à ne pas se laisser piéger par le fait que peu d'accent est mis sur le formalisme alors que sa maîtrise sera nécessaire pour les évaluations.*
- Aslangul. Mécanique quantique. Tome 1 et 2. *Le tome 1 couvre plutôt la licence. Le tome 2 correspond globalement au programme de ce cours. L'approche est plus formelle que celle de ce cours et il est donc parfois difficile d'accès mais c'est un excellent complément au Cohen-Diu-Laloë.*
- Le Bellac. Physique quantique. *Approche concise et originale. Approche plus mathématique que ce cours.*

Les passages de ces ouvrages à lire pour chaque cours de ces notes sont généralement indiqués à la fin de chaque chapitre. D'autres ouvrages fondamentaux sont aussi très utiles (Landau, Sakurai...) même s'ils ont moins été utilisés pour la rédaction de ces notes.

Pour ce cours, les chapitres 1 et 2 sont uniquement là pour lister les points importants considérés comme connus de licence. Les chapitres suivant reprennent les différents concepts, parfois vus en licence, de façon plus détaillée.

Ces notes sont encore dans une version "active". Tout au long de l'année, des modifications mineures seront réalisées et ce cours sera mis à jour sur Moodle. L'auteur appréciera tout retour des lecteurs ou lectrices sur des erreurs (même orthographiques ou typographiques) et des suggestions de compléments. Il espère que ces notes seront encore utilisées par d'autres dans les années à venir et souhaite donc qu'elles soient de la meilleure qualité possible.

Pour cette année 2023-2024, 5 nouveaux chapitres ont été ajoutés et ils sont donc moins aboutis en terme de rédaction et plus susceptibles d'évoluer au cours de l'année.

Bonne lecture !

Jérôme Beugnon

CHAPITRE 1

OUTILS DE BASE EN PHYSIQUE QUANTIQUE

1.1 INTRODUCTION

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

1.2 L'OSCILLATEUR HARMONIQUE 1D

1.2.1 PRÉSENTATION

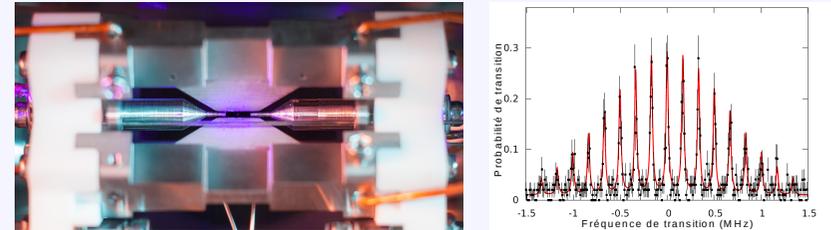
De façon générale, en physique quantique, une particule confinée présente généralement des niveaux d'énergie discrétisés, d'où le terme de quantification de l'énergie. C'est, par exemple, ce qui explique le spectre d'émission d'un atome où la particule confinée est un électron subissant la force d'attraction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

Nous illustrons ce cours avec l'exemple de l'oscillateur harmonique à une dimension d'espace dont une réalisation expérimentale est décrite ci-dessous.

Un concept - Une expérience : Ion unique dans un piège harmonique

On peut confiner un ion unique dans un piège créé par une combinaison de champs électriques et magnétiques^a. Pour un confinement suffisamment fort, il est possible de piéger un ion unique au centre de ce piège et son mouvement autour de ce minimum est décrit par un potentiel harmonique à 3 dimensions. On peut ensuite se restreindre à la

dynamique suivant une dimension de ce système. Pour donner des ordres de grandeurs, la masse d'une particule unique est de l'ordre de 10^{-26} kg et les fréquences de piégeage sont de l'ordre du MHz. Sur la figure de gauche ci-dessous on montre l'image d'un ion unique de strontium confiné dans un piège électromagnétique et détecté en observant la fluorescence de cet atome avec une lumière violette. L'ion unique est piégé au centre de l'image. N'hésitez pas à zoomer pour bien le voir ! La taille visible est de l'ordre du micromètre ce qui correspond à la résolution du système d'imagerie utilisé (*image obtenue à l'Université d'Oxford*).



Lorsque l'on étudie la dynamique d'un tel ion piégé et si l'on se place à suffisamment basse température, on peut observer par spectroscopie des transitions équidistantes en énergie et dont la séparation est donnée par la fréquence du piège harmonique. Sur la figure de droite on représente le spectre vibrationnel d'un ion unique de Calcium confiné dans un piège de Penning. Les différents pics sont associés à des fréquences de résonance d'une excitation laser. Lorsque la fréquence du laser correspond à une de ces résonances, l'ion subit un changement d'état interne (excitation d'un électron externe vers un niveau encore plus excité) et un changement d'état motional (transition d'un niveau de l'oscillateur harmonique vers un autre niveau). Le pic central (à 0 MHz) correspond à une excitation sans changement d'état motional. Le pic centré autour de 0.2 MHz correspond à une transition d'un état motional vers son voisin d'énergie juste supérieure dans le spectre (*image obtenue à l'Imperial College Londres*). Il existe de nombreux autres exemples où l'on retrouve le spectre d'un oscillateur harmonique. Par exemple, les excitations vibrationnelles d'une molécule diatomique présente un spectre de niveaux du même type.

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

1.2.2 HAMILTONIEN

On considère une particule évoluant à une dimension d'espace¹ x et soumise à une force de rappel vers l'origine $x = 0$. À cette force on associe un potentiel $M\omega^2 x^2/2$.

1. L'étude plus générale d'un système à trois dimensions se fait à l'aide de la notion de produit tensoriel que l'on introduira au chapitre 4.

Du point de vue quantique, ce système est décrit par un opérateur hamiltonien \hat{H} qui va déterminer la physique de ce système,

Hamiltonien de l'oscillateur harmonique 1D

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

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

1.2.3 SPECTRE D'ÉNERGIE

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

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

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

Énergies propres de l'oscillateur harmonique 1D

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

où $n \in \mathbb{N}$. On a donc un spectre discret et infini de niveaux équidistants en énergie, compatible avec les observations de la figure de l'encadré. Ces différents niveaux d'énergie sont schématisés sur la Fig. 1.1.

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

1.3 LES VECTEURS D'ÉTATS

1.3.1 VECTEURS D'ÉTAT ET KET

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

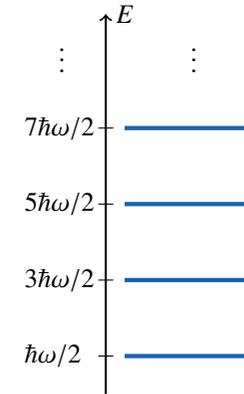


FIGURE 1.1 – Niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension.

de Hilbert, on peut associer une base des états constituée d'un ensemble de vecteurs d'états orthonormés.

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

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

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

où les c_n sont des nombres complexes. On suppose dans la suite que les états $|n\rangle$ sont normés.

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

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

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

1.3.2 PRODUIT SCALAIRE ET BRA

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

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

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

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

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

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

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

On a aussi

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

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

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

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

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

1.3.3 NOTION DE VECTEUR D'ÉTAT

La notion de vecteur d'état est plutôt abstraite. C'est essentiellement un objet mathématique qui décrit de façon complète l'état du système. On peut notamment se poser la question de l'existence pratique d'un système défini par un vecteur d'état donné. D'un point de vue expérimental, il faut en effet avoir un système dans un état quantique

bien défini, ce qui n'est généralement pas le cas spontanément. Par exemple, l'agitation thermique crée usuellement des "mélanges" d'états quantiques qui ne peuvent pas être décrits par des vecteurs d'états². La physique quantique que nous étudions dans ce cours est en fait essentiellement applicable à des systèmes d'entropie nulle, donc dont l'état est parfaitement connu. Nous sommes dans une situation analogue à celle de la mécanique qui correspond à la limite à entropie nulle de la thermodynamique.

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

1.4 LES OPÉRATEURS LINÉAIRES

1.4.1 GÉNÉRALITÉS

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

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

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

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

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

Du point de vue de la notation matricielle, un opérateur est décrit par une matrice et l'action de l'opérateur sur un ket est décrit comme le produit matriciel entre la matrice et le vecteur colonne correspondant au ket. Les éléments de matrice d'un opérateur donné \hat{A} dans une base sont définis par $a_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle$. Ainsi l'opérateur \hat{N} s'écrit

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

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

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

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

3. Nous anticipons ici sur le chapitre suivant qui fournira un rappel du postulat de projection.

On en déduit donc que

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

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

Quelques propriétés de l'opérateur adjoint :

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

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

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

Si \hat{A} et \hat{B} ne commutent pas, c'est-à-dire que $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ alors il est important de retenir que l'ordre d'application des opérateurs sur un ket est important ($\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$).

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

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

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

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

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

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

1.4.2 OPÉRATEURS PARTICULIERS

On appelle opérateur hermitique un opérateur qui est son propre adjoint

Opérateur hermitique

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

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

Opérateur identité

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

On appelle opérateur unitaire un opérateur tel que

Opérateur unitaire

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

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

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

Projecteur

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

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

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

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

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

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

1.5 OBSERVABLES

1.5.1 VALEURS ET VECTEURS PROPRES.

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

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

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

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

1.5.2 OBSERVABLES

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

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

Exercices d'applications

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

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

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

CHAPITRE 2

ILLUSTRATION DES POSTULATS

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

2.1 UN SPIN 1/2 DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

2.1.1 LE SPIN 1/2

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

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

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

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

2.1.2 SPIN 1/2 DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

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

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

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

Considérons aussi le cas où le spin 1/2 est soumis à un champ B_z statique ainsi qu'à un champ d'amplitude B_1 tournant à la fréquence ω dans le plan xy (c'est la configuration typique rencontrée en RMN – résonance magnétique nucléaire – ou en

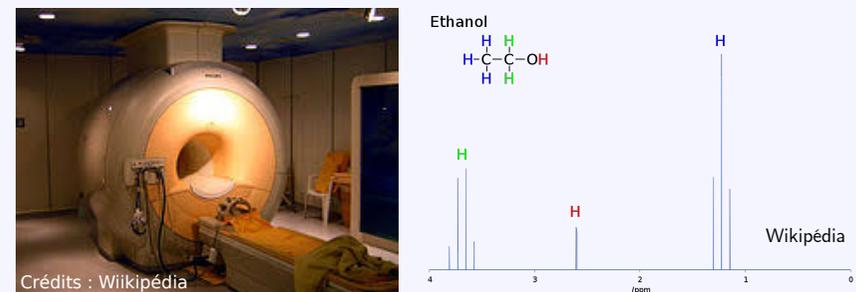
IRM dans le domaine médical). On montre alors que le hamiltonien effectif du système peut s'écrire sous la forme suivante

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

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

Un concept - Une expérience : La résonance magnétique nucléaire

Dans une expérience de résonance magnétique nucléaire, on s'intéresse à la dynamique du spin nucléaire du proton de l'atome d'hydrogène. Pour un proton individuel dans un champ statique B_z à température nulle les deux niveaux d'énergie sont séparés de $\hbar\omega \propto B$ et le système à l'équilibre est dans l'état de plus basse énergie. Comme nous allons le voir, le champ tournant B_1 est susceptible d'induire des transitions de vers l'état excité si sa fréquence d'oscillation ω est proche de ω_0 . Ce sont ces transitions qui sont détectées en RMN. Considérons maintenant un proton à une température finie. Si la température est grande de $\hbar\omega_0/k_B$, alors on s'attend qu'à l'équilibre thermodynamique les populations dans chacun des états soit égales. Dans ce cas, le signal de RMN sera absent. C'est pourquoi, on utilise des champs magnétiques élevés^a, jusqu'à plusieurs Tesla, pour "polariser" les échantillons et avoir les meilleurs signaux possibles. Enfin, tout l'intérêt de la RMN réside dans le fait que la fréquence ω_0 est légèrement modifiée par l'environnement du proton. En mesurant cette fréquence de transition, on en déduit donc l'environnement du proton ce qui permet de reconstituer des images en IRM (figure de gauche ci-dessous). Cette méthode est aussi utilisée en chimie pour identifier les molécules manipulées (figure de droite).



a. La valeur de ce champ magnétique de polarisation augmente la détectivité des appareils d'IRM mais accroît fortement leur coût.

2.2 POSTULATS SUR LA MESURE

Postulat sur la mesure

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Application 3 : On considère une situation où l'on mesure une observable \hat{A} de spectre discret et on s'intéresse à la probabilité d'obtenir lors d'une mesure une valeur propre a_n dégénérée deux fois. Soit $|n_+\rangle$ et $|n_-\rangle$ deux vecteurs du sous-espace propre associé et formant une base orthonormée de ce sous-espace. Pour un système dans un état $|\psi\rangle$, la probabilité de mesurer a_n est donc donnée par le module de la projection sur ce sous espace :

$$\mathcal{P}(a_n) = |\hat{P}_{a_n}|\psi\rangle|^2, \quad (2.8)$$

où le projecteur s'écrit $\hat{P}_{a_n} = |n_+\rangle\langle n_+| + |n_-\rangle\langle n_-|$. On obtient ainsi la probabilité

$$\mathcal{P}(a_n) = |\langle n_+|\psi\rangle|^2 + |\langle n_-|\psi\rangle|^2. \quad (2.9)$$

Prenons l'exemple $|\psi\rangle = (|n_+\rangle + |n_-\rangle)/\sqrt{2}$. On obtient $\mathcal{P}(a_n) = 1$, comme attendu, puisque l'état $|\psi\rangle$ appartient au sous-espace propre considéré.

2.3 POSTULAT SUR L'ÉVOLUTION TEMPORELLE

Postulat sur l'évolution temporelle

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (2.10)$$

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi(t)\rangle = \hat{H} |\phi(t)\rangle = E_\phi |\phi(t)\rangle, \quad (2.11)$$

dont on déduit que

$$|\phi(t)\rangle = e^{-iE_\phi t/\hbar} |\phi(t=0)\rangle, \quad (2.12)$$

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

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

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle &= \cos(\theta/2)e^{-i\phi/2}|+\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\phi/2}|-\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \cos(\theta/2)e^{i\phi/2}|-\rangle - \sin(\theta/2)e^{-i\phi/2}|+\rangle \end{cases} \quad (2.13)$$

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

$$|+\rangle = \cos(\theta/2)|\psi_+\rangle - \sin(\theta/2)|\psi_-\rangle. \quad (2.14)$$

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

$$|\psi(t)\rangle = \cos(\theta/2)e^{-iE_+t/\hbar}|\psi_+\rangle - \sin(\theta/2)e^{-iE_-t/\hbar}|\psi_-\rangle. \quad (2.15)$$

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

$$\mathcal{P}_-(t) = |\langle -|\psi(t)\rangle|^2 = \sin^2 \theta \sin^2[(E_+ - E_-)t/2\hbar]. \quad (2.16)$$

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

$$\mathcal{P}_-(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta^2} \sin^2 \left[\sqrt{\omega_1^2 + \delta^2} \frac{t}{2} \right]. \quad (2.17)$$

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

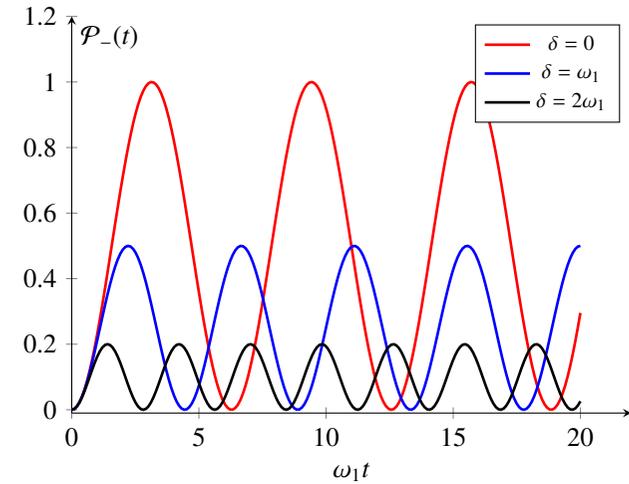


FIGURE 2.1 – Évolution temporelle de la probabilité de transition pour différents désaccords δ . À résonance ($\delta = 0$) le contraste des oscillations est maximal ; il décroît lorsque l'on augmente le désaccord (les cas $\delta = 0$, $\delta = \omega_1$ et $\delta = 2\omega_1$ sont représentés sur la courbe).

de transfert atteint 1 dans le cas $\delta = 0$ et $t = \pi/\omega_1$. Des exemples de courbes sont reportées sur les figures 2.1 et 2.2.

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

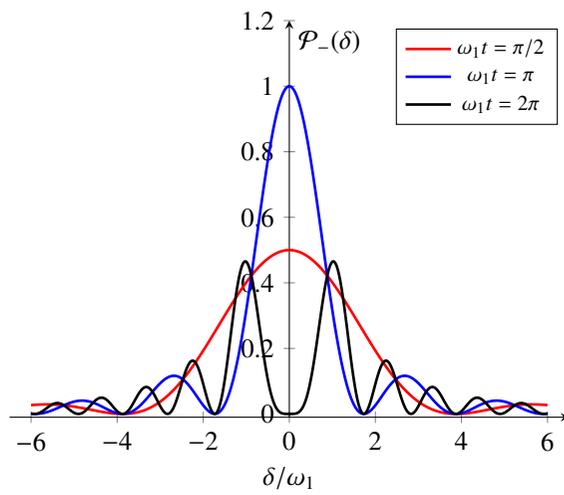


FIGURE 2.2 – Évolution de la probabilité de transition en fonction du désaccord pour $\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$, π et 2π .

Un concept - Une expérience : L'effet Zenon quantique

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

Considérons un spin préparé à $t = 0$ dans l'état $|+\rangle_x = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$ et soumis au Hamiltonien \hat{H}_0 . À un instant ultérieur T son état sera donné par

$$|\psi(T)\rangle = (e^{-i\omega_0 T/2}|+\rangle + e^{+i\omega_0 T/2}|-\rangle)/\sqrt{2}, \quad (2.18)$$

et la probabilité d'obtenir $+\hbar/2$ lors d'une mesure de \hat{S}_x à cet instant sera donné par $\mathcal{P}_1(T) = \cos^2(\omega_0 T/2)$. On peut en déduire la probabilité de mesurer à chaque fois $+\hbar/2$ lors de N mesures de \hat{S}_x aux instants nT/N du même système :

$$\mathcal{P}_N = \cos^{2N}(\omega_0 T/2N). \quad (2.19)$$

En effet, si on obtient $\hbar/2$ à une mesure donnée, le système est alors projeté dans l'état $|+\rangle_x$ considéré initialement. La mesure suivante donnera donc $\hbar/2$ toujours avec la probabilité \mathcal{P}_1 . Ainsi $\mathcal{P}_N = \mathcal{P}_1(T/N) \times \mathcal{P}_1[(2T - T)/N] \times \dots = \mathcal{P}_1(T/N)^N = \cos^{2N}(\omega_0 T/2N)$. Dans la limite $N \gg 1$, on a

$$\mathcal{P}_N \approx e^{-\omega_0^2 T^2/(4N)} \rightarrow 1. \quad (2.20)$$

Une mesure répétée de l'état du système l'empêche donc d'évoluer ! Cet effet peut être utilisé pour maintenir un système dans un état quantique donné, par exemple pour le protéger de la décohérence induite par son environnement. Il a été observé pour la première fois sur un ion unique refroidi (voir figure ci-dessous issue de la publication Phys. Rev. A 41 2295 (1990))

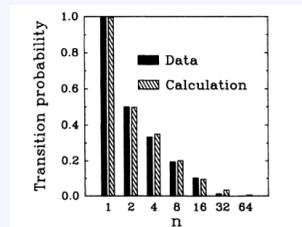
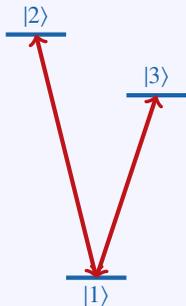


FIG. 3. Graph of the experimental and calculated 1 → 2 transition probabilities as a function of the number of measurement pulses n . The decrease of the transition probabilities with increasing n demonstrates the quantum Zeno effect.

À gauche, schéma des trois niveaux de l'état interne pertinents pour ce problème. Un excitation depuis l'état fondamental $|1\rangle$ et l'état $|2\rangle$ est créé en appliquant un laser pendant une durée bien choisie. Des mesures de la présence du système dans l'état $|1\rangle$ via un laser auxiliaire accordé sur la transition $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ sont réalisées à une fréquence variable. Le graphique de droite montre la probabilité de transition vers l'état $|2\rangle$ en

fonction du nombre d'applications du laser auxiliaire pendant la durée d'excitation vers l'état $|2\rangle$. On constate une décroissance de cette probabilité jusqu'à un gel de l'évolution du système. La prédiction sur cette figure est identique à la formule (2.20)

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

2.3.1 VALEUR MOYENNE

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

Valeur moyenne d'un observable

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (2.21)$$

Il est important de comprendre que c'est une moyenne sur les résultats des mesures à un instant donné et en aucun cas une moyenne temporelle. Ceci justifie l'explicitation de la dépendance temporelle dans (2.21). On peut généraliser cette discussion à l'écart quadratique moyen $\Delta \hat{A}$ d'une observable défini comme

$$\Delta \hat{A}^2 = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \quad (2.22)$$

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

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \hbar/2, \quad \Delta S_z = 0 \quad \text{et} \quad \langle \hat{S}_x \rangle = 0, \quad \Delta S_x = \hbar/2. \quad (2.23)$$

Ces résultats ont une interprétation simple. Dans le cas 1, la projection du spin suivant z est bien définie car le système est dans un état propre de \hat{S}_z . Le résultat de la mesure est certain : on trouve à chaque fois $\hbar/2$. La moyenne vaut donc évidemment $\hbar/2$ et la variance de la distribution est nulle. Par contre, l'état $|+\rangle$ n'est pas un état propre de \hat{S}_x et le résultat de la mesure est $\pm\hbar/2$ avec le même poids pour chaque résultat possible. Il est donc attendu d'avoir une valeur moyenne nulle et un écart quadratique moyen de l'ordre de la valeur mesurée.

Exercices d'applications

1. On considère un oscillateur harmonique à une dimension et de pulsation ω . À l'instant $t = 0$, le système est dans l'état $|\psi_0\rangle = |0\rangle/2 + |1\rangle/\sqrt{2} + |2\rangle/2$.
 - Quels sont les résultats possibles d'une mesure de \hat{N} à l'instant $t = 0$ et quelles sont les probabilités associées ?
 - En partant de l'état $|\psi_0\rangle = |0\rangle/2 + |1\rangle/\sqrt{2} + |2\rangle/2$ on laisse évoluer le système pendant un temps T . Déterminer l'état $|\psi(T)\rangle$ du système à cet instant.
 - Quels sont les résultats possibles d'une mesure de \hat{N} à l'instant T et quelles sont les probabilités associées ?
 - Calculer la valeur moyenne de \hat{N} dans l'état $|\psi(T)\rangle$.
 - Supposons que l'on dispose d'un appareil permettant de détecter l'état $|\chi\rangle = (|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$. Déterminer la probabilité en fonction de temps de détecter cet état. À quels instants est-elle maximale ?
2. (D'après Basdevant-Dalibard). On considère une molécule triatomique linéaire formée d'atomes G , C et D . On étudie les états d'un électron dans cette molécule. On se donne une base des états $\{|\psi_G\rangle, |\psi_C\rangle, |\psi_D\rangle\}$ telle que chaque état correspond à l'électron localisé autour d'un des atomes de la molécule. L'hamiltonien du système est donné dans cette base par :
$$\begin{pmatrix} E_0 & -a & 0 \\ -a & E_0 & -a \\ 0 & -a & E_0 \end{pmatrix}$$
 où a est un nombre réel positif.
 - Déterminer les énergies et états stationnaires du système. Quel est l'état de plus basse énergie ?
 - Dans cet état fondamental, donner les probabilités de trouver l'électron autour de chacun des trois atomes.
 - Pour un électron dans $|\psi_G\rangle$, donner les résultats possibles d'une mesure de l'énergie avec les probabilités associées.
 - Calculer la valeur moyenne et l'écart-type des résultats d'une mesure de l'énergie.
 - Écrire l'état du système initialement dans $|\psi_G\rangle$ à un instant quelconque.

CHAPITRE 3

REPRÉSENTATIONS R ET P

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

3.1 VECTEURS $|r\rangle$ ET $|p\rangle$

3.1.1 FONCTION D'ONDE EN r

Soit un état décrit par le ket $|\psi\rangle$. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ en r est la composante du ket $|\psi\rangle$ sur le vecteur de base $^1|r\rangle$.

Fonction d'onde en r

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

En toute rigueur, l'ensemble des $\{|r\rangle\}$ ne forme pas une base orthonormée de l'espace de Hilbert, mais nous considérerons que c'est le cas "au sens large" dans la suite du cours. Les états $|r\rangle$ ne sont pas physiques. C'est une base commode à partir de laquelle on peut construire des superpositions d'états qui auront un sens physique. On notera aussi que la fonction d'onde s'écrit comme une fonction de r mais que le

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

ket n'est pas une fonction de r . L'expression " $|\psi(\mathbf{r})\rangle$ " est donc dépourvue de sens. La fonction d'onde donne l'amplitude de probabilité de présence de la particule à la position r . La densité de probabilité de présence à la position r est donnée par la norme au carré de la fonction d'onde $|\psi(\mathbf{r})|^2$. La condition de normalisation de la fonction d'onde (et de la probabilité) est

Normalisation d'une fonction d'onde

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

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

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

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

Relation de fermeture en $|r\rangle$

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

ainsi que la condition d'orthonormalisation

Orthonormalisation des $|r\rangle$

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

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

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

Sous cette forme, la fonction d'onde évaluée au point r correspond donc au "poids"

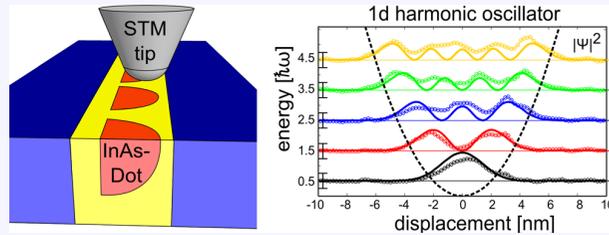
de la décomposition du vecteur d'état $|\psi\rangle$ sur la base des états positions. On a aussi

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

Nous illustrons la possibilité de mesurer la fonction d'onde en x d'un système quantique avec un microscope à effet tunnel sur la figure ??.

Un concept - Une expérience : Mesure de fonctions d'ondes avec un STM

On peut déterminer expérimentalement une fonction d'onde électronique à l'aide d'un microscope à effet tunnel. Plus précisément la densité de probabilité de présence d'un électron dans une boîte quantique (îlot rouge en InAs sur la figure) est ici mesurée.



Nano. Lett. 13 8 3571 (2013)

Les niveaux d'énergie dans la boîte quantique sont proches de ceux d'un oscillateur harmonique. En déplaçant la pointe du microscope à effet tunnel (STM tip) et en mesurant le courant tunnel entre l'échantillon et la pointe on arrive à reconstruire le module carré de la fonction d'onde en x , ici avec une résolution sub-nanométrique.

3.1.2 FONCTION D'ONDE EN p

On a des expressions analogues pour la fonction d'onde en p , que l'on note $\bar{\psi}(p)$. Les fonctions d'ondes en r et p sont reliées par une relation de transformée de Fourier².

Fonction d'onde en p .

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

2. Les relations sont ici écrites pour un espace à trois dimensions spatiales. À une ou deux dimensions, on a des expressions analogues avec des intégrales adaptées à la dimension de l'espace est un pré-facteur $(2\pi\hbar)^{-d/2}$ où d est la dimension de l'espace.

et réciproquement

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

3.1.3 PRODUIT SCALAIRE

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

Forme intégrale d'un produit scalaire

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

ou de façon équivalente

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

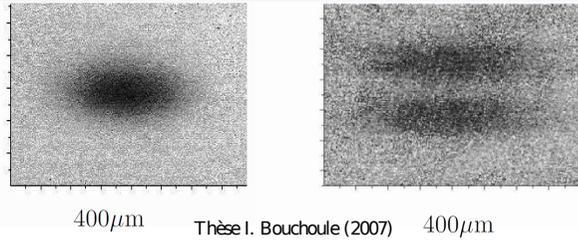
À partir de (3.9) appliquée à l'état $|p_0\rangle$ dont la fonction d'onde associée en représentation P est $\bar{\psi}(p) = \delta(p - p_0)$ on obtient

Fonction d'onde d'une onde plane

$$\langle r | p_0 \rangle = \langle p_0 | r \rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{ip_0 \cdot r / \hbar}. \quad (3.12)$$

Un concept - Une expérience : Mesure d'une fonction d'onde en impulsion

La figure ci-dessous décrit une expérience de mesure de la fonction d'onde en p d'un nuage d'atomes froids.



Sur ces images est mesurée la distribution en impulsion d'un nuage d'atomes froids dans un piège harmonique. Cette distribution en impulsion est obtenue en relâchant un nuage piégé et en mesurant la distribution de position après un long temps t . Chaque atome avec une vitesse initiale v parcourt une distance $r = vt$. Si on néglige l'extension de la distribution de positions initiales, alors la mesure de r donne directement accès à la distribution de vitesse initiale. Sur l'image de gauche les atomes sont préparés dans l'état $n = 0$ suivant la direction verticale. L'image de droite est celle obtenue pour des atomes préparés dans l'état $n = 1$.

3.2 OPÉRATEURS \hat{R} ET \hat{P}

3.2.1 DÉFINITION

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

Équation aux valeurs propres pour \hat{R}

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

De même,

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

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

3.2.2 COMMUTATEURS

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

Commutateurs position-impulsion

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

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

Il est utile de connaître les relations suivantes

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

la première ligne étant un cas particulier de la deuxième.

3.2.3 ÉLÉMENTS DE MATRICES

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

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

On en déduit l'expression de l'opérateur \hat{P} en représentation R

Opérateur impulsion en représentation R .

$$\hat{P} \leftrightarrow -i\hbar \nabla, \quad (3.18)$$

ainsi que le calcul d'éléments de matrice de l'opérateur \hat{P} :

$$\langle \phi | \hat{P} | \psi \rangle = \int d^3r \phi^*(\mathbf{r}) [-i\hbar \nabla] \psi(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

3.2.4 INÉGALITÉS DE HEISENBERG

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

$$\text{Observables conjuguées : } \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.20)$$

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

Inégalités de Heisenberg

$$\Delta \hat{X} \Delta \hat{P}_X \geq \hbar/2, \quad (3.21)$$

et des relations identiques pour les coordonnées Y et Z .

3.3 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

3.3.1 FONCTION D'OPÉRATEUR

Soit la quantité $A(\hat{R})$. C'est une fonction de l'opérateur³ \hat{R} définie par exemple via la décomposition de A en série entière. En utilisant ce développement et les propriétés de linéarité on montre directement que :

$$A(\hat{R})|\mathbf{r}\rangle = A(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle. \quad (3.22)$$

3.3.2 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER EN REPRÉSENTATION R

On projette l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (3.23)$$

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

sur la base des $|\mathbf{r}\rangle$, avec pour une particule de masse M soumise⁴ à un potentiel extérieur $V(\hat{r})$,

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + V(\hat{r}). \quad (3.24)$$

On obtient l'équation de Schrödinger en représentation R .

On obtient l'équation de Schrödinger en représentation R

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.25)$$

3.3.3 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER EN REPRÉSENTATION P

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\mathbf{p}, t) = \frac{\hat{P}^2}{2M} \bar{\psi}(\mathbf{p}, t). \quad (3.26)$$

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

3.4 FONCTIONS D'ONDE D'UNE PARTICULE LIBRE

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

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

4. Cette expression est en fait un cas particulier qu'il faut compléter lorsque l'on souhaite prendre en compte divers effets comme, par exemple, l'action d'un champ magnétique extérieur, l'existence du spin des particules et les effets relativistes.

Il est commode, pour décrire le problème d'une particule libre, de considérer le cas d'une particule piégée dans une boîte de volume V mais, afin de retrouver l'invariance par translation d'une particule libre, on applique des conditions limites dites périodiques sur cette boîte qui imposent que la fonction d'onde et sa dérivée première sur un bord de la boîte soient les mêmes que sur le bord opposé. Ce faisant, on trouve que les fonctions propres normalisées de ce problème sont

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x}, \quad (3.27)$$

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

On note que l'introduction de la boîte conduit à la discrétisation des énergies propres du système ce qui peut sembler incorrect pour une particule libre. En fait, il suffit de prendre la limite $L \rightarrow \infty$ pour retrouver un spectre d'énergie continu. Cette approche est utilisée extensivement en physique statistique et en physique du solide. Nous reviendrons dessus au chapitre 11.

3.5 COURANT DE PROBABILITÉ

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

3.5.1 DÉFINITION

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

Courant de probabilité

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{M} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi) \quad (3.28)$$

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

3.5.2 ÉQUATION DE CONSERVATION

Considérons un système décrit par un hamiltonien de type (3.24). On montre alors que l'équation de Schrödinger peut se récrire sous la forme d'une équation de conservation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (3.29)$$

où $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ est la densité de probabilité de présence de la particule décrite par la fonction d'onde ψ . Cette forme permet de donner une interprétation simple. La dynamique de la particule peut être décrite par analogie avec la dynamique d'un fluide. Le fluide est ici un fluide de probabilité et l'équation (3.29) décrit la conservation locale de la probabilité. La variation de la densité de probabilité de présence dans une certaine région de l'espace doit s'accompagner par un courant de probabilité à travers la surface de cette région. On comprend ainsi que l'utilisation du vecteur courant peut donner une vision intuitive de la dynamique d'une particule.

3.5.3 EXEMPLES

Considérons un système décrit par une onde plane $\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{ik \cdot \mathbf{r}}$. Le vecteur courant associé s'écrit

$$\text{Onde plane : } \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar k}{M} |A|^2 = \rho \mathbf{v} \quad (3.30)$$

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

Prenons maintenant l'exemple de l'état fondamental d'un puits infini à une dimension. Cet état est décrit par une fonction d'onde la forme $\psi(x, t) = A \sin(kx)$, qui correspond à une onde stationnaire. On vérifie directement par le calcul que le vecteur courant de probabilité est nul, ce qui est en accord avec le fait que l'onde étudiée est une onde stationnaire.

Exercices d'applications

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

CHAPITRE 4

PRODUIT TENSORIEL

4.1 PRÉAMBULE

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

4.2 DÉFINITIONS

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

4.2.1 PRODUIT TENSORIEL

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

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

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

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

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

Le produit tensoriel est une opération linéaire :

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

4.2.2 NOTATIONS

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

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

4.2.3 SÉPARABILITÉ

Séparabilité et intrication

Tout état de l'espace \mathcal{E} peut être décomposé sur les états de base $\{|u_n(1)\rangle \otimes |v_m(2)\rangle\}_{nm}$. Par contre, tout état de l'espace de \mathcal{E} ne s'écrit pas nécessairement sous la forme $|\psi\rangle = |\phi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$. Si c'est le cas, on dit que l'état est séparable. Sinon, on dit que c'est un état intriqué.

Les états intriqués associés à deux sous-systèmes séparables (par exemple spatialement) sont des états quantiques extrêmement curieux qui violent très fortement notre intuition physique et remettent en question par exemple le principe de causalité. Ceci avait conduit plusieurs pères fondateurs de la physique quantique à considérer la physique quantique comme non satisfaisante (voir le fameux paradoxe EPR). Néanmoins ces états sont aujourd'hui manipulés de façon routinière dans de nombreux laboratoires sans remettre en cause les fondements actuels de la physique quantique. Nous ne détaillerons pas plus cette notion d'intrication dans ce cours et nous contenterons de quelques exemples.

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

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

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

4.2.4 PRODUIT SCALAIRE

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

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

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

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

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

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

4.2.5 OPÉRATEURS

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

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

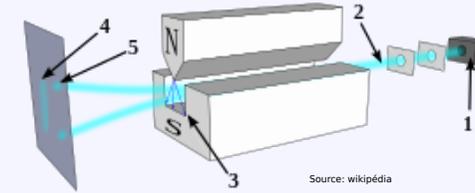
Si un opérateur \hat{A}_1 n'agit que sur un des deux espaces, on peut construire un opérateur \hat{A} agissant dans \mathcal{E} en réalisant le produit tensoriel de cet opérateur avec l'opérateur identité dans l'autre espace $\hat{\mathbb{1}}_2$:

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

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

Un concept - Une expérience : Stern-Gerlach et intrication

Reprenons le célèbre exemple de l'expérience de Stern et Gerlach. Dans cette expérience, deux degrés de liberté interviennent, le spin de l'atome et sa position.



L'état du système doit être décrit par un produit tensoriel entre l'état de spin, que l'on exprime dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ et l'état orbital, associé au mouvement, que l'on exprime dans la base $\{|\psi_+(t)\rangle, |\psi_-(t)\rangle\}$ correspondant à une trajectoire soit vers le haut soit vers le bas des atomes. Un état quelconque s'écrit donc sous la forme

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_+(t)\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-(t)\rangle \otimes |-\rangle$$

Sous cette forme générale, c'est un état intriqué. *A contrario*, pour un atome préparé dans un état initial $|+\rangle$, par exemple par l'utilisation d'un premier appareil de Stern et Gerlach, l'état sera alors de la forme $|\psi(t)\rangle = |\psi_+(t)\rangle \otimes |+\rangle$ qui est un état séparable.

4.3 EXEMPLES

4.3.1 REPRÉSENTATION R

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

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

Le vecteur d'état position s'écrit donc

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

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

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

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

4.3.2 OSCILLATEUR HARMONIQUE 2D

Soit un oscillateur harmonique à deux dimensions décrit par le hamiltonien

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

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

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

Notons que les deux hamiltoniens \hat{H}_x et \hat{H}_y ont chacun un spectre non-dégénéré¹. On peut montrer sur cet exemple que si un hamiltonien s'écrit comme la somme de deux opérateurs agissant dans des sous-espaces différents alors ses énergies propres sont données par la somme des énergies propres de chaque opérateur dans son espace associé. Les vecteurs sont obtenus en réalisant le produit tensoriel entre les états propres de chaque terme du hamiltonien. Autrement dit, les énergies propres de \hat{H} sont

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

et les états propres de la forme

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

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

4.3.3 REPRÉSENTATION MATRICIELLE

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

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

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

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

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

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

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

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

4.4 ENSEMBLE COMPLETS D'OBSERVABLES QUI COMMUTENT

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

4.4.1 OBSERVABLES QUI COMMUTENT

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

Propriétés pour deux observables qui commutent

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

4.4.2 ENSEMBLE COMPLET D’OBSERVABLES QUI COMMUTENT

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

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

Notons que pour un système donné, il peut exister plusieurs ECOC. D’un point de vue pratique, on peut préparer un système physique dans un état bien défini en réalisant une mesure simultanée² de toutes les observables d’un ECOC.

2. Ce qui est autorisé puisque les observables commutent.

4.4.3 EXEMPLES

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

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

Exercices d'applications

1. On considère deux particules de spin $1/2$, chacune décrite dans la base des états internes $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ qui sont les vecteurs propres de l'opérateur $\hat{\sigma}_z$ dont la matrice dans cette base s'écrit $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.
- Quelle est la dimension de l'espace produit tensoriel décrivant les deux particules ? Donner les vecteurs de base associés.
 - Écrire les matrices de $\hat{\sigma}_z(1)$, $\hat{\sigma}_z(2)$ et $\hat{\sigma}_z(1) \otimes \hat{\sigma}_z(2)$ dans la base de vecteurs choisie.
 - Proposer un ECOC pour ce système.
 - Soit l'état $|s\rangle = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$. Écrire l'état produit tensoriel $|ss\rangle$. Est-ce un état intriqué ?
 - Quels sont les résultats possibles et les probabilités associées lors d'une mesure de $\hat{\sigma}_z(1)$, $\hat{\sigma}_z(2)$ ou $\hat{\sigma}_z(1) \otimes \hat{\sigma}_z(2)$ pour un système dans cet état $|ss\rangle$?
 - Soit l'état $|a\rangle = (|+\rangle - |-\rangle)/\sqrt{2}$. Calculer $\langle aa|ss\rangle$, $\langle aa|sa\rangle$ et $\langle as|sa\rangle$.
2. On considère un oscillateur harmonique isotrope à 3 dimensions de pulsation ω .
- Donner les états propres de ce système et les énergies propres associées.
 - Quelle est la dégénérescence de l'état fondamental, du premier excité, et du second excité ?
 - On rappelle la fonction d'onde de l'état fondamental d'un oscillateur harmonique à une dimension $\phi(x) = \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-M\omega x^2/(2\hbar)}$. Écrire la fonction de l'état fondamental à trois dimensions.
3. Soit deux opérateurs représentés dans une base $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ par les matrices

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

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

BIBLIOGRAPHIE

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

CHAPITRE 5

SYMÉTRIES EN PHYSIQUE QUANTIQUE

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

5.1 PRÉAMBULE

5.1.1 PHYSIQUE CLASSIQUE

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

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

5.1.2 PHYSIQUE QUANTIQUE

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

Transformation d'un état

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

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

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

Transformation d'un opérateur

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

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

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

La présence d'une symétrie entraîne généralement une dégénérescence des niveaux d'énergie. En effet, comme \hat{H} et \hat{U} commutent, les états obtenus en transformant les états stationnaires par \hat{U} sont aussi des états stationnaires de même énergie. Si l'état transformé n'est pas identique à l'état initial on comprend l'existence d'un ensemble d'états dégénérés. Un des avantages de l'étude des symétries est que les

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

différents états dégénérés vont pouvoir être “étiquetés” avec les valeurs propres de l’opérateur de symétrie qui va fournir de nouveaux nombres quantiques (autres que l’énergie) pour caractériser les états stationnaires du système. Prenons l’exemple de l’oscillateur harmonique 1D (centré sur $x = 0$). La symétrie $V(x) = V(-x)$ va nous permettre de savoir que les états stationnaires sont nécessairement associés à une fonction d’onde de parité (paire ou impaire) définie. Cette “étiquette” permet donc de classer ou d’identifier les états stationnaires.

5.2 OPÉRATEURS DE TRANSLATION ET ROTATION

Dans cette partie, nous présentons quelques opérateurs réalisant des transformations utiles pour la suite et correspondant à des symétries dites continues.

5.2.1 OPÉRATEUR TRANSLATION

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

Définition de l’opérateur translation continue

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

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

Expression de l’opérateur translation continue

$$\hat{T}_a = e^{-ia\hat{P}/\hbar}. \quad (5.4)$$

En effet, à 1D pour simplifier, $|x + a\rangle = \int dp |p\rangle\langle p|x + a\rangle = \int dp e^{-i(a+x)p/\hbar}|p\rangle = \int dp e^{-iap/\hbar} e^{-ixp/\hbar}|p\rangle = \int dp e^{-iap/\hbar}\langle p|x\rangle|p\rangle = \int dp e^{-ia\hat{p}/\hbar}|p\rangle\langle p|x\rangle$. Et d’autre part, $\hat{T}|x\rangle = \int dp \hat{T}|p\rangle\langle p|x\rangle$.

Lorsque l’amplitude de la translation est petite on peut alors écrire l’opérateur translation infinitésimal :

$$\hat{T}_a \approx \hat{1} - ia\hat{P}/\hbar \quad (a \rightarrow 0). \quad (5.5)$$

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

Considérons maintenant l’action de l’opérateur translation sur une fonction d’onde $\psi(\mathbf{r})$. Mathématiquement, cet opérateur est différent de \hat{T}_a puisqu’il agit dans l’espace des fonctions d’onde. Notons \mathcal{T}_a cet opérateur et $\psi'(\mathbf{r})$ la fonction d’onde transformée. On a donc, par définition,

$$\psi'(\mathbf{r}) = \mathcal{T}_a\psi(\mathbf{r}). \quad (5.6)$$

D’autre part, la relation entre la fonction d’onde et sa transformée est donnée par

Transformation d’une fonction d’onde

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}). \quad (5.7)$$

On fera particulièrement au signe moins que peut paraître surprenant au premier abord. Faisons une remarque mathématique simple pour expliquer qualitativement ce signe. Considérons une fonction f de la variable x qui décrit un certain système. Si on translate ce système de la quantité a , alors ce système sera décrit par la quantité $f(x - a)$, de façon analogue à l’expression que nous venons d’écrire.²

5.2.2 OPÉRATEUR ROTATION

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

Expression de l’opérateur rotation

$$\hat{R}_u(\alpha) = e^{-i\alpha\hat{J}\cdot\mathbf{u}/\hbar}, \quad (5.8)$$

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

2. Pour être plus général, nous pouvons suivre le raisonnement suivant : Une particule décrite par la fonction d’onde $\psi(\mathbf{r})$, sera décrite par une fonction ψ' qui doit, au point $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{a}$, donner les mêmes résultats de mesure que la mesure de la fonction d’onde initiale en \mathbf{r} . On a donc $|\psi'(\mathbf{r}')|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$. On peut montrer et nous l’admettons ici que cette égalité entre les module amène à l’égalité des fonctions d’onde et donc à l’équation (5.7).

5.3 OPÉRATEUR PARITÉ

5.3.1 DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS

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

Définition de l'opérateur parité

$$\hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle. \quad (5.9)$$

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

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\Pi} | \psi \rangle = \psi(-\mathbf{r}) \quad (5.10)$$

En effet, $|\psi\rangle = \int d^3r' \psi(\mathbf{r}') |\mathbf{r}'\rangle = \int d^3r' \psi(-\mathbf{r}') |-\mathbf{r}'\rangle$ et donc $\hat{\Pi}|\psi\rangle = \int d^3r' \psi(-\mathbf{r}') |\mathbf{r}'\rangle$ ce qui donne (5.10) en projetant sur le bra $\langle \mathbf{r} |$.

On montre aussi, en remarquant que $\hat{\Pi}^2 = \hat{1}$, que

Propriétés de l'opérateur parité

$$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}^{-1}, \quad (5.11)$$

ou, autrement dit, que $\hat{\Pi}$ est un opérateur hermitique et unitaire. De plus, l'action de l'opérateur parité sur un état $|\mathbf{p}\rangle$ est donnée par

$$\hat{\Pi}|\mathbf{p}\rangle = |-\mathbf{p}\rangle, \quad (5.12)$$

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

5.3.2 ÉTATS PAIRS OU IMPAIRS

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

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

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

Définition de la parité d'un état

$$|\psi\rangle \text{ pair : } \hat{\Pi}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad |\psi\rangle \text{ impair : } \hat{\Pi}|\psi\rangle = -|\psi\rangle. \quad (5.13)$$

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

5.3.3 OPÉRATEURS PAIRS OU IMPAIRS

On définit la parité d'un opérateur \hat{A} suivant qu'il est inchangé (opérateur pair) ou changé en son opposé (opérateur impair), lorsqu'on lui applique la transformation parité. Autrement dit³,

Définition de la parité d'un opérateur

$$\text{Opérateur pair : } \hat{\Pi}\hat{A}\hat{\Pi} = \hat{A}, \quad \text{Opérateur impair : } \hat{\Pi}\hat{A}\hat{\Pi} = -\hat{A}. \quad (5.14)$$

Cette définition peut être reformulée à partir du commutateur et de l'anticommutateur ($\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$) entre deux observables :

$$\text{Opérateur pair : } [\hat{\Pi}, \hat{A}] = 0 \quad \text{Opérateur impair : } \{\hat{\Pi}, \hat{A}\} = 0. \quad (5.15)$$

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

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

5.4 LOIS DE CONSERVATION

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

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

5.4.1 THÉORÈME D'EHRENFEST

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

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle. \quad (5.16)$$

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

Théorème d'Ehrenfest

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle(t) = i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle. \quad (5.17)$$

On peut déduire de ce théorème un ensemble de propriétés importantes qui constituent le résultat principal de ce cours.

Loi de conservation

Un opérateur \hat{A} qui ne dépend pas explicitement du temps et qui commute avec le hamiltonien a sa valeur moyenne qui est constante dans le temps. Ce théorème nous permet donc de d'identifier des constantes du mouvement. Si on prend le point de vue opposé, alors **un opérateur ayant une valeur moyenne stationnaire qui commute avec le hamiltonien a une base commune de vecteurs propres avec ce hamiltonien.**

5.4.2 INVARIANCE PAR SYMÉTRIE CENTRALE

Considérons un hamiltonien invariant par symétrie centrale. On a alors

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0. \quad (5.18)$$

Les états stationnaires peuvent donc être recherché parmi les états propres de $\hat{\Pi}$ et auront ainsi une parité bien définie. C'est le cas par exemple des états propres d'une

particule dans un potentiel pair (puits carré⁴, oscillateur harmonique, ...). Dans le cas non-dégénéré les états stationnaires ont nécessairement une parité définie.

Prenons l'exemple d'un hamiltonien de la forme

$$\hat{H} = \frac{P^2}{2M} + V(\hat{r}), \quad (5.19)$$

que nous rencontrons souvent en physique quantique. L'opérateur impulsion étant impair, son carré est un opérateur pair. Le premier terme de ce hamiltonien commute donc avec l'opérateur parité. D'autre part, on montre directement que si la fonction $V(\mathbf{r})$ est pair alors le deuxième terme commute aussi avec l'opérateur parité. Ainsi le hamiltonien d'une particule dans un potentiel pair est invariant par symétrie centrale.

5.4.3 INVARIANCE PAR TRANSLATION CONTINUE

Considérons un hamiltonien qui commute avec l'opérateur impulsion, alors

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (5.20)$$

et les états stationnaires peuvent s'écrire comme des états d'impulsion définie. On en déduit aussi que

$$\langle \hat{P} \rangle = \text{cte} \quad (5.21)$$

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

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

$$[\hat{H}, \hat{T}_a] = 0. \quad (5.22)$$

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

5.4.4 INVARIANCE PAR ROTATION

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

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

système alors

$$[\hat{H}, \hat{J}] = 0. \quad (5.23)$$

Les états stationnaires peuvent alors être choisis parmi ceux ayant un moment cinétique bien défini. Le moment cinétique moyen est une constante du mouvement et un état stationnaire qui subit une rotation donnée devient un état qui sera aussi stationnaire.

Revenons sur l'exemple de l'oscillateur harmonique isotrope à 2D (voir chapitre 4). Le système est invariant par rotation autour de l'axe Oz . Le hamiltonien commute donc avec \hat{L}_z , la composante suivant z de l'opérateur moment cinétique⁵. Il existe donc un ensemble d'états propres communs à \hat{H} et \hat{L}_z . Au lieu de repérer les états propres par les nombres quantiques n_x et n_y on peut donc les repérer par l'entier p , vérifiant $E_p = (p + 1)\hbar\omega$, en rappelant que chaque niveau est dégénéré en $p + 1$ états différents ainsi qu'avec une valeur propre de \hat{L}_z . En anticipant sur le résultat du cours sur le moment cinétique, on admet que $\hat{L}_z|p, m\rangle = m\hbar|p, m\rangle$ où m est un entier relatif tel que $|m| \leq p$ et que $m = n_y - n_x$. On obtient le spectre de la figure 5.1. En résumé, on a remplacé les deux nombres quantiques n_x et n_y , associés aux deux dimensions d'espace, par les nombres p et m (simplement construits comme la somme et la différence des deux précédents). L'intérêt de cette approche est que le premier est associé à l'énergie totale du système alors que le second est associé à la projection suivant z du moment cinétique orbital.

5.4.5 INVARIANCE PAR TRANSLATION DANS LE TEMPS

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

5.4.6 INVARIANCE PAR TRANSLATION DISCRÈTE

Considérons une particule évoluant dans un potentiel périodique à 1 dimension de période a . Le système possède donc une symétrie par translation discrète. Dans ce cas, on peut toujours définir l'opérateur translation comme à l'équation (5.3) mais par contre la forme exponentielle de l'équation (5.4) n'est plus valable. La conservation de l'impulsion n'est plus non plus valable et on ne peut pas repérer les états par leur impulsion. Cependant, la symétrie peut être exploitée pour démontrer un théorème essentiel en physique du solide, le théorème de Bloch. Il permet d'associer aux états

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

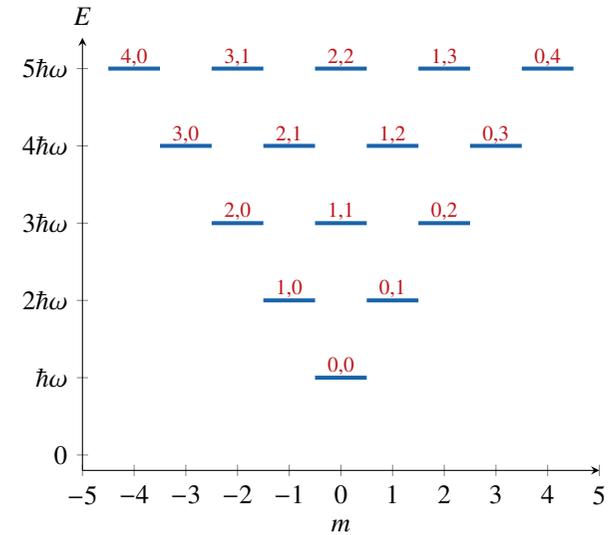


FIGURE 5.1 – Spectre des niveaux de l'oscillateur harmonique 2D isotrope. En rouge, sur chaque niveau, on met en évidence les nombres quantiques n_x, n_y . L'abscisse du centre de chaque niveau est donnée par la valeur de $m = n_y - n_x$, telle que la projection du moment cinétique suivant Oz soit donnée par $m\hbar$.

propres du système une quasi-impulsion. Nous reviendrons sur ces notions au chapitre 7.

Dans ce chapitre, on va s'attacher à déterminer les valeurs propres de cet opérateur de translation discrète. On considère un système décrit par un hamiltonien \hat{H} ainsi qu'un état stationnaire $\psi(\mathbf{r})$ associé à l'énergie ε . On a donc

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}). \quad (5.24)$$

Si le système est invariant par translation discrète, alors $[\hat{H}, \mathcal{T}_a] = 0$. On a donc

$$\hat{H}(\mathcal{T}_a\psi) = \mathcal{T}_a\hat{H}\psi = \mathcal{T}_a\varepsilon\psi = \varepsilon\mathcal{T}_a\psi. \quad (5.25)$$

L'égalité entre le premier et le dernier terme montre que la fonction d'onde transformée, $\mathcal{T}\psi$ est un état stationnaire du problème avec la valeur propre ε . Comme les deux opérateurs sont codiagonalisables, alors les vecteurs propres de \hat{H} sont aussi des vecteurs propres de \mathcal{T} avec des vecteurs propres que nous cherchons à expliciter.

D'autre part, on peut noter que pour un opérateur de translation (discrète ou continue) on a

$$\mathcal{T}_a\mathcal{T}_b = \mathcal{T}_{a+b} \quad (5.26)$$

On introduit, $\tau(x)$ la valeur propre de l'opérateur translation \mathcal{T}_x . On a donc deux équations

$$\mathcal{T}_a \mathcal{T}_b \psi = \tau(a) \tau(b) \psi \quad (5.27)$$

$$\mathcal{T}_{a+b} \psi = \tau(a+b) \psi \quad (5.28)$$

qui sont égales entre elles. On en déduit une propriété des valeurs propres,

$$\tau(a+b) = \tau(a) + \tau(b), \quad (5.29)$$

puisque l'expression précédente est valable pour toutes les fonctions d'onde ψ qui forment une base de l'espace de Hilbert considéré. On peut donc écrire les valeurs propres de l'opérateur translation sous la forme

$$\tau(a) = e^{-ika} \quad (5.30)$$

à une dimension d'espace ou l'on introduit la quantité k que nous qualifierons quasi-impulsion dans la suite du cours. La généralisation à 3D donne

Valeurs propres de l'opérateur translation discrète

$$\tau(\mathbf{a}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}. \quad (5.31)$$

Cette forme des valeurs propres est contrainte par le fait que l'équation (5.29) impose que ces fonctions sont exponentielles. L'unitarité de l'opérateur translation impose que l'argument de l'exponentielle est imaginaire pur et on montre ensuite que cet argument peut toujours s'écrire comme un produit scalaire. Le signe moins est arbitraire.

5.5 INVARIANCE PAR RENVERSEMENT DU TEMPS

Cette sous-section est hors-programme

L'étude de l'invariance par renversement du temps consiste à s'interroger sur l'éventuelle invariance d'un problème physique lorsque que l'on inverse le sens d'écoulement du temps. En mécanique classique cela se traduit par la transformation $t \rightarrow -t$ et $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$. Ce qui entraîne la transformation du vecteur vitesse comme $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$. En physique quantique, l'opération renversement du temps est donnée par un opérateur \hat{K} tel que l'état transformé $|\psi'(t)\rangle$ d'un état $|\psi(t)\rangle$ s'écrive

$$|\psi'(t)\rangle = \hat{K} |\psi(-t)\rangle. \quad (5.32)$$

Nous allons montrer que la transformée d'une fonction d'onde est donnée par

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \psi^*(\mathbf{r}, -t), \quad (5.33)$$

résultat qui sera utile dans la suite du cours. L'opérateur \hat{K} est considéré hors-programme car il s'avère qu'il n'est pas linéaire, ce qui complique un peu le formalisme usuellement abordé dans ce cours. C'est un opérateur antilinéaire qui vérifie

$$\hat{K}(\lambda|\phi\rangle + \mu|\chi\rangle) = \lambda^* \hat{K}|\phi\rangle + \mu^* \hat{K}|\chi\rangle. \quad (5.34)$$

D'autre part, c'est un opérateur qui conserve la norme, mais qui ne conserve pas le produit scalaire (il le transforme en son complexe conjugué). Cet opérateur est dit anti-unitaire. La transformation d'un opérateur donné par \hat{K} suit la formule démontrée pour un opérateur unitaire et on montre que $\hat{r} \rightarrow \hat{r}$ et $\hat{p} \rightarrow -\hat{p}$. Le hamiltonien d'une particule non relativiste dans un potentiel $V(\hat{r})$ commute donc avec l'opération renversement du temps⁶ et, dans la plupart des cas étudiés dans ce cours, la dynamique est ainsi invariante par renversement du temps. Terminons cette brève discussion en démontrant la formule (5.33). On a

$$\psi'(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi'(t) \rangle = \langle \mathbf{r} | (\hat{K} |\psi(-t)\rangle) \rangle. \quad (5.35)$$

On notera l'importance de la parenthèse dans le cas d'un opérateur antilinéaire. En remarquant d'autre part qu'étant donné l'antilinéarité de \hat{K} , on a

$$\langle \mathbf{r} | (\hat{K} |\psi(-t)\rangle) \rangle = (\langle \mathbf{r} | \hat{K} | \psi(-t) \rangle)^*. \quad (5.36)$$

Comme l'opération de renversement du temps n'agit pas dans l'espace des positions il vient

$$\psi'(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(-t) \rangle^* = \psi^*(\mathbf{r}, -t), \quad (5.37)$$

ce qui constitue le résultat recherché.

5.6 SYMÉTRIE D'ÉCHANGE

Nous introduisons dans cette section la notion de symétrie associée à l'échange de deux particules qui sera très largement utilisée dans le chapitre suivant sur les particules identiques. On considère ici un système de deux particules et nous généraliserons ces résultats dans le chapitre suivant.

6. Le terme cinétique est en effet $\propto \hat{p}^2$ qui est invariant par renversement du temps.

5.6.1 OPÉRATEUR PERMUTATION

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

Opérateur permutation

$$\hat{P}_{21}|1 : n; 2 : m\rangle = |1 : m; 2 : n\rangle \quad (5.38)$$

On vérifie que c'est un opérateur hermitique et unitaire.

5.6.2 ÉTATS SYMÉTRIQUES OU ANTISYMÉTRIQUES

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

Symétrie d'un état

$$|\psi_S\rangle \text{ symétrique : } \hat{P}_{21}|\psi_S\rangle = |\psi_S\rangle \quad |\psi_A\rangle \text{ antisymétrique : } \hat{P}_{21}|\psi_A\rangle = -|\psi_A\rangle \quad (5.39)$$

5.6.3 SYMÉTRISEUR ET ANTISYMÉTRISEUR

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

Symétriseur d'un état de deux particules

$$\hat{S} = (\hat{1} + \hat{P}_{21})/2 \quad \text{et} \quad \hat{A} = (\hat{1} - \hat{P}_{21})/2 \quad (5.40)$$

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

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

Exercices d'applications

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

BIBLIOGRAPHIE

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

CHAPITRE 6

POTENTIEL PÉRIODIQUE 1 : CARACTÉRISATION DU POTENTIEL

Dans un solide cristallin, les éléments (atomes, molécules, ions...) qui constituent ce solide sont arrangés de manière périodique dans l'espace. La dynamique des électrons dans un tel solide est généralement bien décrite en première approximation par celle de particules indépendantes (donc sans interaction entre elles), à température nulle et soumises à un potentiel périodique créé par cet arrangement périodique.

Dans ce chapitre, nous introduisons les concepts indispensables et usuels de physique des solides pour permettre de traiter le problème d'une particule quantique dans un potentiel périodique. Ces notes ne doivent être considérées que comme une introduction minimaliste aux concepts de cristallographie et, pour aller plus loin, doivent être complétées dans le cadre d'un cours dédié à la physique des solides.

6.1 DESCRIPTION DE LA GÉOMÉTRIE

Un solide cristallin idéal possède un ordre de portée infinie. Cela signifie que la structure du solide se répète périodiquement dans l'espace et que l'on peut donc prédire la position de tous les constituants d'un solide dans l'espace à partir de la connaissance de la position de quelques uns de ces constituants.

Plus mathématiquement on définit tout d'abord la notion de réseau.

Réseau

On appelle **réseau** un ensemble infini de points répartis dans l'espace de façon régulière.

Ces points sont appelées les **nœuds** du réseau. On s'intéressera dans la suite particulièrement à un type de réseau nommé réseau de Bravais.

Réseau de Bravais

On appelle **réseau de Bravais** un réseau dont les nœuds sont déduits les uns des autres grâce à des vecteurs de la forme $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ avec $\{n_1, n_2, n_3\} \in \mathbb{Z}^3$.

Le réseau cubique est un exemple de réseau de Bravais. On peut les dénombrer pour chaque dimension d'espace (1 réseau à 1D, 5 réseaux à 2D, 14 réseaux à 3D). Les vecteurs \mathbf{a}_i , supposés linéairement indépendants, sont appelés **vecteurs primitifs** du réseau. Leur choix n'est pas unique. Dans la suite, on note \mathcal{B} l'ensemble des vecteurs du réseau de Bravais.

Le volume engendré par les vecteurs \mathbf{a}_i (un parallélépipède à 3D) forme par définition la **maille élémentaire ou primitive** du réseau. La translation de la maille élémentaire suivant les vecteurs de Bravais permet de paver tout l'espace sans recouvrement entre les mailles. Une maille contient un unique nœud du réseau de Bravais. Le choix de la maille élémentaire n'est pas unique mais son volume \mathcal{V} est défini¹ :

Volume d'une maille élémentaire

$$\mathcal{V} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)| \quad (6.1)$$

Parmi les mailles primitives nous utiliserons souvent une maille particulière dite de Wigner-Seitz :

Maille de Wigner-Seitz

On appelle **maille de Wigner-Seitz** la maille primitive dont les faces sont définies par les plans médiateurs des segments joignant deux points voisins du réseau de Bravais.

Les points à l'intérieur de cette maille sont donc plus proches d'un nœud particulier que de tous les autres nœuds du réseau. Cette maille est définie de façon unique, elle est indépendante des vecteurs primitifs et elle a la même symétrie que le réseau.

Terminons cette description de la géométrie d'un réseau en notant qu'un nœud du réseau est une définition abstraite. Un solide est décrit par des objets (atomes, ions,

1. On rappelle que cette expression est un produit mixte et qu'un produit mixte est inchangé par permutation circulaire des trois vecteurs apparaissant dans son expression et change de signe pour tout autre permutation.

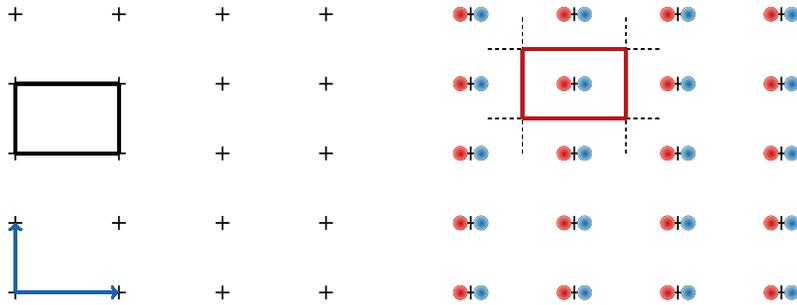


FIGURE 6.1 – À gauche, représentation d'un réseau rectangulaire. Les croix sont les nœuds du réseau et le rectangle est une maille primitive. Les deux vecteurs sont des vecteurs de Bravais du réseau. À droite, le même réseau avec un motif constitué d'un disque bleu et d'un disque rouge. En rouge, nous avons représenté la maille de Wigner-Seitz du réseau. On constate qu'elle contient bien un unique nœud du réseau. Les lignes pointillées sont les médiatrices des segments joignant deux nœuds voisins du réseau et que l'on a utilisées pour construire la maille de Wigner-Seitz (de même surface que la maille primitive représentée sur la figure de gauche).

molécules...) répartis dans l'espace. Ces objets doivent être positionnés par rapport aux nœuds du réseau. Cette distribution des objets physiques sur la géométrie du réseau est appelé **motif** du réseau.

Un solide cristallin est entièrement défini par son réseau et son motif.

Tous les concepts introduits dans cette section sont repris sur l'exemple d'un réseau rectangulaire à 2D représenté sur la figure 6.1.

6.2 RÉSEAU RÉCIPROQUE

Il est souvent plus adapté de faire des calculs dans l'espace des impulsions (ou plutôt des vecteurs d'ondes dans ce cours) que dans l'espace réel. Ainsi, il est utile de définir ce que l'on appelle le **réseau réciproque** d'un réseau de Bravais. Ce réseau est associé à des vecteurs d'ondes \mathbf{K} tels que les ondes planes avec ce vecteur d'onde soient périodiques spatialement avec la périodicité du réseau de Bravais. Cela signifie que pour une onde plane $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ on souhaite avoir

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (6.2)$$

Cette relation de périodicité entraîne donc que

$$e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}, \quad (6.3)$$

dont on déduit la définition des vecteurs d'ondes \mathbf{K} du réseau réciproque :

Réseau réciproque

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B}, \quad (6.4)$$

Les vecteurs du réseau réciproque définissent un réseau de Bravais. Tout vecteur du réseau réciproque est ainsi une combinaison linéaire des vecteurs primitifs $\{\mathbf{b}_i\}$ du réseau réciproque et on peut les écrire sous la forme

Lien entre un réseau réciproque et réseau de Bravais

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2)} \quad (6.5)$$

les trois dénominateurs étant en fait égaux en module au volume \mathcal{V} de la maille primitive. On peut vérifier que ces vecteurs vérifient la relation (6.4) en notant tout d'abord la relation utile suivante :

Lien vecteurs du réseau de Bravais- vecteurs du réseau réciproque

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (6.6)$$

qui découle directement des expressions (6.5).

Le volume élémentaire d'une maille primitive du réseau réciproque est donnée par $|\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3)|$. On montre que²

Volume de la maille primitive du réseau réciproque

$$\mathcal{V}_K = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{V}} \quad (6.7)$$

Le réseau réciproque étant un réseau lui aussi on peut définir une maille de Wigner-Seitz dans ce réseau. Nous verrons plus loin qu'il est d'usage d'appeler **première zone de Brillouin** cette maille primitive du réseau réciproque.

2. $\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3 = (2\pi/\mathcal{V})^2 (\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1) \wedge (\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2)$. Sachant que $(\mathbf{v}_1 \wedge \mathbf{v}_2) \wedge \mathbf{v}_3 = (\mathbf{v}_3 \cdot \mathbf{v}_1)\mathbf{v}_2 - (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{v}_3)\mathbf{v}_1$, il vient $\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3 = \frac{(2\pi)^2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \mathbf{a}_1$. En utilisant (6.6) on obtient le résultat souhaité pour $|\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3)|$.

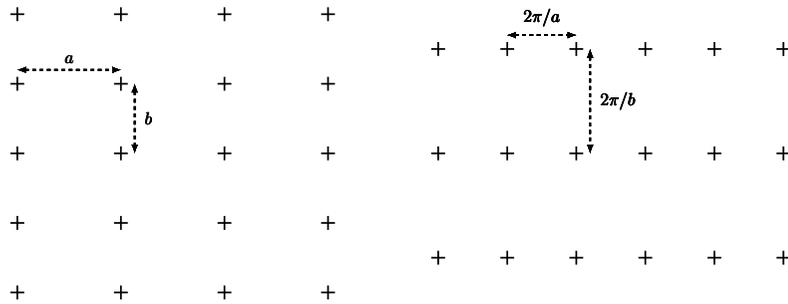


FIGURE 6.2 – À gauche, représentation d'un réseau rectangulaire dans l'espace réel ou "direct". Le pas du réseau est a suivant la direction horizontale et b suivant la direction verticale. À droite, réseau réciproque, lui aussi rectangulaire. Le pas est $2\pi/a$ dans la direction horizontale et $2\pi/b$ dans la direction verticale.

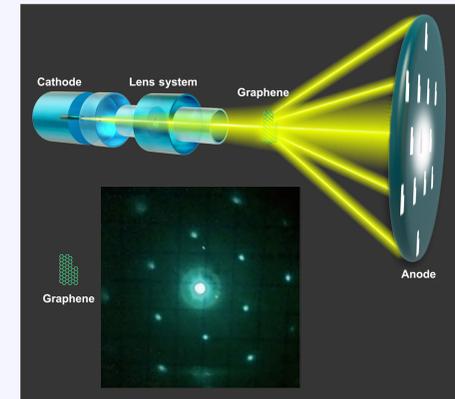
Le réseau réciproque du réseau rectangulaire étudié sur la figure 6.1 est représenté sur la figure 6.2. C'est aussi un réseau rectangulaire.

Un concept - Une expérience : La diffraction de Bragg

En optique, la diffraction d'une onde lumineuse sur une structure permet d'obtenir des informations sur la géométrie de cette structure. Dans la limite usuelle de Fraunhofer, on a accès au module carré de la transformée de Fourier de la fonction de transmission de l'objet et donc à sa période pour un objet périodique. On utilise aussi cette méthode pour caractériser la structure des solides. On utilise cependant des rayonnements électromagnétiques à plus courte longueur d'onde (rayons X) ou des faisceaux de neutrons ou électrons pour adapter la longueur d'onde aux pas typiques des structures explorées. Dans les deux cas on montre que pour une structure périodique on observe des pics de diffraction aux points donnés par la **condition de von Laue**

$$\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i = \mathbf{K} \quad (6.8)$$

où \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_d sont respectivement les vecteurs d'ondes incidents et diffusés par la structure et \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque. Cette condition généralise la plus usuelle condition de Bragg. On constate qu'une expérience de diffraction de Bragg permet de déterminer le réseau réciproque d'une structure périodique. Notons aussi que poussée plus loin elle permet aussi de caractériser le motif associé à ce réseau périodique.



Sur la figure ci-dessus on a reporté un schéma de principe d'une expérience de diffraction de Bragg utilisant un faisceau d'électrons (issue de Sci. Adv.3, e1603231 (2017)). Cette mesure permet de déterminer le réseau réciproque du graphène dont on reconnaît la structure hexagonale (les électrons utilisés pour sonder le système sont ici directement détectés sur un écran probablement de phosphore).

Exercices d'applications

1. On considère un cristal d'indium. Il est décrit par un réseau tétragonal, c'est-à-dire qu'une maille primitive est un parallépipède à section carrée. On donne les vecteurs primitifs $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{u}_x$, $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{u}_y$ et $\mathbf{a}_3 = d\mathbf{u}_z$ avec $a = 3.25 \text{ \AA}$ et $b = 4.95 \text{ \AA}$. Déterminer le réseau réciproque.

CHAPITRE 7

POTENTIEL PÉRIODIQUE 2 : THÉORÈME DE BLOCH

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'étude du théorème de Bloch qui est essentiel pour décrire la dynamique d'une particule dans un potentiel périodique. On se concentre dans ce chapitre sur les aspects les plus formels de ce problème. Le chapitre 12 décrira plus en détail ses conséquences et applications.

7.1 THÉORÈME DE BLOCH

Dans cette section, nous allons énoncer (sans démonstration) et discuter les premières conséquences du théorème de Bloch.

7.1.1 ÉNONCÉ

On considère une particule de masse M soumise à un Hamiltonien stationnaire

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + V(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

où la fonction $V(\mathbf{r})$ est associée à un potentiel périodique qui vérifie

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (7.2)$$

où \mathbf{R} est un vecteur du réseau de Bravais du système. Le théorème de Bloch donne la forme générale des solutions de l'équation de Schrödinger en utilisant uniquement cette hypothèse de périodicité.

Énoncé du théorème de Bloch

Les états propres d'une particule dans un potentiel périodique sont donnés par

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.3)$$

où la fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possède la périodicité du potentiel : $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Les états $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont appelés **fonctions de Bloch** du système. La quantité \mathbf{k} est homogène à un vecteur d'onde. Que nous apporte ce résultat ? Pour un système uniforme (comme c'était le cas pour une particule libre), les solutions de l'équation de Schrödinger sont des ondes planes. Ce résultat n'est plus vrai pour une particule dans un potentiel périodique mais le théorème de Bloch fournit un résultat très utile. Les solutions de l'équation de Schrödinger s'écrivent sous la forme du produit d'une onde plane, caractérisée par le vecteur d'onde \mathbf{k} , et d'une autre fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Cette seconde fonction est toujours inconnue, donc l'apport du théorème de Bloch peut sembler marginal. Néanmoins, on sait que cette fonction est périodique avec la période du potentiel, ce qui est une information importante.

Grâce au théorème de Bloch, le problème d'une particule dans un potentiel périodique revient donc à déterminer l'expression des fonctions périodiques $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Notons qu'à un vecteur \mathbf{k} donné peuvent être associés plusieurs états propres différents. Nous utiliserons dans la suite un indice $n \in \mathbb{N}^*$, qui permet d'indexer les différentes solutions de l'équation de Schrödinger de même \mathbf{k} (voir section 7.2.2).

On utilisera aussi dans la suite une autre forme équivalente de définition des fonctions de Bloch¹.

Autre définition des fonctions de Bloch

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.4)$$

Sur cette expression on constate donc que la fonction de Bloch en un point du système est la même, à un facteur de phase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ près, que celle en un point translaté d'un vecteur de Bravais du réseau. Notons que la symétrie par translation discrète impose l'égalité des modules des fonctions d'ondes en deux points translatsés d'un vecteurs de Bravais :

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})| = |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})| \quad (7.5)$$

mais on constate que le théorème de Bloch sous la forme de l'équation (7.4) apporte là aussi plus d'information sur la fonction d'onde.

7.1.2 NOTION DE QUASI-MOMENT

Le vecteur d'onde \mathbf{k} , ou de façon équivalente la quantité $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, sert à repérer les états propres du problème. Notons néanmoins que cette quantité n'est pas une impulsion. En effet, nous avons vu précédemment que cette quantité ne peut pas être

1. La démonstration de ce résultat est directe en utilisant l'équation (7.3).

une valeur propre de l'opérateur impulsion puisque l'hamiltonien n'est pas invariant par une translation continue. Vérifions le par le calcul :

$$\hat{p}\psi_k(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_k(\mathbf{r}) \quad (7.6)$$

$$= -i\hbar\nabla\left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})\right] \quad (7.7)$$

$$= -i\hbar\left[i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_k(\mathbf{r})\right] \quad (7.8)$$

$$= \hbar\mathbf{k}\psi_k(\mathbf{r}) - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_k(\mathbf{r}) \quad (7.9)$$

Si on omettait le deuxième terme de la dernière équation, on aurait une équation aux valeurs propres montrant que les fonctions de Bloch sont des fonctions propres de l'opérateur impulsion avec la valeur propre $\hbar\mathbf{k}$. Cependant, le deuxième terme n'a aucune raison d'être nul. Si les fonctions $u_k(\mathbf{r})$ étaient de gradient nul alors ce serait des fonctions constantes ce qui n'est pas compatible avec l'hypothèse d'un potentiel périodique. Le cas limite d'un potentiel nul permet par contre de retrouver que les solutions de l'équation de Schrödinger pour une particule libre sont les ondes planes.

Il est d'usage d'appeler les vecteurs d'onde \mathbf{k} des **quasi-moments** ou, de façon équivalente, les quantités $\hbar\mathbf{k}$ des **quasi-impulsions**. Cette dénomination rappelle la forte similarité avec la quantité impulsion pour une particule libre tout en insistant sur le fait que ce n'est pas une valeur propre de l'opérateur impulsion. On trouve aussi la terminologie de "pseudo-impulsion" ou de "moment cristallin" dans le contexte de la physique des solides.

7.1.3 PÉRIODICITÉ DANS L'ESPACE RÉCIPROQUE

On peut aussi attribuer aux fonctions de Bloch une propriété de périodicité dans l'espace des \mathbf{k} . En effet, considérons une fonctions de Bloch associée à un vecteur $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque. Alors, d'après l'équation (7.4), cette fonction de Bloch vérifie

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (7.10)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (7.11)$$

où l'on a utilisé pour la dernière égalité que $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ car \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque (noté RR dans la suite). La fonction de Bloch $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ vérifie donc la même relation que la fonction de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et elles sont toutes les deux associées à un quasi-moment \mathbf{k} . Elles ont donc la même énergie propre $\varepsilon(\mathbf{k})$ et on choisit par convention leur égalité. On a donc

Périodicité des fonctions de Bloch

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{K} \in \text{RR} \quad (7.12)$$

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \quad \mathbf{K} \in \text{RR} \quad (7.13)$$

Cette condition de périodicité entraîne que l'étude des états et énergies propres du système n'a pas besoin d'être réalisée dans tout l'espace des moments \mathbf{k} mais uniquement dans une maille élémentaire de cet espace. On choisit généralement de travailler dans la maille primitive centrée en $\mathbf{k} = 0$ que l'on appelle première zone de Brillouin (1ZB). L'expression des fonctions propres et énergies propres dans cette unique zone de l'espace réciproque fournit donc toute l'information sur les états stationnaires du système étudié.

7.2 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER POUR UN POTENTIEL PÉRIODIQUE

Nous allons dans cette section écrire l'équation de Schrödinger stationnaire pour une particule dans un potentiel périodique en exploitant le théorème de Bloch.

7.2.1 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER DANS L'ESPACE DES POSITIONS

L'équation de Schrödinger pour les fonctions de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ s'écrit dans l'espace des positions sous la forme

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.14)$$

où l'on a introduit les énergies propres $\varepsilon(\mathbf{k})$. En utilisant le théorème de Bloch sous la forme de l'équation (7.3) et en développant le Laplacien on aboutit à

$$\left[\frac{1}{2M}(\hat{\mathbf{p}} + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right]u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (7.15)$$

où l'on a introduit l'opérateur impulsion $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. Résoudre le problème d'une particule dans un potentiel périodique revient donc à déterminer les fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ qui vérifient l'équation (7.15) et des conditions aux limites que l'on choisira pour respecter la périodicité du système.

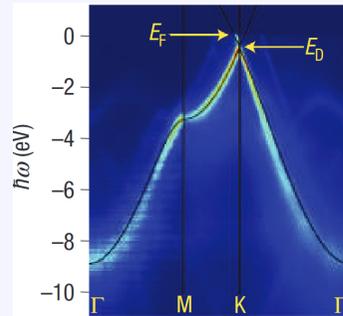
7.2.2 STRUCTURE DE BANDES

Résoudre le problème de la dynamique d'une particule dans un potentiel périodique revient à déterminer les fonctions stationnaires $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et les énergies propres $\varepsilon(\mathbf{k})$ par exemple à partir de l'équation différentielle (7.15). C'est un problème d'un type que nous rencontrons souvent en mécanique quantique et on peut facilement admettre que cette équation va présenter un ensemble discret de solutions. Dans la suite, nous introduisons un nouveau nombre quantique n pour indiquer ces différentes solutions. Les énergies propres vont donc s'écrire sous la forme $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

La fonction $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ étant une fonction continue et périodique de \mathbf{k} , elle est donc bornée. Elle définit donc ce que l'on nomme une **bande d'énergie** comprise entre ces deux bornes. Chaque bande d'énergie est indiquée par le nombre n . La loi $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ est appelée, comme dans le cas d'une particule libre, **relation de dispersion** de la particule dans ce potentiel².

Un concept - Une expérience : Mesure de structure de bandes par ARPES

Il existe des méthodes de spectroscopie qui permettent de déterminer la structure de bandes d'un solide. Une méthode très usuelle est l'ARPES (angle-resolved photoemission spectroscopy). Elle consiste à illuminer avec un rayonnement électromagnétique monochromatique un échantillon. Les photons incidents vont éjecter les électrons du matériau et en déterminant l'énergie cinétique et la distribution angulaire des électrons émis on peut remonter à la structure de bande du système.



La figure ci-dessus (issue de Nat. Phys. 3, 36 (2006)) montre l'exemple de la mesure de la structure de bande du graphène le long du chemin ($\Gamma - M - K - \Gamma$)

2. On notera que l'on a utilisé la notation $\varepsilon(\mathbf{k})$ alors que, pour un système de taille finie, les valeurs de \mathbf{k} sont quantifiées. Dans la limite d'un système de grande taille la fonction ε devient cependant (quasi)-continue et on peut la traiter comme une fonction continue de cette variable \mathbf{k} .

dans la première zone de Brillouin^a. Pour le graphène les deux bandes de plus basse énergie se touchent en un point appelé point de Dirac, noté E_D sur la figure, et aux propriétés très particulières. Ici le niveau de Fermi, quantité d'intérêt introduite au chapitre 11 et notée E_F sur la figure, se situe juste au-dessus de ce point de Dirac.

a. Ces différents points sont des notations conventionnelles pour des points particuliers de la zone de Brillouin (centre, bords...) que nous n'explicitons pas dans ce cours.

7.2.3 VITESSE MOYENNE

On s'intéresse dans cette section à la vitesse moyenne d'une particule décrite par une fonction de Bloch. Par définition, cette vitesse s'écrit

$$\langle \hat{v} \rangle_{\mathbf{k}} = \frac{1}{M} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \hat{p} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (7.16)$$

Nous allons dans la suite démontrer le résultat suivant :

Vitesse d'une particule dans une fonction de Bloch

$$\langle \hat{v} \rangle_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (7.17)$$

qui permet donc de déterminer directement cette vitesse à partir de la connaissance de la relation $\varepsilon(\mathbf{k})$. Pour faire la démonstration de l'équation (7.17), nous partons du théorème dit de Hellmann-Feynman. Pour un Hamiltonien \hat{H} dépendant d'un paramètre λ avec des énergies propres associées $E(\lambda)$ on a

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (7.18)$$

où la moyenne est évaluée dans un état stationnaire du système³. Appliquons ce résultat au hamiltonien \hat{H}_u associé à l'équation (7.15) pour la fonction $u_{\mathbf{k}}$ et en prenant \mathbf{k} comme paramètre de la dérivation. On fait le calcul à une dimension d'espace pour

3. La démonstration du théorème est directe. Pour un état stationnaire normé $|\phi\rangle$, $\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \frac{d\langle \phi |}{d\lambda} \hat{H} | \phi \rangle + \langle \phi | \frac{d\hat{H}}{d\lambda} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H} | \frac{d\phi}{d\lambda} \rangle = E \left(\frac{d\langle \phi |}{d\lambda} | \phi \rangle + \langle \phi | \frac{d\phi}{d\lambda} \right) + \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle$. Or, $\frac{d\langle \phi |}{d\lambda} | \phi \rangle + \langle \phi | \frac{d\phi}{d\lambda} = \frac{d\langle \phi | \phi \rangle}{d\lambda} = 0$, ce qui donne le résultat demandé.

simplifier les notations :

$$\frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} = \left\langle u_k \left| \frac{\partial \hat{H}_u}{\partial k} \right| u_k \right\rangle \quad (7.19)$$

$$= \frac{\hbar}{M} \langle u_k | \hat{p} + \hbar k | u_k \rangle. \quad (7.20)$$

Calculons tout d'abord

$$\langle x | \hat{p} | u_k \rangle = -i\hbar \partial_x u_k(x) \quad (7.21)$$

$$= -i\hbar \partial_x [e^{-ikx} \psi_k(x)] \quad (7.22)$$

$$= -i\hbar (-iku_k(x) + e^{-ikx} \partial_x \psi_k(x)) \quad (7.23)$$

$$= -\hbar k u_k(x) + \langle x | e^{-ikx} \hat{p} | \psi_k \rangle \quad (7.24)$$

$$= -\hbar k \langle x | u_k \rangle + \langle x | e^{-ikx} \hat{p} | \psi_k \rangle. \quad (7.25)$$

On en déduit ainsi

$$\langle u_k | \hat{p} | u_k \rangle = \int dx \langle u_k | x \rangle \langle x | \hat{p} | u_k \rangle \quad (7.26)$$

$$= -\hbar k + \int dx u_k(x) e^{-ikx} \langle x | \hat{p} | \psi_k \rangle \quad (7.27)$$

$$= -\hbar k + \langle \psi_k | \hat{p} | \psi_k \rangle \quad (7.28)$$

En injectant ce résultat dans l'équation (7.20), on obtient directement

$$\frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} = \frac{\hbar}{M} \langle \psi_k | \hat{p} | \psi_k \rangle, \quad (7.29)$$

ce qui constitue le résultat recherché dans le cas à une dimension.

7.2.4 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER DANS L'ESPACE DES IMPULSIONS

Il est en général plus aisé de résoudre le problème dans l'espace des impulsions. Réécrivons donc l'équation de Schrödinger dans cet espace.

Plaçons-nous dans le cadre des conditions dites aux limites périodiques. Dans ce cas, nous verrons dans le chapitre 12 que le vecteur \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque et nous admettons ce résultat pour le moment. De plus, d'après le théorème de Bloch, la fonction u_k est périodique. Elle peut donc se décomposer en série de Fourier dont les composantes de Fourier appartiennent au réseau réciproque. Ainsi, on en déduit que les fonctions de Bloch se décomposent aussi en série de Fourier avec des composantes \mathbf{q} qui appartiennent aux réseaux réciproques :

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \mathbf{q} \in \text{RR}. \quad (7.30)$$

De même, on peut décomposer le potentiel périodique $V(\mathbf{r})$ en série de Fourier de composantes appartenant aussi au réseau réciproque puisque c'est une fonction périodique,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad \mathbf{K} \in \text{RR}. \quad (7.31)$$

Nous injectons ensuite ces deux expressions dans l'équation de Schrödinger pour obtenir :

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2M} q^2 C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} V_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{q}} - \varepsilon \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 0. \quad (7.32)$$

En effectuant le changement d'indice $\mathbf{q} + \mathbf{K} \rightarrow \mathbf{q}$ dans la seconde somme on obtient

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[\frac{\hbar^2}{2M} q^2 C_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} - \varepsilon C_{\mathbf{q}} \right] = 0 \quad (7.33)$$

L'ensemble des ondes planes formant une famille orthonormale, on en déduit que le terme entre crochets est nul pour tout \mathbf{q} . On a donc

Équation de Schrödinger dans l'espace des impulsions

$$\left[\frac{\hbar^2}{2M} q^2 - \varepsilon \right] C_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} = 0. \quad (7.34)$$

Cet ensemble d'équations pour les différents $C_{\mathbf{q}}$, dont l'expression n'est pas à retenir en détail, est très importante en pratique. Elle permet de déterminer l'expression des coefficients $C_{\mathbf{q}}$ à partir de la donnée des composantes de Fourier du potentiel $V(\mathbf{r})$ sans résoudre d'équations différentielles mais simplement avec des méthodes simples d'algèbre linéaire. Elle sera donc utile en exercice ou pour réaliser des résolutions numériques.

7.3 THÉORÈME DE BLOCH ET SYMÉTRIES

Le problème de la dynamique d'une particule dans un potentiel périodique est un excellent exemple pour discuter l'exploitation des symétries d'un problème en physique quantique. L'exploitation de l'invariance du réseau par translation d'un vecteur de Bravais est notamment au cœur de la démonstration du théorème de Bloch.

7.3.1 INVARIANCE PAR TRANSLATION DISCRÈTE

On raisonne à une dimension d'espace pour un potentiel périodique de pas a . L'invariance par translation discrète de l'équation de Schrödinger pour un tel potentiel s'écrit

$$[\hat{H}, \hat{T}_a] = 0, \quad (7.35)$$

ce que l'on peut vérifier facilement sur l'expression explicite de \hat{H} . Rappelons aussi l'action de l'opérateur translation \mathcal{T}_a sur une fonction d'onde $\phi(x)$:

$$\mathcal{T}_a \phi(x) = \phi(x - a). \quad (7.36)$$

Or, nous avons vu dans le chapitre 5 sur les symétries que les valeurs propres de l'opérateur translation discrète peuvent s'écrire

$$e^{-ika}. \quad (7.37)$$

En combinant les équations (7.36) et (7.37) on obtient

$$\phi(x - a) = e^{-ika} \phi(x), \quad (7.38)$$

ce que l'on réécrit, en changeant a en $-a$ sous la forme

$$\phi(x + a) = e^{ika} \phi(x), \quad (7.39)$$

ce qui n'est autre que la seconde expression des fonctions de Bloch données à l'équation (7.4) et constitue donc une démonstration du théorème de Bloch.

7.3.2 INVARIANCE PAR RENVERSEMENT DU TEMPS

Le Hamiltonien \hat{H} de l'équation (7.1) est invariant par renversement du temps. Pour une fonction de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ associée à une énergie propre $\varepsilon(\mathbf{k})$, alors la fonction complexe conjuguée $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ est une fonction de Bloch de même énergie propre. Or, on a

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \quad (7.40)$$

ce qui, en se rappelant que $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ est une fonction de Bloch, peut s'écrire

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{i(-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{i(-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} u_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (7.41)$$

On en déduit donc par identification que

$$u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = u_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.42)$$

et donc que

$$\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (7.43)$$

Comme $\psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction de Bloch associée à l'énergie propre $\varepsilon(-\mathbf{k})$, on en déduit que

Parité des énergies propres

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k}). \quad (7.44)$$

La structure de bande, pour un potentiel invariant par renversement du temps, est donc symétrique par rapport au centre $\mathbf{k} = 0$ de la 1ZB.

Ainsi, les fonctions $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et $\psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ n'étant généralement pas identiques⁴, on voit qu'il existe une dégénérescence, avec au moins deux fonctions propres de même énergie (comme c'était déjà le cas pour une particule libre).

On peut étendre cette étude pour déterminer des extrema de la fonction $\varepsilon(\mathbf{k})$. L'équation (7.44) indique que $\varepsilon(\mathbf{k})$ est une fonction paire. Donc sa dérivée est une fonction impaire. Plaçons-nous en un point $\mathbf{K}/2$ de l'espace réciproque, où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque. On a alors, en utilisant l'imparité de $\nabla\varepsilon(\mathbf{k})$,

$$\nabla\varepsilon(\mathbf{K}/2) = -\nabla\varepsilon(-\mathbf{K}/2). \quad (7.45)$$

D'autre part, $\varepsilon(\mathbf{k})$ est une fonction périodique de l'espace réciproque de période \mathbf{K} et il en est de même pour son gradient⁵. On a donc

$$\nabla\varepsilon(\mathbf{K}/2) = \nabla\varepsilon(\mathbf{K}/2 - \mathbf{K}) = \nabla\varepsilon(-\mathbf{K}/2). \quad (7.46)$$

On en déduit donc directement que

$$\nabla\varepsilon(\mathbf{K}/2) = 0 \quad (7.47)$$

ou, autrement dit, que la fonction $\varepsilon(\mathbf{k})$ est extrémale aux points $\mathbf{k} = \mathbf{K}/2$, c'est-à-dire sur les bords de la 1ZB, résultat que l'on pourra vérifier sur les structures de bandes étudiées dans la suite du cours.

4. Ces deux fonctions coïncident en $\mathbf{k} = 0$ et sur les bords de la zone de Brillouin.

5. Bien entendu, c'est ici le gradient dans l'espace des \mathbf{k} . Par défaut, on ne précisera pas la notation lorsqu'il n'y a pas de confusion possible. Si besoin, on écrira $\nabla_{\mathbf{k}}$.

7.3.3 PARITÉ

La périodicité du potentiel $V(\mathbf{r})$ n'implique aucunement sa parité. Néanmoins, il est fréquent d'étudier de tels potentiels. Supposons donc que $V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$. En suivant la même démarche qu'à la section précédente, on obtient que $\psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})$ est une fonction de Bloch. Or $\psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}) \cdot (-\mathbf{r})} u_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r}) = e^{-i(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})$ est une fonction de Bloch associée au vecteur d'onde $-\mathbf{k}$. Donc

$$u_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r}) = u_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.48)$$

et

$$\psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r}). \quad (7.49)$$

On retrouve aussi le résultat $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$ déjà obtenu en évoquant l'invariance par renversement du temps.

Exercices d'applications

1. Déterminer l'opérateur transformé de $V(\hat{\mathbf{r}})$ par l'opérateur translation $\hat{T}_{\mathbf{R}}$.
2. Le théorème de Bloch a été établi pour un potentiel périodique indépendant du temps. Supposons qu'à l'instant $t = 0$, on a préparé une particule dans un état de Bloch d'un hamiltonien avec un tel potentiel. On change ensuite l'amplitude du potentiel en fonction du temps. Montrer que la particule reste dans un état de Bloch de même quasi-impulsion (mais avec une fonction $u(\mathbf{r})$ différente). Pour ce faire on appellera \hat{U} l'opérateur évolution temporelle (voir chapitre 19) défini par $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$. On admet que cet opérateur commute avec l'opérateur translation $\hat{T}_{\mathbf{R}}$.

CHAPITRE 8

LE MOMENT CINÉTIQUE

8.1 PRÉSENTATION

8.1.1 LE MOMENT CINÉTIQUE EN PHYSIQUE QUANTIQUE

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

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

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

8.1.2 EXEMPLES

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

8.1.3 RÉSULTATS PRINCIPAUX DE CE COURS

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

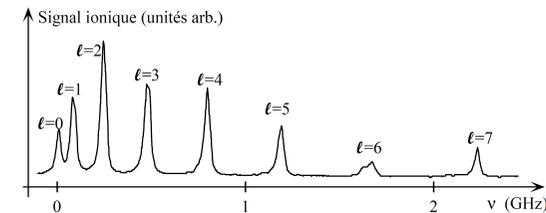
Équations aux valeurs propres pour le moment cinétique

$$\hat{J}^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jm\rangle \quad \hat{J}_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle. \quad (8.1)$$

Le nombre j est soit entier soit demi-entier et est positif ou nul. Le nombre m peut prendre toutes les valeurs entre $-j$ et j par pas de 1.

Un concept - Une expérience : Rotation d'une molécule diatomique

On représente sur la figure ci-dessous le spectre de rotation d'une molécule de Cs_2 . Cette molécule, ici dans un état vibrationnel très excité, a son énergie rotationnelle décrite par $E(\ell) \propto \ell(\ell+1)\hbar^2$ car le hamiltonien décrivant sa rotation est $\propto \hat{L}^2$.



Le spectre est obtenu par ionisation des molécules. On observe un ensemble de pics bien résolus. On peut vérifier que l'écart en fréquence, et donc en énergie, entre chaque pic est proportionnel à ℓ , ce qui est attendu car $E(\ell+1) - E(\ell) \propto \ell$.

8.2 PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MOMENTS CINÉTIQUES

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

8.2.1 COMMUTATEURS

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

Définition d'un moment cinétique

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y, \quad (8.2)$$

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

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

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \quad (8.3)$$

Ce qui entraîne bien

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] = \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x + \hat{z}[\hat{p}_y, \hat{x}]\hat{p}_z = i\hbar\hat{L}_z. \quad (8.4)$$

8.2.2 OPÉRATEUR $\hat{\mathbf{J}}^2$

On pose

Norme de l'opérateur moment cinétique

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \quad (8.5)$$

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

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

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_i] = 0, \quad (8.6)$$

ou encore $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_i] = 0$ pour $i = x, y, z$. On peut donc mesurer simultanément la norme et une composante d'un moment cinétique. Ainsi, nous allons dans la suite chercher

une base commune de vecteurs propres à $\hat{\mathbf{J}}^2$ et \hat{J}_z , ce que l'on peut faire puisque ces deux observables commutent. Bien entendu, le choix (traditionnel) de \hat{J}_z est arbitraire et on aurait les mêmes résultats pour \hat{J}_x et \hat{J}_y . On pourra vérifier ainsi que les valeurs propres des trois projections sont identiques.

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

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

Opérateurs d'échelle

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad \text{et} \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y. \quad (8.7)$$

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

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+)/2 + \hat{J}_z^2 \quad (8.8)$$

8.2.4 ÉQUATIONS AUX VALEURS PROPRES

Nous posons les équations aux valeurs propres suivantes

$$\hat{\mathbf{J}}^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jm\rangle, \quad (8.9)$$

$$\hat{J}_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle. \quad (8.10)$$

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

À partir de ces équations aux valeurs propres et uniquement de la connaissance des commutateurs, on peut montrer les résultats suivant : le nombre j est soit entier soit demi-entier et, pour un j donné, les valeurs autorisées de m sont comprises entre j et $-j$ par pas de 1. Elles sont donc soit toutes demi-entières, soit toutes entières. Les

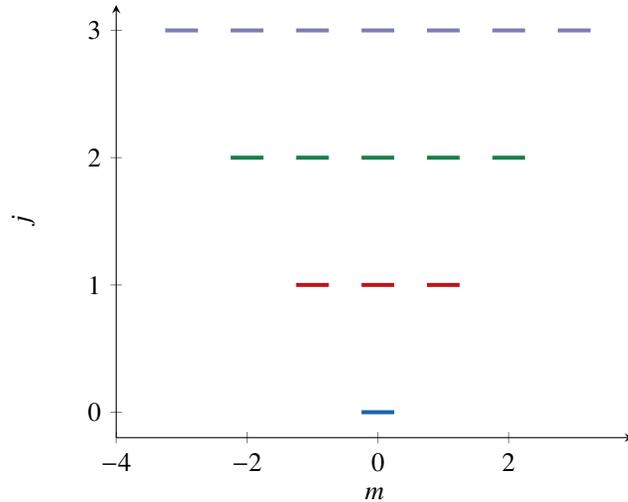


FIGURE 8.1 – Diagramme des états propres des moments cinétiques $j = 0, 1, 2, 3$ en fonction des valeurs de m autorisées.

états propres de moment cinétique de valeurs $j = 0, 1, 2, 3$ sont tracés en fonction de la valeur du couple (j, m) sur la figure 8.1.

D'autre part, l'action des opérateurs \hat{J}_+ et \hat{J}_- sur les états de base est donnée par :

Action des opérateurs d'échelle

$$\hat{J}_+|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}|j, m+1\rangle, \quad (8.11)$$

$$\hat{J}_-|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}|j, m-1\rangle. \quad (8.12)$$

On note que $\hat{J}_+|jj\rangle = 0$ et $\hat{J}_-|-jj\rangle = 0$. Ce sont des opérateurs saut d'un état vers un autre état de même valeur de j mais avec une projection de m qui diffère de 1. Ils sont très analogues aux opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger utilisés dans le cadre de l'étude de l'oscillateur harmonique. La démonstration de ces résultats est faite dans tous les ouvrages de base de physique quantique et nous ne la détaillons pas ici car elle est relativement technique. Insistons néanmoins sur un point : on arrive à complètement résoudre le problème que l'on s'est posé sans expliciter les opérateurs différentiels, sans résoudre la moindre équation différentielle. Cela montre l'importance de l'algèbre de commutateurs. La définition d'un ensemble de relations de commutation permet de déterminer le spectre de valeurs propres de ces opérateurs par une méthode purement algébrique

(comme dans le cas de l'oscillateur harmonique).

8.2.5 EXEMPLES

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

$$\hat{J}_+ : \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{J}_- : \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.13)$$

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

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

$$\hat{J}_x : \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{J}_y : \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{J}_z : \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.14)$$

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

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

Valeur moyenne :

$$\langle \hat{J}_x \rangle = \langle jm | \hat{J}_x | jm \rangle = \langle jm | \hat{J}_+ + \hat{J}_- | jm \rangle / 2 = 0, \quad (8.15)$$

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

Écart quadratique :

$$\langle \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \rangle = \langle jm | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 | jm \rangle = \hbar^2(j(j+1) - m^2) \quad (8.16)$$

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

$$\Delta \hat{J}_x = \Delta \hat{J}_y = \hbar \sqrt{(j(j+1) - m^2)/2}. \quad (8.17)$$

8.3 LE MOMENT CINÉTIQUE ORBITAL

Les propriétés discutées jusqu'ici s'appliquent à un moment cinétique quelconque. Dans ce paragraphe, nous nous focalisons sur le moment cinétique orbital défini par une relation du type $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \wedge \hat{\mathbf{P}}$. Dans ce cas, nous pouvons expliciter les fonctions d'ondes propres associées aux équations aux valeurs propres (8.9) et (8.10). Autrement dit, nous cherchons les fonctions $\langle \hat{\mathbf{r}} | \ell m \rangle$.¹

8.3.1 OPÉRATEURS MOMENTS CINÉTIQUES EN COORDONNÉES SPHÉRIQUES

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

$$\hat{L}_z / \hbar = -i \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (8.18)$$

$$\hat{L}_{\pm} / \hbar = i e^{\pm i \phi} \left(\cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \mp i \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \quad (8.19)$$

$$\hat{L}^2 / \hbar^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (8.20)$$

On remarque que ces opérateurs ne dépendent que des angles θ et ϕ et non de r . Les fonctions propres recherchées sont donc uniquement des fonctions des variables θ et ϕ . Pour chaque valeur de ℓ et m , on a une fonction propre donnée. On appelle ces fonctions harmoniques sphériques et on les note Y_{ℓ}^m :

Définition des harmoniques sphériques

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \langle \mathbf{r} | \ell m \rangle \quad (8.21)$$

On peut donc récrire les équations aux valeurs propres (8.9) et (8.10) sous la forme

$$\hat{L}^2 Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (8.22)$$

$$\hat{L}_z Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_{\ell}^m(\theta, \phi). \quad (8.23)$$

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

8.3.2 HARMONIQUES SPHÉRIQUES

Les valeurs que peuvent prendre ℓ et m sont les mêmes que dans le cas général mais nous allons montrer que, **pour un moment cinétique orbital, ℓ et m sont toujours entiers**. En effet, l'équation (8.23) s'écrit

$$-i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (8.24)$$

dont les solutions s'écrivent sous la forme

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = A_{\ell}^m(\theta) e^{i m \phi}, \quad (8.25)$$

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

$$e^{2i m \pi} = 1. \quad (8.26)$$

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

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

Orthonormalisation des harmoniques sphériques

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (8.27)$$

8.3.3 PROPRIÉTÉS DES HARMONIQUES SPHÉRIQUES

Commençons par expliciter les plus courantes :

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (8.28)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (8.29)$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (8.30)$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i \phi} \quad (8.31)$$

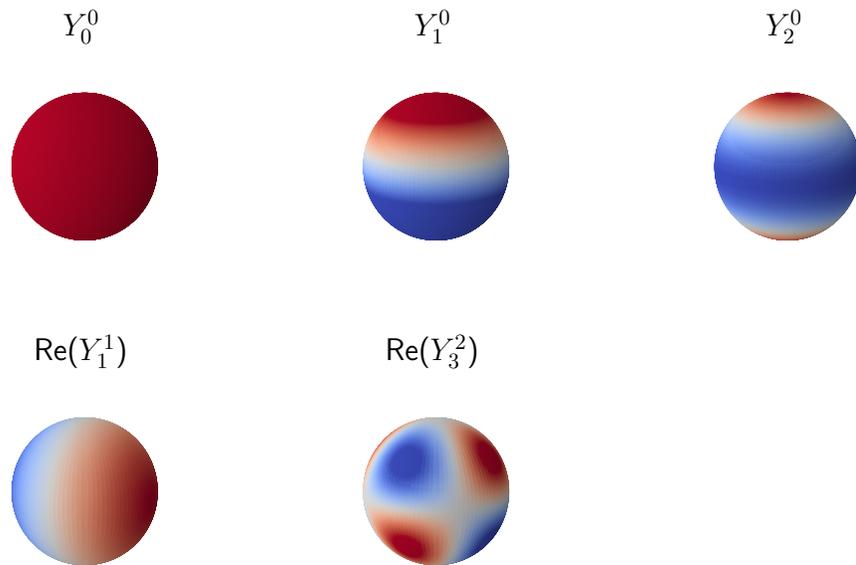


FIGURE 8.2 – Représentation de la partie réelle de quelques harmoniques sphériques ; Le code couleur correspond en rouge aux valeurs positives et en bleu aux valeurs négatives.

Les harmoniques sphériques sont de parité bien définie. C'est-à-dire qu'elles sont fonctions propres de l'opérateur parité. En effet, on montre que²

Parité des harmoniques sphériques

$$\hat{\Pi} Y_\ell^m = (-1)^\ell Y_\ell^m \quad (8.32)$$

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

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \phi \rightarrow \phi + \pi. \quad (8.33)$$

Profitons de cette section pour discuter aussi de façon générale les propriétés de parité des opérateurs moments cinétiques orbitaux introduits dans ce cours. En utilisant le fait que l'opérateur moment cinétique s'écrit à partir du produit de deux opérateurs impairs (impulsion et position), on en déduit que cet opérateur est pair. En effet, soit un opérateur \hat{A} qui s'écrit comme le produit de deux opérateurs impairs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 alors on a

$$\hat{\Pi} \hat{A} = \hat{\Pi} \hat{O}_1 \hat{O}_2 = -\hat{O}_1 \hat{\Pi} \hat{O}_2 = \hat{O}_1 \hat{O}_2 \hat{\Pi} = \hat{A} \hat{\Pi}, \quad (8.34)$$

où l'on a utilisé le fait qu'un opérateur impair anticommute avec l'opérateur parité ($\hat{O}_1 \hat{\Pi} = -\hat{\Pi} \hat{O}_1$). On déduit de l'équation précédente que $[\hat{\Pi}, \hat{A}] = 0$, ce qui signifie que \hat{A} est un opérateur pair. On en déduit donc que

Parité des opérateurs moments cinétiques orbitaux

Les opérateurs $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z, \hat{L}^2, \hat{L}_+, \hat{L}_-$ sont des opérateurs pairs.

Toute cette discussion n'a bien sûr du sens que lorsque l'on considère des moments cinétiques orbitaux et ne s'applique pas aux moments cinétiques de spin.

8.3.4 RETOUR SUR L'OSCILLATEUR HARMONIQUE ISOTROPE À DEUX DIMENSIONS

Dans le cours 5 sur les symétries, nous avons étudié le spectre de l'oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions. Les différents états d'énergie sont naturellement

2. voir par exemple Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë, Complément A_{V1}.

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

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_x^\dagger\hat{a}_x + \hat{a}_y^\dagger\hat{a}_y + \hat{\mathbb{1}}), \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = i\hbar(\hat{a}_y^\dagger\hat{a}_x - \hat{a}_x^\dagger\hat{a}_y). \quad (8.35)$$

On introduit de nouveaux opérateurs

$$\hat{a}_g = (\hat{a}_x + i\hat{a}_y)/\sqrt{2} \quad \text{et} \quad \hat{a}_d = (\hat{a}_x - i\hat{a}_y)/\sqrt{2}, \quad (8.36)$$

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

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_g^\dagger\hat{a}_g + \hat{a}_d^\dagger\hat{a}_d + \hat{\mathbb{1}}), \quad \hat{L}_z = \hbar(\hat{a}_d^\dagger\hat{a}_d - \hat{a}_g^\dagger\hat{a}_g). \quad (8.37)$$

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

$$\hat{N}_g = \hat{a}_g^\dagger\hat{a}_g \quad \text{et} \quad \hat{N}_d = \hat{a}_d^\dagger\hat{a}_d, \quad (8.38)$$

on obtient

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N}_g + \hat{N}_d + \hat{\mathbb{1}}), \quad \hat{L}_z = \hbar(\hat{N}_d - \hat{N}_g). \quad (8.39)$$

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

$$\hat{H}|n_g, n_d\rangle = \hbar\omega(n_g + n_d + 1)|n_g, n_d\rangle, \quad \hat{L}_z|n_g, n_d\rangle = \hbar(n_d - n_g)|n_g, n_d\rangle, \quad (8.40)$$

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

8.4 MOMENT CINÉTIQUE ET ROTATIONS

Nous avons énoncé dans le cours 5 le lien entre invariance par rotation et moment cinétique, analogue au lien entre impulsion et translation. Nous revenons plus en détails sur ce lien ici. Explicitions tout d'abord l'expression de la transformation d'une

fonction d'onde dans une opération de rotation. On a

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}). \quad (8.41)$$

Pour simplifier la démonstration de l'expression de l'opérateur rotation on considère ensuite, une rotation d'angle α autour de l'axe Oz . Ainsi un point de coordonnées (r, θ, ϕ) sera transformé en un point de coordonnées $(r, \theta, \phi + \alpha)$. Ce qui entraîne

$$\psi'(\phi) = \psi(\phi - \alpha), \quad (8.42)$$

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

$$\psi'(\phi) = \psi(\phi) - \alpha \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(\phi). \quad (8.43)$$

On reconnaît³ l'expression de $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ et donc on peut écrire

$$\psi'(\phi) = \left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i\alpha}{\hbar} \hat{L}_z \right) \psi(\phi). \quad (8.44)$$

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

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-i\alpha \hat{L} \cdot \mathbf{u} / \hbar}. \quad (8.45)$$

8.5 LE MOMENT CINÉTIQUE DE SPIN

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

3. Notons que l'on peut faire le même raisonnement pour les translations et en déduire la forme équivalente de l'opérateur translation en fonction de l'opérateur impulsion.

8.5.1 ROTATION D'UN SPIN

On montre en toute généralité que

$$\hat{R}_u(2\pi)|jm\rangle = (-1)^{2j}|jm\rangle \quad (8.46)$$

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

$$\hat{R}_u(2\pi)|jm\rangle = e^{-i2\pi\hat{J}_z/\hbar}|jm\rangle = e^{-2i\pi m}|jm\rangle = e^{2i\pi j}|jm\rangle = (-1)^{2j}|jm\rangle, \quad (8.47)$$

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

Pour un spin entier une rotation de 2π est donc l'identité. Par contre, et de façon plus surprenante, une rotation de 2π d'un spin demi-entier modifie l'état d'un facteur de phase π (ou multiplié par -1 si on préfère). Ceci n'est pas en contradiction avec (8.42) car l'argument qui fixe l'égalité des fonctions d'onde est un argument purement spatial. Cette phase de π a par exemple été mesurée dans des expériences d'interférométrie avec des jets de neutrons.

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

$$\mathcal{R}_u(\alpha) = \cos(\alpha/2) - i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u} \sin(\alpha/2), \quad (8.48)$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ décrit le "vecteur" formé des trois matrices de Pauli ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$).

8.5.2 AUTRES DEGRÉS DE LIBERTÉ INTERNES

Le spin n'est pas le seul degré de liberté interne d'une particule. C'est celui qui apparaît "facilement" en physique des basses énergies mais, d'autres espaces des états deviennent important en physique des hautes énergies. Par exemple, l'interaction électrofaible fait intervenir une "charge faible" décrite par un espace de dimension 2 pour les fermions élémentaires. L'interaction forte fait intervenir l'espace dit des "couleurs" qui est lui de dimension 3 pour les particules de matière. Ces espaces présentent une différence notable par rapport au spin, c'est qu'ils sont indépendants de la dimension spatiale. Une rotation spatiale affecte le spin, contrairement à ces autres degrés de liberté internes.

Exercices d'applications

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

CHAPITRE 9

PARTICULES IDENTIQUES

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

9.1 PARTICULES IDENTIQUES ET SYMÉTRIE D'ÉCHANGE

9.1.1 PRÉAMBULE

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

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

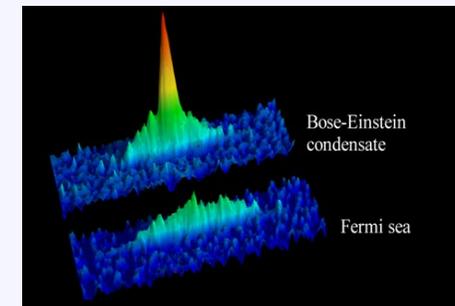
Cette nécessité entraîne des conséquences cruciales sur la matière qui nous entoure. En effet, cette symétrie va entraîner des corrélations importantes entre les particules, même si elles sont sans interactions. Par exemple, de nouvelles transitions de phase, comme la condensation de Bose-Einstein, découlent de cette symétrie alors que les particules sont sans interaction. Cette symétrie est à l'origine d'une pression (dite

de Fermi ou quantique) qui explique par exemple pourquoi les étoiles à neutrons ne s'écroulent pas sur elles-mêmes à cause de la force gravitationnelle. Cette symétrie est aussi essentielle pour expliquer la supraconductivité et est au cœur de la compréhension de la structure de la matière. Ce postulat est aussi à l'origine du terme en $N!$ qui intervient (de façon inexacte et souvent peu justifiée en licence) dans la fonction de partition canonique d'un gaz parfait de N particules.

Un concept - Une expérience :

Distribution d'impulsion de bosons et fermions ultrafroids

Nous décrivons sur la figure ci-dessus (issue de travaux du LKB-ENS (2001)) un exemple de mesure de la distribution d'impulsion d'un gaz ultrafroid ($\approx \mu\text{K}$) mélangeant des atomes de ${}^6\text{Li}$, isotope fermionique et de ${}^7\text{Li}$, isotope bosonique.



On constate que même si les gaz sont à l'équilibre à la même température, leurs distributions d'impulsion sont très différentes. Elle est très piquée pour le boson (phénomène de condensation de Bose-Einstein) et plus large pour le fermion (mer de Fermi). Ces résultats ne sont bien sûr pas explicables simplement dans le cadre de la distribution de Maxwell-Boltzmann (même en prenant en compte la différence de masse entre les deux isotopes).

9.1.2 PARTICULES IDENTIQUES

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

la description d'un système quantique et nécessite l'ajout d'un nouveau postulat ¹.

9.1.3 SYMÉTRIE D'ÉCHANGE

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

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{échange des deux particules}} e^{i\phi}|\psi\rangle. \tag{9.1}$$

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

9.2 POSTULAT DE SYMÉTRISATION

9.2.1 POSTULAT

Énoncé du postulat de symétrisation

L'état quantique d'un système de particules identiques est, suivant la nature des particules, soit complètement symétrique soit complètement antisymétrique.

On appelle état complètement symétrique un état qui reste inchangé lors de l'échange quelconque de deux particules. De même, un état est dit complètement antisymétrique

1. On peut rencontrer des situations où les particules identiques se comportent comme des particules discernables par exemple repérées sans ambiguïté par leur spin ou leur position lors d'une expérience donnée. Dans ce cas, les prédictions ignorant le postulat de symétrisation seront correctes, ce qui n'enlève en rien la nécessité du postulat dans le cas général.

lorsqu'il est changé en son opposé lors de l'échange quelconque de deux particules. Autrement dit,

Symétrie des états

$$\text{comp. symétrique : } \hat{P}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \text{comp. antisymétrique : } \hat{P}|\psi\rangle = -|\psi\rangle, \tag{9.2}$$

où \hat{P} est un opérateur correspondant à un échange quelconque de deux particules. Il est important de noter que l'espace de Hilbert des états physiques est donc plus petit que l'espace de Hilbert attendu pour des particules discernables. Le postulat de symétrisation interdit l'existence physique de nombreux états de l'espace de Hilbert "mathématique".

9.2.2 LIEN SPIN-STATISTIQUE

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

À ce jour, seules des particules élémentaires bosoniques et fermioniques ont été identifiées. Les particules fermioniques sont les éléments constitutifs de la matière. Les particules bosoniques sont les médiateurs des interactions (sauf le boson de Higgs). Les tableaux 9.1 et 9.2 font la liste de ces particules élémentaires et de leur spin. Tous les fermions élémentaires de ce tableau ont un spin 1/2. Tous les bosons ont un spin 1 sauf le boson de Higgs qui a un spin nul.

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

TABLE 9.1 – Liste des particules élémentaires fermioniques

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

TABLE 9.2 – Liste des particules élémentaires bosoniques

9.2.3 PRINCIPE DE PAULI

Une conséquence directe du postulat de symétrisation est l'existence du principe d'exclusion de Pauli qui s'applique à des fermions, résultat bien connu dans le cadre

du remplissage des orbitales atomiques par des électrons.

Principe d'exclusion de Pauli

Pour un ensemble de fermions identiques, un état à une particule ne pas être occupé par plus d'un fermion.

La démonstration de ce résultat à partir du postulat de symétrisation est directe. Si deux fermions occupent le même état alors, dans l'application de l'antisymétriseur, tout ket obtenu après transposition entre les deux fermions concernés d'un ket donné sera l'opposé du ket initial. Les deux kets s'annuleront donc et l'action de l'antisymétriseur donnera au final le ket nul.

9.3 EXEMPLES DE DEUX PARTICULES

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

$$\hat{S}|\phi\chi\rangle = (|\phi\chi\rangle + |\chi\phi\rangle)/2. \quad (9.3)$$

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

$$|\Psi_S\rangle = (|\phi\chi\rangle + |\chi\phi\rangle)/\sqrt{2}. \quad (9.4)$$

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

$$\hat{A}|\phi\phi\rangle = 0. \quad (9.5)$$

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

$$\hat{A}|\phi\chi\rangle = (|\phi\chi\rangle - |\chi\phi\rangle)/2. \quad (9.6)$$

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

$$|\Psi_A\rangle = (|\phi\chi\rangle - |\chi\phi\rangle)/\sqrt{2}. \quad (9.7)$$

9.4 GÉNÉRALISATION À N PARTICULES

9.4.1 OPÉRATEUR PERMUTATION

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

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

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

9.4.2 OPÉRATEURS DE SYMÉTRISATION

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

Symétriseurs

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

Dans les deux cas, la somme porte sur toutes les permutations possibles des N particules (il y en a $N!$) et l'opérateur \hat{P}_{σ} est l'opérateur qui réalise une permutation σ donnée. La quantité ε_{σ} , nommée signature de la permutation, vaut 1 si la permutation correspond à un nombre pair de transpositions et -1 sinon. Pour construire un état

physique on applique dans un premier temps le symétriseur (bosons) ou l'antisymétriseur (fermions) à un état possible mais pas forcément symétrique puis on norme l'état obtenu. On remarque que les opérateurs introduits pour le cas $N = 2$ correspondent bien à cette définition.

9.4.3 PROPRIÉTÉS DU SYMÉTRISEUR ET DE L'ANTISYMÉTRISEUR

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

9.4.4 ÉTATS NOMBRES

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

$$|\psi\rangle = |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle. \quad (9.8)$$

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

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

$$|n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_p!}} \hat{S} |\Psi_0\rangle, \quad (9.9)$$

et pour des fermions

$$|n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} |\Psi_0\rangle. \quad (9.10)$$

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

Explicitons cette démarche sur l'exemple de 3 bosons identiques pouvant être dans trois états $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|c\rangle$. Un premier exemple est le cas où les trois particules sont dans

trois états différents. Un état non symétrisé de départ possible est $|\Psi_1\rangle_{\text{NS}} = |1 : a, 2 : b, 3 : c\rangle$ où la deuxième forme explicite le fait que la particule 1 est dans l'état $|a\rangle$, la particule 2 dans l'état $|b\rangle$ et la particule 3 dans l'état $|c\rangle$. L'état nombre (normé) associé s'écrit $|111\rangle = |a : 1, b : 1, c : 1\rangle$. Ici encore, la deuxième forme explicite la notation : il y a une particule dans l'état $|a\rangle$, ainsi que dans $|b\rangle$ et $|c\rangle$. Appliquons le symétriseur pour construire l'état symétrisé :

$$\hat{S} |abc\rangle = \frac{1}{6} (|abc\rangle + |acb\rangle + |bac\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle + |cba\rangle). \quad (9.11)$$

Après normalisation, on obtient donc

$$|\Psi_1^{(B)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|abc\rangle + |acb\rangle + |bac\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle + |cba\rangle). \quad (9.12)$$

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

$$\hat{S} |aab\rangle = \frac{1}{6} (|aab\rangle + |aba\rangle + |aab\rangle + |aba\rangle + |baa\rangle + |baa\rangle), \quad (9.13)$$

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

$$|\Psi_2^{(B)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|aab\rangle + |aba\rangle + |baa\rangle). \quad (9.14)$$

On vérifie sur ces deux exemples la formule générale (9.9) et un peu de dénombrement permet de démontrer la forme donnée.

Le cas où les trois bosons sont le même état, disons $|a\rangle$ est évident puisque le ket $|aaa\rangle$ correspond directement à un état (complètement) symétrisé.

Reprenons le même exemple dans le cas fermionique. Le principe de Pauli interdit les états de type $|aaa\rangle$ et $|aab\rangle$ pour lesquels deux fermions sont dans le même état. On peut d'ailleurs vérifier que l'action de l'antisymétriseur sur ces états donne le vecteur nul. L'état du système de 3 fermions où un fermion occupe chacun des états s'écrit de façon similaire à l'état bosonique correspondant mais en changeant les signes en fonction de la parité du nombre de transpositions associées. On obtient

$$|\Psi_1^{(F)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|abc\rangle - |acb\rangle - |bac\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle - |cba\rangle). \quad (9.15)$$

9.4.5 DÉTERMINANT DE SLATER

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

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} |1 : a\rangle & |1 : b\rangle \\ |2 : a\rangle & |2 : b\rangle \end{vmatrix} \quad (9.16)$$

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

$$\hat{A}|\Psi\rangle_{NS} = \hat{A}|abc\rangle = \frac{1}{6}(|abc\rangle - |acb\rangle - |bac\rangle + |bca\rangle + |cab\rangle - |cba\rangle), \quad (9.17)$$

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

$$\hat{A}|\Psi\rangle_{NS} = \frac{1}{6} \begin{vmatrix} |1 : a\rangle & |1 : b\rangle & |1 : c\rangle \\ |2 : a\rangle & |2 : b\rangle & |2 : c\rangle \\ |3 : a\rangle & |3 : b\rangle & |3 : c\rangle \end{vmatrix}. \quad (9.18)$$

La généralisation à N particules donne

$$|\Psi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle_{NS} = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |1 : \phi_1\rangle & |1 : \phi_2\rangle & \cdots & |1 : \phi_N\rangle \\ |2 : \phi_1\rangle & |2 : \phi_2\rangle & \cdots & |2 : \phi_N\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |N : \phi_1\rangle & |N : \phi_2\rangle & \cdots & |N : \phi_N\rangle \end{vmatrix}. \quad (9.19)$$

9.5 CONSÉQUENCES DU POSTULAT DE SYMÉTRISATION

9.5.1 PARTICULES COMPOSITES

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

La règle est la suivante : une particule composée de plusieurs bosons est un boson. Une particule composée d'un nombre pair de fermions et d'un nombre quelconque de

bosons est aussi un boson. Une particule composée d'un nombre impair de fermions et d'un nombre quelconque de bosons est un fermion. En pratique, le neutron et le proton qui sont composés de trois quarks sont des fermions. Les mésons (pion, kaon, ...) sont composés de deux quarks et sont donc des bosons. Un atome, qui est composé uniquement de fermions (neutrons, protons et électrons), est un boson ou un fermion suivant le nombre de ces trois particules. Ainsi ^4He qui est composé de 2 neutrons, 2 protons et 2 électrons est un boson et l'isotope ^3He (moins abondant) qui est composé de 1 neutron, 2 protons et 2 électrons est un fermion. De même pour le lithium qui est un atome qui possède 3 protons, 3 électrons et 3 ou 4 neutrons suivant l'isotope ^6Li ou ^7Li . Cette règle sera justifiée lors du chapitre sur la composition de moments cinétiques.

9.5.2 ÉVOLUTION TEMPORELLE

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

9.5.3 ÉTAT FONDAMENTAL

Une conséquence directe du postulat de symétrisation est que la nature de l'état fondamental d'un système de particules identiques diffère fortement pour un ensemble de bosons ou pour un ensemble de fermions. En effet, pour des bosons, toutes les particules peuvent occuper l'état à une particule de plus basse énergie alors que pour des fermions de spin s , seulement $2s + 1$ particules peuvent occuper au maximum un état à une particule donné. Ce remplissage des états est schématisé sur la figure 9.1. Notons bien que nous discutons ici uniquement l'état fondamental. Il existe des états excités, donc avec des configurations d'énergies plus élevées, mais elles doivent aussi respecter le postulat de symétrisation. De plus, cette représentation schématique, ne doit pas faire oublier que l'état associé est plus complexe qu'il n'y paraît car il faut bien écrire des états complètement symétrisés.

9.5.4 SYMÉTRISATION D'UN ÉTAT "SPIN/ORBITE"

Il est usuel d'avoir des situations où le système comporte une partie orbitale et une partie de spin. Par exemple les deux électrons (identiques) de l'atome d'hélium sont, dans l'état fondamental, décrit par une fonction d'onde spatiale et un état de spin (différent). Dans ce cas, nous insistons sur le fait que ce qui importe c'est que le vecteur d'état global du système soit symétrique ou antisymétrique. Ainsi, pour

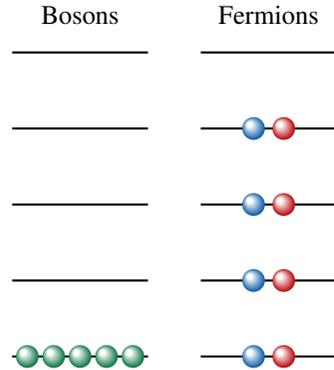


FIGURE 9.1 – Schémas du remplissage des états pour le niveau fondamental d'un ensemble de 5 bosons de spin nul ou d'un ensemble de 8 fermions de spin 1/2 avec 4 fermions dans chaque état de spin et sans interaction.

des fermions, un état physique peut avoir par exemple une partie orbitale symétrique associée à une partie de spin antisymétrique, ou l'inverse, ou bien une situation plus compliquée. Il ne faut pas penser que la partie orbitale et la partie de spin doivent être toutes les deux antisymétriques. En effet, dans ce cas, l'état global serait symétrique.

Prenons l'exemple de l'état fondamental. Du point de vue orbital, les deux électrons sont dans le même état $|1s\rangle$. La partie orbitale de l'état est donc de la forme $|\Psi_{\text{orb}}\rangle = |1s, 1s\rangle$ qui est symétrique. La partie spin de l'électron doit donc être antisymétrique $|\Psi_{\text{spin}}\rangle = (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ pour que l'état global $|\Psi_{\text{orb}}\rangle \otimes |\Psi_{\text{spin}}\rangle$ soit antisymétrique. Un raisonnement analogue pour le premier excité ($|\Psi_{\text{orb}}\rangle_{\text{NS}} = |1s, 2s\rangle$) montre qu'un état symétrique pour la partie spin est possible si la partie orbitale est antisymétrique et réciproquement. Il est important de noter que les énergies de ces deux familles d'états (appelés singulet et triplets) sont différentes, ce qui montre encore une fois l'importance de ce postulat de symétrisation.

9.6 APPLICATIONS

9.6.1 PROBABILITÉ JOINTE

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

Considérons une mesure d'une observable \hat{B} agissant dans l'espace des deux particules, de spectre discret et de vecteurs propres $|nm\rangle$. Cette observable est associée

aux observables à une particule \hat{B}_1 et \hat{B}_2 qui vérifient l'équation aux valeurs propres $\hat{B}_i |n\rangle = b_n |n\rangle$. Déterminons la probabilité jointe de mesurer la paire de valeurs propres b_n et b_m associée à l'état $|nm\rangle$. Notons bien sur cet exemple qu'une phrase de la forme "probabilité jointe de mesurer la valeur propre b_n pour la particule 1 et la valeur propre b_m pour la particule 2" n'a pas de sens pour des particules identiques. Cette probabilité est donnée par

$$\mathcal{P}_{B/F} = |\langle nm | \sqrt{2} \hat{S}^\dagger / \hat{A}^\dagger |\Psi_{B/F}\rangle|^2, \quad (9.20)$$

ou autrement dit par la norme au carré de la projection de l'état d'intérêt $|\Psi_{B/F}\rangle$ sur l'état propre étudié $|nm\rangle$ et correctement symétrisé et normé (d'où le $\sqrt{2}$ et le \hat{S}^\dagger puisqu'on écrit le bra ici). On en déduit directement que

$$\mathcal{P}_{B/F} = |\langle nm | \phi\chi \rangle \pm \langle nm | \chi\phi \rangle|^2. \quad (9.21)$$

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

Il est d'usage de dire que ce type de probabilité est donnée par l'interférence de deux termes, le premier est souvent appelé terme direct et le deuxième terme d'échange. Cette somme de deux termes correspond à l'idée que pour un résultat de mesure donnée, il y a deux amplitudes de probabilités qui contribuent. L'amplitude directe² correspond à "la particule dans l'état $|\phi\rangle$ est mesurée dans l'état $|n\rangle$ et la particule dans l'état $|\chi\rangle$ est mesurée dans l'état $|m\rangle$ " et l'amplitude d'échange correspond à "la particule dans l'état $|\phi\rangle$ est mesurée dans l'état $|m\rangle$ et la particule dans l'état $|\chi\rangle$ est mesurée dans l'état $|n\rangle$ ". Pour des particules identiques ces deux processus correspondent au même résultat de mesure et il faut donc sommer leurs amplitudes de probabilité respectives. La probabilité est donc donnée par l'interférence de ces deux amplitudes de probabilités (\equiv module carré de la somme). L'interférence est constructive pour des bosons et destructive pour des fermions. Pour des particules discernables le même calcul nous amène à sommer les probabilités et non les amplitudes de probabilité. Dans ce cas il n'y a plus d'interférences et la probabilité de mesure est donnée par la somme des modules carrés de chaque amplitude de probabilité.

9.6.2 AMPLIFICATION BOSONIQUE

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

2. L'attribution des termes "direct" et "échange" est bien sûr conventionnelle, ce qui compte c'est de noter qu'il y a deux contributions à l'amplitude de probabilité qui diffèrent d'un échange des particules.

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

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} (|\chi\phi\cdots\phi\rangle + |\phi\chi\cdots\phi\rangle + \cdots + |\phi\phi\cdots\phi\chi\rangle), \quad (9.22)$$

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

$$|\Psi_1\rangle = |\phi\phi\cdots\phi\phi\rangle, \quad (9.23)$$

qui est bien symétrique et normé, via l'opérateur $\hat{V} = \sum_i \hat{v}_i$ qui est une somme d'opérateur à une particule \hat{v}_i . Pour une particule i quelconque, on pose, pour tout i , $|v|^2 = |\langle\phi|\hat{v}_i|\chi\rangle|^2$ et $|\langle\phi|\hat{v}_i|\phi\rangle|^2 = 0$. On admet ici³ que la probabilité de transition entre les deux états sous l'effet du couplage induit par l'opérateur \hat{V} est proportionnelle à $|\langle\Psi_1|\hat{V}|\Psi_0\rangle|^2$. Calculons cet élément de matrice.

$$\begin{aligned} |\langle\Psi_1|\hat{V}|\Psi_0\rangle|^2 &= \frac{1}{N+1} \times \\ &|\langle\phi\phi\cdots\phi|\hat{v}_1 + \hat{v}_2 + \cdots|\chi\phi\cdots\rangle + \langle\phi\phi\cdots\phi|\hat{v}_1 + \hat{v}_2 + \cdots|\phi\chi\cdots\rangle + \cdots|^2 \\ &= \frac{1}{N+1} |\langle\phi|\hat{v}|\chi\rangle + \langle\phi|\hat{v}|\phi\rangle + \cdots|^2 \\ &= \mathcal{P} \propto (N+1)|v|^2. \end{aligned} \quad (9.24)$$

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

Nota Bene : L'équivalent fermionique de ce problème est très simple. On ne peut pas avoir d'états du type (9.22) car il n'est pas antisymétrique. Les seuls cas à considérer sont le cas d'un fermion seul, pour lequel on retrouve que $\mathcal{P} \propto |v|^2$ comme pour un boson unique. En revanche, si l'état final $|\phi\rangle$ est déjà occupé, alors cette probabilité est nulle.

9.6.3 ÉMISSION INHIBÉE

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

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

9.7 LIEN AVEC LA PHYSIQUE STATISTIQUE

En physique statistique, on utilise les distributions de Bose-Einstein pour des bosons et de Fermi-Dirac pour des fermions pour décrire la probabilité d'occuper un état microscopique donné pour un système à T , V et μ fixés. La distribution de Fermi-Dirac s'écrit

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \quad (9.25)$$

Alors que celle de Bose-Einstein s'écrit

$$f_{\text{BE}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}, \quad (9.26)$$

avec la condition que le potentiel chimique est toujours inférieur à l'énergie de l'état fondamental.

La distribution de Maxwell-Boltzmann est simplement la limite haute température de ces deux distributions. Le lien entre ces distributions de probabilité et le postulat de symétrisation n'est pas évident de prime abord. Notons néanmoins que pour le cas de la distribution de Fermi-Dirac à température nulle on retrouve bien sûr directement le principe de Pauli. En physique statistique, ces distributions sont obtenues dans l'ensemble grand-canonique à partir d'une factorisation judicieuse de la fonction de partition grand-canonique. Dans cette section, nous allons prendre une approche physique dite de bilan détaillée pour faire apparaître ce lien entre postulat et statistiques quantiques.

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

9.7.1 ENSEMBLE DE BOSONS DE POTENTIEL CHIMIQUE NUL

On commence tout d'abord par décrire le cas d'un gaz de bosons à potentiel chimique nul. C'est par exemple le cas d'un gaz de photons dans un corps noir. On modélise les parois par un ensemble de système à deux niveaux : le fondamental $|0\rangle$ d'énergie E_0 et un état excité $|1\rangle$ d'énergie E_1 . On note \bar{n} le nombre moyen de photons dans le mode d'énergie $h\nu = E_1 - E_0$.

On considère les processus d'émission. La probabilité qu'un atome se désexcite est proportionnelle à $\bar{n} + 1$ comme attendu pour des bosons. Si on a N_1 atomes dans l'état excité alors le taux de désexcitation va être proportionnel à $N_1 (\bar{n} + 1)$. Physiquement, le terme en \bar{n} est associé à l'émission stimulée. L'autre terme correspond à l'émission spontanée.

De même, un atome va absorber des photons avec un taux proportionnel au nombre de photons moyen \bar{n} et au nombre d'atomes dans l'état fondamental N_0 . Le coefficient de proportionnalité est le même que celui pour l'émission spontanée.

On utilise maintenant l'hypothèse de bilan détaillé : l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les taux d'absorption et d'émission se compensent en moyenne. On a donc

$$N_1 (\bar{n} + 1) = N_0 \bar{n}. \quad (9.27)$$

Comme le rapport des populations dans les deux états est donné par $N_1/N_0 = e^{-\beta h\nu}$, on déduit directement la loi de distribution pour les photons :

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (9.28)$$

Cette loi coïncide avec la distribution de Bose-Einstein pour un potentiel chimique nul.

9.7.2 ENSEMBLE DE BOSONS OU FERMIONS (HORS PROGRAMME)

L'hypothèse de bilan détaillé consiste ici à dire, qu'à l'équilibre, en moyenne, les événements où une paire de particules dans un état $|r\rangle \otimes |r'\rangle$ effectue une transition vers l'état $|s\rangle \otimes |s'\rangle$ sont aussi nombreux que ceux qui effectue la transition inverse. On impose aussi la conservation de l'énergie dans ces processus soit $\varepsilon_r + \varepsilon_{r'} = \varepsilon_s + \varepsilon_{s'}$ où les ε_i sont les énergies des états à une particule $|i\rangle$. Les processus à l'origine de ces transitions peuvent être par exemple des collisions élastiques dans un gaz.

L'état initial symétrisé est décrit par la donnée des nombres d'occupations des états à une particule : $|i\rangle = |\dots, n_r, \dots, n_{r'}, \dots, n_s, \dots, n_{s'}, \dots\rangle$. Après une transition l'état final symétrisé s'écrit donc : $|f\rangle = |\dots, n_r - 1, \dots, n_{r'} - 1, \dots, n_s + 1, \dots, n_{s'} + 1, \dots\rangle$.

On considère tout d'abord le cas bosonique. On peut écrire les états initiaux et finaux symétrisés en fonction de leur version non symétrisé comme

$$|i\rangle = \frac{\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \hat{P}_{\sigma} |i\rangle_{\text{NS}}}{\sqrt{n_1! \cdots n_r! \cdots n_{r'}! \cdots n_s! \cdots n_{s'}! \cdots}} \quad (9.29)$$

$$|f\rangle = \frac{\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma'} \hat{P}_{\sigma'} |i\rangle_{\text{NS}}}{\sqrt{\cdots (n_r - 1)! \cdots (n_{r'} - 1)! \cdots (n_s + 1)! \cdots (n_{s'} + 1)! \cdots}} \quad (9.30)$$

On considère que le couplage entre les deux états est réalisé par un opérateur de la forme : $\hat{V} = \sum_{k<\ell} \hat{v}(k, \ell)$ où la somme est effectuée sur toutes les paires et l'opérateur $\hat{v}(k, \ell)$ est un opérateur à deux particules qui agit sur les particules k et ℓ . L'élément de matrice $w = \langle i | \hat{v}(1, 2) | f \rangle$ s'écrit

$$w = \frac{\sqrt{n_r n_{r'} (n_s + 1) (n_{s'} + 1)}}{n_1! \cdots n_r! n_{r'}! (n_s + 1)! (n_{s'} + 1)! \cdots} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \langle f | \hat{P}_{\sigma'} \hat{v} \hat{P}_{\sigma} | i \rangle_{\text{NS}}. \quad (9.31)$$

La double somme sur les permutations comporte $N!^2$ termes mais l'opérateur $\hat{v}(1, 2)$ ne couple que les particules 1 et 2. Ainsi on peut compter les permutations qui donnent une contribution non nulle et identique. Par exemple, pour la somme sur σ' il va y avoir $(n_s + 1)(n_{s'} + 1)(N - 2)!$ termes de la bonne forme ; et pour la somme sur σ il va y avoir $n_1! \cdots n_r! n_{r'}! n_s! n_{s'}! \cdots$ termes qui laissent le ket de la bonne forme. On en déduit

$$w = \frac{(N - 2)!}{N!} \sqrt{n_r n_{r'} (n_s + 1) (n_{s'} + 1)} \times (\langle s s' | v | r r' \rangle + \langle s' s | v | r r' \rangle + \langle s s' | v | r' r \rangle + \langle s s' | v | r' r' \rangle). \quad (9.32)$$

Comme les particules sont identiques, tous les termes du type $\langle i | \hat{v}(k, \ell) | f \rangle$ sont identiques et donc $\langle i | V | f \rangle = \frac{N(N-1)}{2} w$ où $\frac{N(N-1)}{2}$ correspond au nombre de paires de N particules. Enfin, comme a priori $\langle s s' | v | r r' \rangle = \langle s' s | v | r r' \rangle$ on a donc

$$\langle i | V | f \rangle = \sqrt{n_r n_{r'} (n_s + 1) (n_{s'} + 1)} (\langle s s' | v | r r' \rangle + \langle s' s | v | r r' \rangle). \quad (9.33)$$

Dans la suite, on suppose que la probabilité de transition est proportionnelle à $|\langle i | \hat{V} | f \rangle|^2$. On considère un ensemble de systèmes identiques à celui décrit précédemment et on étudie les valeurs moyennes sur cet ensemble. On suppose que le nombre moyen de transitions $|r\rangle \otimes |r'\rangle \rightarrow |s\rangle \otimes |s'\rangle$ est égal au nombre moyen de transitions $|s\rangle \otimes |s'\rangle \rightarrow |r\rangle \otimes |r'\rangle$. Le taux de collisions de la forme $r r' \rightarrow s s'$ est donc proportionnel à $(1 + \langle n_s \rangle)(1 + \langle n_{s'} \rangle) \langle n_r \rangle \langle n_{r'} \rangle$. D'autre part, le taux de collisions du type $s s' \rightarrow r r'$

est proportionnel à $(1 + \langle n_r \rangle)(1 + \langle n_{r'} \rangle)\langle n_s \rangle\langle n_{s'} \rangle$. Par symétrie, le coefficient de proportionnalité est identique et donc on a

$$\frac{\langle n_s \rangle}{1 + \langle n_s \rangle} \frac{\langle n_{s'} \rangle}{1 + \langle n_{s'} \rangle} = \frac{\langle n_r \rangle}{1 + \langle n_r \rangle} \frac{\langle n_{r'} \rangle}{1 + \langle n_{r'} \rangle}. \quad (9.34)$$

Le nombre moyen de particules dans l'état i est une fonction de l'énergie ε_i de cet état. Donc on a

$$\frac{\langle n_i \rangle}{1 + \langle n_i \rangle} = f(\varepsilon_i) \quad (9.35)$$

On en déduit pour 4 états donnés que

$$\ln(f(\varepsilon_1)) + \ln(f(\varepsilon_2)) = \ln(f(\varepsilon_3)) + \ln(f(\varepsilon_4)) \quad (9.36)$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \quad (9.37)$$

Ceci prouve que $\ln(f)$ est une fonction affine de ε_i . On en déduit ensuite que

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (9.38)$$

ce qui nous donne la forme de la distribution de Bose. Un calcul tout à fait similaire (mais plus simple) pour des fermions⁴ permet de retrouver la distribution de Fermi-Dirac.

Exercices d'applications

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

4. On pourra montrer que la probabilité de transition est proportionnelle à $n_r n_{r'} (n_s - 1) (n_{s'} - 1)$

9.8 BIBLIOGRAPHIE

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

CHAPITRE 10

OPÉRATEUR DENSITÉ

10.1 PRÉAMBULE

Ce cours a pour but d'introduire l'opérateur densité qui est l'outil central de la physique statistique quantique. Cet opérateur permet de décrire les systèmes pour lesquels on ne dispose pas de toute l'information possible, et généralise donc la notion de vecteur d'état.

Le vecteur d'état est un objet qui décrit formellement l'état du système et qui contient toute l'information sur ce système. La cohérence de la théorie quantique est assurée par le fait que les postulats de la mesure appliqués à ce vecteur d'état prédisent les résultats expérimentaux. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, on peut rattacher ce vecteur d'état à la notion de fonction d'onde vue en mécanique ondulatoire. La projection du vecteur d'état sur la base des positions $\{|r\rangle\}$ donne la fonction d'onde ϕ_ψ telle que $\phi_\psi(\mathbf{r}) = \langle r|\psi\rangle$. D'autre part, expérimentalement, on sait préparer des systèmes dans un état bien déterminé qu'on appellera état pur décrit effectivement par un vecteur d'état. Ainsi, en principe la mesure de toutes les observables d'un ensemble complet d'observables qui commutent entre elles de l'espace de Hilbert à un instant donné permet de définir parfaitement l'état du système à cet instant là. Par exemple, l'électron d'un atome peut être dans une orbitale donnée, un atome peut être préparé dans un état de spin bien défini via un appareil de type Stern-Gerlach, un photon peut être dans un état de polarisation donné, etc... Nous allons voir dans la suite des cas où l'on ne peut pas décrire le système par un vecteur d'état.

10.2 QUELQUES ÉLÉMENTS D'OPTIQUE QUANTIQUE

Dans cette section, nous discutons le cas de la polarisation d'un photon. Ce système constitue un exemple de système à deux niveaux particulièrement intuitif et utile pour discuter la notion de mélange statistique. Une description détaillée de ce problème d'optique quantique sort très largement du cadre de ce cours et nous nous contentons ici de quelques éléments simples.

On notera tout d'abord qu'aujourd'hui, les sources de photon uniques sont relativement communes dans les laboratoires, ainsi que les détecteurs de photons uniques et que tous les phénomènes décrits ici sont réalisés couramment dans les laboratoires. D'autre part, les résultats que l'on discute ici dans le cas d'un unique photon vont don-

ner, lorsque l'on moyenne sur un grand nombre de photons, les résultats de l'optique classique, ce qui permet d'avoir une bonne intuition de ce problème.

On considère dans cette section une lumière polarisée, qui va correspondre à un état pur du système. La polarisation de la lumière est décrite par un vecteur d'un espace de dimension 2. La base la plus intuitive est celle de la polarisation linéaire et on définit conventionnellement deux états normés orthogonaux $|H\rangle$ et $|V\rangle$ correspondant respectivement à la polarisation linéaire horizontale et verticale. L'état de polarisation d'un photon peut donc s'écrire en toute généralité comme un combinaison linéaire de ces deux états de base

$$|\psi\rangle = \alpha|H\rangle + \beta|V\rangle \quad (10.1)$$

Si α et β sont réels, on a affaire à une polarisation linéaire. Lorsqu'il y a une phase relative entre ces deux nombres, *a priori* complexes, alors la polarisation est elliptique. On s'intéresse souvent au cas particulier où les deux composantes de polarisation sont en quadratures et de même amplitude qui correspond aux cas des polarisations circulaires gauche et droite

$$|G\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle + i|V\rangle) \quad |D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle - i|V\rangle) \quad (10.2)$$

Un état quelconque de polarisation peut être généré en combinant l'action de lames d'onde. On rappelle qu'une lame d'onde est un matériau transparent qui provoque un déphasage entre deux polarisations propres orthogonales. Une lame demi-onde déphase de π ses deux polarisations propres. En pratique elle a pour effet de faire tourner une polarisation linéaire. Une lame quart d'onde déphase de $\pi/2$ ses deux polarisations propres. Ainsi une polarisation linéaire alignée avec la bissectrice des axes propres devient circulaire en sortie de lame. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages d'optique classique pour réviser ces concepts. En résumé, l'action d'une lame d'onde quelconque va donc être décrite en physique quantique par un opérateur unitaire qui transforme la polarisation incidente en une nouvelle polarisation.

Enfin, la détection d'un état de polarisation donnée peut se faire en utilisant un polariseur linéaire suivi d'un photodétecteur. Ce système réalise une mesure projective : la détection d'un événement sur le détecteur assure que le photon a été projeté dans l'état de polarisation défini par le polariseur. La probabilité de détection d'un état $|\psi\rangle$ dans l'état de polarisation $|P\rangle$ défini par le polariseur est donnée par

$$\mathcal{P} = |\langle P|\psi\rangle|^2. \quad (10.3)$$

Envoyer un faisceau de photon sur un polariseur linéaire est donc une méthode pour générer des photons dans un état pur de polarisation qui sera donc décrit par un vecteur d'état bien défini.

10.3 OPÉRATEUR DENSITÉ

10.3.1 CAS PUR

On se place tout d'abord dans le cas pur où l'on a toute l'information sur le système de telle sorte qu'il puisse être décrit par un vecteur d'état. Choisir le concept de vecteur d'état pour décrire le système n'est pas le seul choix possible et nous allons voir que l'on peut aussi choisir d'utiliser l'opérateur densité qui est le projecteur sur cet état :

Opérateur densité pour un cas pur

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (10.4)$$

Étudions quelques propriétés de cet opérateur :

- Il est clairement hermitien.
- On démontre directement que $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$. On rappelle que la trace d'un produit de matrice est indépendante de l'ordre des termes du produit : $\text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho})$ et que la trace d'un opérateur est une propriété intrinsèque indépendante de la base choisie pour représenter cet opérateur.
- Dans le cas pur - et uniquement dans le cas pur - $\hat{\rho}$ est un projecteur, on a $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ et $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$. Notons que la réciproque est vraie et que ces critères permettent de tester si un opérateur densité donné est associé à un cas pur.
- L'opérateur densité est par construction indépendant d'un facteur de phase global qui serait présent devant le vecteur d'état. Il permet donc d'enlever automatiquement l'arbitrarité du choix de phase.

Explicitons maintenant les postulats vus au chapitre 2 en utilisant l'opérateur densité plutôt que le vecteur d'état. Dans le cas d'une mesure de la quantité A dans les conditions du paragraphe précédent on a :

Valeur moyenne d'une observable

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) \quad (10.5)$$

En effet, soit $\{|n\rangle\}$ un ensemble de vecteurs formant une base de l'espace de Hilbert.

On a

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) &= \sum_n \langle n|\hat{A}\hat{\rho}|n\rangle \\ &= \sum_n \langle n|\hat{A}|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle \\ &= \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\hat{A}|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\hat{A}\rangle \end{aligned} \quad (10.6)$$

La probabilité d'obtenir le résultat d'une mesure peut être réécrite à l'aide de l'opérateur densité. Tout d'abord on remarque que la probabilité est aussi la valeur moyenne du projecteur sur le sous-espace propre \hat{P}_a dans l'état considéré $|\psi\rangle$:

$$\mathcal{P}_a = \|\hat{P}_a|\psi\rangle\|^2 = \langle\psi|\hat{P}_a\hat{P}_a|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle = \langle\hat{P}_a\rangle, \quad (10.7)$$

où l'on a utilisé le fait que \hat{P}_a est un projecteur et donc que $\hat{P}_a^2 = \hat{P}_a$. En appliquant le résultat (10.5) à ce cas particulier on trouve :

Probabilité d'obtenir un résultat lors d'une mesure

$$\mathcal{P}_a = \langle\hat{P}_a\rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{P}_a). \quad (10.8)$$

C'est cette formule qui sera souvent utilisée en pratique.

Juste après la mesure on définit le nouvel opérateur densité $\hat{\rho}' = |\psi'\rangle\langle\psi'|$. On vérifie alors facilement que

État du système juste après la mesure

$$\hat{\rho}' = \frac{\hat{P}_a\hat{\rho}\hat{P}_a}{\langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle}. \quad (10.9)$$

Enfin, l'évolution temporelle de l'opérateur densité se calcule en notant que

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \left(\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle\right)\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\left(\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\right). \quad (10.10)$$

Puis, on utilise l'équation de Schrödinger et son conjugué hermitique pour obtenir l'équation de Liouville-von Neumann :

Évolution temporelle

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}(t), \rho(t)]. \quad (10.11)$$

10.3.2 CAS D'UN MÉLANGE STATISTIQUE

L'utilité de l'opérateur densité n'apparaît pas clairement sur les exemples précédents mais il est primordial pour décrire les mélanges statistiques.

La notion de mélange statistique est utilisée pour décrire les systèmes pour lesquels on ne dispose pas d'une information complète. Par exemple, c'est le cas d'un ensemble de photons associés à une lumière non polarisée. Un polariseur laissera passer en moyenne la moitié des photons mais pour chaque photon individuel on ne sait pas s'il sera transmis ou réfléchi par le polariseur (il ne peut pas se couper en deux !). De même, les atomes émis par le four dans une expérience de type Stern et Gerlach ont des spins non polarisés et la moitié des atomes sont déviés dans chaque direction. Dans les deux cas, si on réalise la mesure suivant une autre direction spatiale (par exemple en tournant le polariseur), on aura toujours une probabilité 1/2 d'obtenir chaque résultat possible de la mesure.

Prenons comme un exemple un spin 1/2 d'états propres suivant z donnés par $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Pour un mélange statistique à poids égaux, une mesure de $\hat{\sigma}_z$ va donner ± 1 avec une probabilité 1/2. Mais une mesure de $\hat{\sigma}_x$, où une mesure suivant n'importe quelle autre direction doit donner ± 1 toujours avec une probabilité 1/2. Une façon intuitive de décrire ce système est de dire que le système est "à moitié" dans l'état $|+\rangle$ et l'autre moitié dans l'état $|-\rangle$. Mais attention, on ne peut pas décrire l'état du système avec un vecteur d'état de la forme

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + e^{i\phi}|-\rangle). \quad (10.12)$$

Cet état correspond à une superposition cohérente avec une phase bien définie des deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Cet état donne le résultat attendu si on fait une mesure dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ mais en faisant une rotation de la base de mesure on peut trouver une base qui donnerait un résultat certain, c'est-à-dire avec une probabilité de 1, par exemple en mesurant $\hat{\sigma}_x$ pour $\phi = 0$. Cela différerait donc du 1/2 attendu dans toute base pour un système non polarisé. Pour décrire des systèmes de ce type on ne peut pas utiliser la notion de vecteur d'état et on fait appel à l'opérateur densité. En s'appuyant sur

les résultats du paragraphe précédent on peut décrire l'état du système par l'opérateur densité suivant :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(|+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -|). \quad (10.13)$$

Cette forme donne les bonnes probabilités de mesure dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ et on vérifie qu'il donne toujours équiprobabilité pour n'importe quelle base déduite de la première par une rotation d'un angle quelconque¹. Cet exemple se généralise à un nombre quelconque de niveaux et on écrit

Forme générale de l'opérateur densité d'un mélange statistique

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|, \quad (10.14)$$

où les $\{p_k\}$ possèdent les propriétés d'une distribution de probabilité ; c'est-à-dire que $\sum p_k = 1$ et $p_k \geq 0$. Il est important de bien comprendre cette formule. On suppose que le système dont on ne connaît pas complètement l'état est soit dans l'état $|\psi_1\rangle$ avec une probabilité p_1 , soit dans l'état $|\psi_2\rangle$ avec une probabilité p_2 , etc... L'indice k porte sur tous les états composant le mélange statistique. C'est un mélange incohérent. Il n'y a pas de relation de phase entre les différentes composantes et une mesure ne donne donc pas lieu à des effets d'interférences quantiques. On remarquera que les différents états $|\psi_k\rangle$ ne sont pas nécessairement orthogonaux mais par contre pour simplifier on les prendra normés dans la suite.

La mesure d'une observable appliquée à un mélange statistique peut se décrire intuitivement comme suit. Pour chaque ket $|\psi_k\rangle$ du mélange statistique on détermine le résultat de la mesure attendu avec le formalisme utilisé pour décrire un état pur. Puis on fait une moyenne en pondérant ces résultats par la distribution statistique $\{p_k\}$. Avec le formalisme de l'opérateur densité on retrouve les mêmes formules pour les postulats de la mesure que pour un cas pur. La démonstration de ces résultats repose sur la linéarité de la trace. Comme exemple calculons la probabilité de mesurer la valeur propre a . On note $\mathcal{P}_a(|\psi_k\rangle)$ la probabilité de trouver a si le système est dans l'état pur $|\psi_k\rangle$ et $\hat{\rho}_k = |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$:

$$\mathcal{P}_a = \sum_k p_k \mathcal{P}_a(|\psi_k\rangle) = \sum_k p_k \text{Tr}(\hat{\rho}_k \hat{P}_a) = \text{Tr}\left(\sum_k p_k \hat{\rho}_k \hat{P}_a\right). \quad (10.15)$$

1. soit les vecteurs de base $|+\rangle_\theta$ et $|-\rangle_\theta$ tels que $|+\rangle = \cos\theta|+\rangle_\theta + \sin\theta|-\rangle_\theta$ et $|-\rangle = \cos\theta|-\rangle_\theta - \sin\theta|+\rangle_\theta$ on montre alors que $\hat{\rho} = (|+\rangle_\theta\langle +|_\theta + |-\rangle_\theta\langle -|_\theta)/2$ comme attendu.

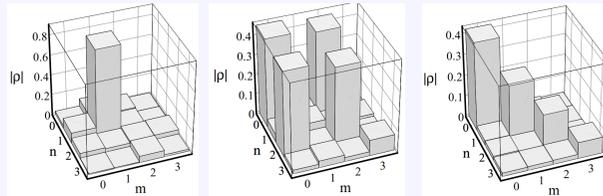
Et en utilisant (10.14) on retrouve bien la formule (10.8) :

$$\mathcal{P}_a = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{P}_a). \quad (10.16)$$

Enfin, on vérifie que l'on a toujours $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ qui vient de la normalisation de la distribution de probabilité. Par contre, $\rho^2 \neq \rho$ et $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1$. Le postulat d'évolution temporelle garde la forme (10.11).

Un concept - Une expérience : Opérateur densité d'un ion unique

Nous reportons ici les résultats d'une mesure de l'état du mouvement quantique d'un ion de ${}^9\text{Be}^+$ (*PRL 77 4281 (1996)*). Dans cette expérience sur un ion refroidi, il est possible de contrôler l'état du mouvement de l'ion qui se décompose dans la base de l'oscillateur harmonique associé au mouvement suivant la direction d'étude. La figure ci-dessous représente trois exemples de mesure de l'opérateur densité obtenus pour des états quantiques différents.



L'état de gauche, aux imperfections expérimentales près, est l'état $|n=1\rangle$ de l'oscillateur harmonique associé au mouvement. C'est un état pur qui possède un unique élément prépondérant. L'état du milieu est l'état $(|n=0\rangle - i|n=2\rangle)/\sqrt{2}$. On note en effet la présence de 4 éléments prépondérants d'amplitude proche de 0.5 et correspondant aux projecteurs $|m\rangle\langle n|$ avec $m, n=0,2$. L'état mesuré sur le graphique de droite est plus intrigant. La matrice est approximativement diagonale avec un poids décroissant avec n . C'est un état mélange statistique et le poids sur chacun des éléments diagonaux est donné par le facteur de Boltzmann. Nous discutons brièvement ce type d'états dans la section suivante mais, étant associés à de la physique à température non nulle, ils sortent du cadre de ce cours.

10.4 OPÉRATEUR DENSITÉ ET PHYSIQUE STATISTIQUE

L'opérateur densité est l'outil central pour faire le lien entre la physique statistique et la physique quantique. Nous faisons ici quelques remarques pour présenter l'utilisation de l'opérateur densité en physique statistique.

10.4.1 OPÉRATEUR DENSITÉ À L'ÉQUILIBRE

Soit un système à l'équilibre. Son opérateur densité est donc indépendant du temps. L'équation d'évolution (10.11) implique que \hat{H} et $\hat{\rho}$ commutent et ont une base de vecteurs propres communs $\{|n\rangle\}$ telle que :

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad \text{et} \quad \hat{\rho}|n\rangle = p_n|n\rangle. \quad (10.17)$$

Ce résultat permet de faire un premier lien avec la physique statistique. Dans ce cadre, on caractérise l'état macroscopique d'un système à l'équilibre par sa distribution statistique des probabilités d'être dans un état microscopique d'énergie donnée (qui est un état stationnaire du hamiltonien). Ici, on remarque que la connaissance de cette distribution statistique est équivalente à la connaissance de l'opérateur densité². La physique statistique peut donc utiliser de façon équivalente le formalisme usuel ou l'opérateur densité. Sauf pour les problèmes les plus simples pour lesquels on sait calculer les états stationnaires du hamiltonien, l'opérateur densité est souvent plus pratique pour les calculs puisqu'il peut être utilisé formellement sans l'explicitier dans une base particulière.

10.4.2 ENTROPIE STATISTIQUE

Rappelons tout d'abord la définition de l'entropie statistique S vue en physique statistique classique :

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i. \quad (10.18)$$

L'entropie s'exprime donc directement en fonction de la distribution statistique $\{p_i\}$ des états microscopiques. En physique statistique quantique, la définition de l'entropie statistique doit reposer sur l'opérateur densité. En effet, ces deux quantités caractérisent l'information que l'on a sur le système. On montre que l'entropie statistique peut être définie dans ce cas par³ :

Entropie statistique

$$S(\hat{\rho}) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (10.19)$$

2. En effet, l'opérateur densité est connu puisque on a ses vecteurs propres et les valeurs propres associées.

3. Le logarithme d'un opérateur \hat{A} est défini comme l'opérateur qui, exprimé dans la base de vecteurs propres de \hat{A} , est diagonal avec sur la diagonale le logarithme des valeurs propres associées.

On démontre qu'avec cette définition l'entropie possède les mêmes propriétés que son équivalent classique (10.18).

On remarque que pour un cas pur, et dans la base propre de l'opérateur densité, tous les éléments diagonaux sont nuls sauf un qui vaut 1. Ainsi la matrice représentant $\hat{\rho} \ln \hat{\rho}$ a des éléments diagonaux tous nuls. Donc l'entropie d'un cas pur est nulle comme attendue pour un système dans un état parfaitement défini.

Exercices d'applications

On considère un spin 1/2 et on se place dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des états propres de $\hat{\sigma}_z$.

1. On considère les cas purs $|\psi_1\rangle = |+\rangle$ et $|\psi_2\rangle = (|+\rangle + |-\rangle)/\sqrt{2}$. Dans chaque cas, déterminer l'opérateur densité associé et calculer la distribution de probabilité et la valeur moyenne associée à une mesure de $\hat{\sigma}_z$ en utilisant le formalisme de l'opérateur densité.
2. On considère l'opérateur $\alpha(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle+| + |+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle-|)$. À quelle condition sur α cet opérateur peut être un opérateur densité? Est-il hermitique? L'état associé est-il un état pur? Calculer la probabilité d'obtenir +1 lors d'une mesure de $\hat{\sigma}_z$? Déterminer l'évolution temporelle de cet opérateur sous l'action de $\hat{H} = \hbar\omega_0\hat{\sigma}_z$.

10.5 BIBLIOGRAPHIE

- Mécanique Quantique tome 1. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Compléments E_{III} et E_{IV}
- Mécanique quantique. Basdevant, Dalibard. Appendice D
- Physique statistique. Diu, Guthmann, Lederer, Roulet. Complément $I.H$
- Physique statistique. Partie 1. Landau. Chapitre premier.
- Mécanique quantique. Aslangul. Tome 2. Chapitre 21.

CHAPITRE 11

GAZ PARFAIT DE FERMIONS À TEMPÉRATURE NULLE

Les notes de cours de ce chapitre sont une version préliminaire.

11.1 INTRODUCTION

Les particules qui constituent les briques élémentaires de la matière qui nous entoure, notamment le proton, le neutron et l'électron, sont des fermions. Dans de nombreux cas, la nature fermionique de ces particules joue un rôle essentiel pour comprendre la structure de la matière. Prenons l'exemple des électrons autour d'un noyau atomique. On apprend en chimie que ces électrons se répartissent sur des orbitales à raison de deux électrons par orbitales (en raison des deux états possibles pour la projection du spin de l'électron). Le principe de Pauli régit donc ce remplissage des orbitales et, dans les conditions usuelles, la température est suffisamment faible pour que toutes les orbitales de plus basses énergie soient remplies. Nous allons donc voir qu'on peut décrire ce type de système par un modèle de gaz parfait de fermions à température nulle.

Ce modèle décrit avec une bonne approximation de nombreux autres systèmes. Certains astres très denses, comme les naines blanches, sont aussi assez bien décrits par la physique d'un gaz de fermions parfait à basse température, et ce malgré les températures très élevées qui y règnent ($\approx 10^9$ K). Plus proche de nous, les électrons dans les solides à température ambiante sont aussi bien décrits en première approximation

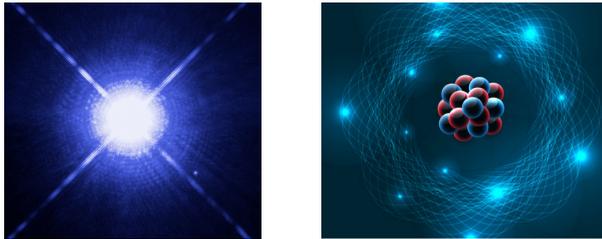


FIGURE 11.1 – Naine blanche (Crédit photo : NASA, ESA, H. Bond (STScI), and M. Barstow (University of Leicester)), Vue d'artiste d'un atome (crédit photo : Shutterstock)

par ce modèle d'un gaz parfait de fermions à température nulle (nommé communément **modèle de Sommerfeld**). Dans la suite, on va donc être amené à définir une température caractéristique, la température de Fermi T_F à laquelle on devra comparer la température du système pour estimer si l'approximation de température nulle est raisonnable ou non.

Dans ce cours, nous allons donc explorer le formalisme associé à ce problème du gaz parfait d'électrons à température nulle et l'appliquer à certains de ces exemples. Nous nous plaçons dans le cas non-relativiste.

11.2 ÉTATS PROPRES ORBITAUX D'UNE PARTICULE QUANTIQUE

Dans cette section, nous allons étudier les états quantiques décrivant le mouvement d'une particule dans quelques cas simples, dont certains constituent des rappels des cours précédents. On qualifie dans la suite du cours ces états d'orbitaux parce qu'ils décrivent le mouvement de la particule dans l'espace, sans prendre en considération l'état de spin de la particule, que nous laissons de côté dans la suite de cette section.

11.2.1 ÉTATS PROPRES D'UNE PARTICULE LIBRE

Considérons tout d'abord le cas d'une particule libre. Le problème étant invariant par translation, ces états sont états propres de l'opérateur impulsion. Dans la base des impulsions, ce sont simplement les états $|p\rangle$ d'impulsion bien définie. En représentation \mathbf{R} , ces états seront décrits par une fonction d'onde $\psi_p(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | p \rangle$. Les fonctions d'onde de ces états s'écrivent, à trois dimensions d'espace,

Fonctions d'onde des états propres d'une particule libre

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad \bar{\psi}_p(\mathbf{p}') = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \quad (11.1)$$

On nomme ces états propres les **ondes planes**. Elles vérifient la relation d'orthonormalisation

$$\langle p | p' \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int d^3r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} e^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar} = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \quad (11.2)$$

On utilise aussi souvent le vecteur d'onde \mathbf{k} défini par

Vecteur d'onde

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (11.3)$$

On peut alors réécrire les expressions précédentes en fonction de cette quantité. Les états de vecteurs d'onde bien définis $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ sont les états d'impulsion bien définies, simplement étiquetés différemment.

11.2.2 PARTICULE CONFINÉE DANS UNE BOÎTE

Lorsque l'on confine une particule par un potentiel $V(\mathbf{r})$, les états d'impulsion donnée ne sont donc plus états propres du problème. On considère dans ce paragraphe le cas d'un potentiel infini sauf dans un région finie de l'espace où l'on choisit un potentiel nul. La fonction d'onde doit strictement s'annuler sur les bords de cette boîte de potentiel et dans toute la zone de l'espace où le potentiel est infini. Ce confinement entraîne que seules certaines valeurs de l'énergie sont permises. On parle alors de **conditions aux limites strictes ou conditions de Dirichlet**.

Traitions tout d'abord le cas à une dimension selon la direction x . On pose $V(x) = 0$ pour $0 < x < a$ et $V(x) = \infty$ pour $x \leq 0$ ou $x \geq a$. La résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension avec ces conditions limites donne les énergies et fonctions propres suivantes :

Fonctions d'onde et énergie propres d'une particule libre à 1D. Conditions aux limites strictes

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (11.4)$$

Notons que l'on peut aussi choisir le cas où $V(x)$ est une fonction paire de même largeur, ce qui met plus en valeur la symétrie du problème. Les énergies propres sont bien sûr les mêmes mais les états propres sont changés en un ensemble de fonctions cosinus (donc paires) et sinus (impaires).

On réécrit généralement les énergies sous la forme

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad \text{avec} \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad (11.5)$$

où k_n est un nombre d'onde qui caractérise l'onde stationnaire associée à la particule confinée. On constate que ce nombre d'onde, comme en physique ondulatoire classique, est quantifié en multiples entiers relatifs de π/a . Attention, dans le cas présent

où l'on a pris un potentiel non nul, ce k est un nombre quantique caractérisant les états propres mais ce n'est pas une valeur propre associée à une onde plane de nombre d'onde k .

La généralisation de ce problème à trois dimensions, pour un potentiel $V(x, y, z) = V(x)V(y)V(z)$ séparable et où le potentiel est le même dans les trois directions de l'espace, est directe. Les énergies propres sont

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^*. \quad (11.6)$$

Les fonctions propres sont de la forme

$$\psi(x, y, z) = \phi(x)\phi(y)\phi(z). \quad (11.7)$$

11.2.3 CONDITIONS AUX LIMITES PÉRIODIQUES

Les conditions aux limites strictes sont importantes mais sont peu utilisées en pratique pour décrire des systèmes physiques macroscopiques, comme par exemple en physique de la matière condensée. D'un côté, les systèmes étudiés, par exemple un métal, sont généralement suffisamment grands pour que les effets dus à l'extension finie du système (dits effets de bord) ne soient pas l'objet de l'étude. Il paraît donc peu judicieux d'utiliser les conditions aux limites strictes pour retrouver la physique d'un système de grande taille et on préfère utiliser des ondes planes. Néanmoins, le choix des fonctions données à l'équation (11.1) se révèle peu pratique à l'usage.

La démarche privilégiée est ainsi d'utiliser les **conditions limites périodiques** ou **conditions de Born-von Karman**. L'idée sous-jacente est d'utiliser un volume d'étude \mathcal{V} fini, appelé volume de quantification, mais de ne pas supposer que la fonction s'annule sur les limites de ce volume. On choisit plutôt d'égaliser la fonction d'onde aux deux extrémités opposées du volume par rapport à son centre. Par exemple, pour un système à une dimension de taille L on va contraindre la fonction d'onde à être égale en $x = 0$ et $x = L$. Ce choix permet d'éliminer les effets de bords et d'obtenir une fonction d'onde qui décrit bien un système infini uniforme tout en gardant une méthodologie de calcul adaptée. À partir de ces contraintes, il s'agit ensuite de déterminer les états propres et énergies propres du problème. Bien évidemment, cette approche est pertinente si les résultats du calcul sont indépendants du détail du volume de quantification (forme et taille). On étudiera implicitement dans ce cours uniquement des systèmes qui vérifient ces conditions. De façon formelle, on retiendra donc que les conditions limites périodiques sont définies par

Conditions aux limites périodiques Born-von Karman

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i). \quad (11.8)$$

où \mathbf{R}_i est le vecteur associé à la taille du cristal suivant la direction i .

Nous allons maintenant détailler la détermination des états et énergies propres de ce problème dans le cas d'un problème à une dimension. On considère le cas d'une particule libre ($V(x) = 0$).

L'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit sous sa forme usuelle

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E \phi(x). \quad (11.9)$$

En posant, comme précédemment, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ on obtient

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + k^2 \phi(x) = 0, \quad (11.10)$$

une équation différentielle du deuxième ordre à coefficients constants. On peut choisir d'exprimer les solutions, de façon équivalente, sous la forme de fonctions sinusoidales ou sous la forme d'exponentielles complexes. Le choix le plus judicieux avec les conditions limites périodiques est le second. On choisit donc d'écrire les solutions sous la forme¹

$$\phi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (11.11)$$

où A et B sont des constantes à déterminer avec les conditions limites et la condition de normalisation de la fonction d'onde. Exploitions maintenant physiquement la notion de conditions limites périodiques. L'idée est de décrire un système sans bord. Or, les deux termes dans l'expression de $\phi(x)$ correspondent respectivement à des ondes planes se propageant dans des directions opposées. La présence simultanée de deux de ces termes correspondrait à l'existence d'une partie de type onde stationnaire dans l'expression de la fonction d'onde. Une telle onde résulte *a priori* de la superposition d'une onde avec une réflexion de cette onde sur les bords du système, ce que l'on exclut ici. Ainsi, nous sommes amenés à ne garder que l'un des deux termes pour respecter les conditions aux limites. On choisit arbitrairement le premier et afin, d'avoir

1. À une dimension, nous utilisons la même notation pour la norme du vecteur d'onde $|k| > 0$ et sa projection $\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_x$, de signe quelconque. Le lecteur devra être vigilant à ne pas être induit en erreur par cette notation "risquée", mais sans ambiguïté si on est vigilant au contexte de son emploi.

des ondes solutions pouvant se propager dans les deux sens, on s'autorisera à avoir des valeurs positives et négatives de k .

Exploitions maintenant plus en détail la condition aux limites périodique. On doit avoir, pour une boîte comprise entre $x = 0$ et $x = L$,

$$\phi(x = 0) = \phi(x = L) \quad (11.12)$$

ou, plus généralement, $\forall x \phi(x) = \phi(x + L)$. Ceci entraîne que $e^{ikL} = 1$. Le nombre d'onde k est alors quantifié en multiples entiers relatifs non nuls de $2\pi/L$. En combinant avec la condition de normalisation $\int_0^L |\phi(x)|^2 dx = 1$, on obtient alors

Fonctions d'onde et énergie propres d'une particule libre à 1D. Conditions aux limites périodiques

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{L}} e^{ik_n x} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad k_n = \frac{2n\pi}{L} \quad n \in \mathbb{Z}^*. \quad (11.13)$$

Nous avons volontairement omis le cas $k = 0$ qui correspond à une fonction d'onde constante, sans intérêt physique.

La généralisation de la discussion précédente à une boîte cubique de côté L donne

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{ik_{n_x} x} e^{ik_{n_y} y} e^{ik_{n_z} z} \quad k_i = \frac{2n_i \pi}{L} \quad n_i \in \mathbb{Z}^* \text{ pour } i = x, y, z \quad (11.14)$$

et des énergies propres

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{n_x}^2 + k_{n_y}^2 + k_{n_z}^2). \quad (11.15)$$

11.3 SYSTÈME DE N FERMIONS IDENTIQUES

Dans cette section, nous allons décrire l'état d'un gaz parfait d'un ensemble de fermions à température nulle. Nous utiliserons le principe de Pauli et montrerons comment utiliser les résultats de la partie précédente pour traiter les systèmes de grande taille en utilisant une limite continue.

11.3.1 PRINCIPE

Le principe pour déterminer l'état à température nulle d'un gaz parfait de fermions est très simple. Le principe de Pauli contraint à placer au maximum un seul fermion par état à une particule du système. À température nulle, l'état attendu est celui d'énergie

le plus faible et il suffit donc de remplir, avec le nombre de fermions du système considéré, chaque état à une particule. C'est la méthode de remplissage des orbitales utilisées en chimie.

Pour un système de grande taille, le nombre d'états est très important. De plus l'écart en énergie entre états voisins évolue comme $1/L^2$ (voir équation (11.4)) où L est la taille linéaire du système². Les niveaux d'énergie sont donc très resserrés. Cela motive un passage à la limite continue pour faciliter (un fois que l'on maîtrise ce passage !) les calculs. C'est ce passage à la limite continue que nous allons principalement discuter dans la suite de ce cours.

Pour ce faire, on introduit la **distribution de Fermi-Dirac**, $f_{\text{FD}}(\varepsilon)$. Cette fonction, comprise entre 0 et 1, donne la probabilité qu'un état à une particule d'énergie ε soit occupé³. Cette fonction dépend de façon générale de la température T et du potentiel chimique μ du système et s'écrit

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, \quad (11.16)$$

avec $\beta = 1/k_B T$. Dans le cadre de ce cours, on se limite au cas de la température nulle et cette fonction s'écrit donc

Fonction de Fermi-Dirac à température nulle

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \Theta(\mu - \varepsilon) \quad (11.17)$$

où l'on a introduit la fonction de Heaviside définie par

$$\Theta(x > 0) = 1 \quad \Theta(x < 0) = 0. \quad (11.18)$$

L'allure de cette courbe est représentée sur la figure 11.2. On peut ainsi expliciter le nombre de particules N du système sous la forme

$$N = \sum_{\text{états}} f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_i < \mu} 1. \quad (11.19)$$

Cela revient à dire que le nombre de particules est donné par le nombre d'états d'énergie inférieure à μ . Plusieurs remarques s'imposent à ce stade.

Tout d'abord, on utilise usuellement plutôt l'**énergie de Fermi** ε_F que le potentiel chimique. Ces deux quantités coïncident (uniquement) à température nulle :

2. De façon équivalente, pour un système à trois dimensions, l'écart entre niveaux successifs évolue comme $V^{-2/3}$.

3. Pour les systèmes macroscopiques, on réserve la notation E à l'énergie totale du système et ε_i à l'énergie d'un état i à une particule.

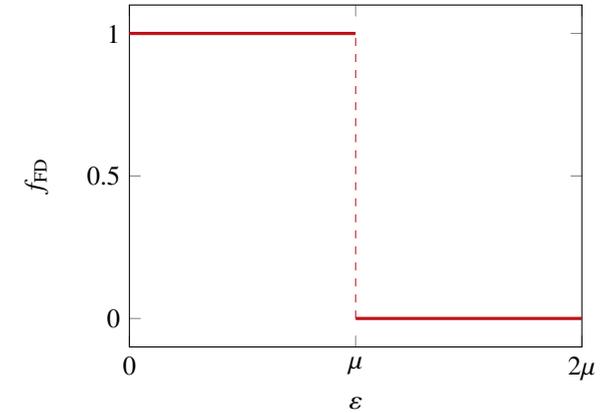


FIGURE 11.2 – Allure de la fonction de Fermi-Dirac à température nulle.

Définition de l'énergie de Fermi

Énergie de Fermi (ε_F) : énergie du dernier état à une particule occupé par un système de N fermions à température nulle.

L'énergie de Fermi est une grandeur intensive (d'où le choix dans ce cours de la noter avec une lettre minuscule). Elle dépend du nombre de particules N dans le système. Plus le système comporte de particules plus cette énergie va être grande. Le but de la suite de ce cours est de montrer comment trouver explicitement le lien entre ε_F et N pour un système donné.

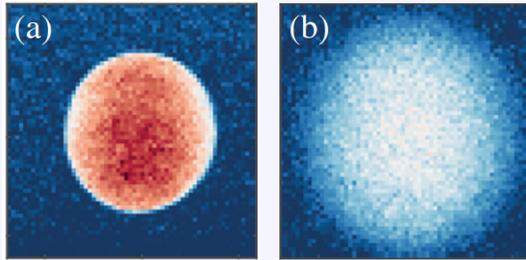
Les particules ayant l'énergie ε_F définissent un certain lieu dans l'espace des impulsions. On introduit ainsi la surface de Fermi :

Surface de Fermi

La surface de Fermi d'un système de fermions à température nulle est la zone de l'espace des impulsions (une surface à 3D) qui est occupée par les particules ayant l'énergie ε_F .

Un concept - Une expérience : Mesure de la surface de Fermi d'un gaz parfait

Dans les expériences d'atomes ultrafroids il est possible de réaliser des systèmes unidimensionnels (sans réseau) de fermions et de contrôler les interactions entre particules afin d'atteindre un régime sans interaction où le gaz peut être considéré comme parfait. Sur la figure ci-dessous (issue de Phys. Rev. Lett. 120, 060402 (2018)) sont représentés, à gauche, la distribution de positions (un disque à 2D) et, à droite, la distribution d'impulsions d'un gaz de lithium 6 avec deux composantes de spin.



La taille typique du gaz est de $150 \mu\text{m}$. Le vecteur d'onde de Fermi est de l'ordre de $2 \mu\text{m}^{-1}$. La taille de la distribution d'impulsions est donnée par $\hbar k_F$ mais elle ne présente pas un bord net, comme on s'y attendrait à température nulle. Cela provient du fait que cette expérience est réalisée à une température d'environ $0.3 T_F$, ce qui a pour effet de "flouter" la frontière de la surface de Fermi.

Une deuxième remarque consiste à discuter ce que l'on entend par "somme sur les états". Suivant les auteurs, cette somme inclut soit la somme sur tous les états orbitaux soit la somme sur tous les états complets (orbite+spin). Par exemple, pour un fermion de spin $1/2$, on a deux états de spin possibles pour chaque état orbital qui sont, dans la plupart des cas, de même énergie⁴. Peu importe le choix de convention, il faut juste prendre en compte une fois et une seule fois l'éventuelle dégénérescence de spin. Dans ce cours, on écrira généralement la somme sur tous les états orbitaux et on ajoutera au début où à la fin du calcul le facteur $2s + 1$ de dégénérescence de spin, si nécessaire. Par exemple, pour des fermions de spin $1/2$ on écrira

$$(\text{spin } 1/2) : N = \sum_{\text{états}} f_{\text{FD}}(\varepsilon) = 2 \times \sum_{\text{états orbitaux}} f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_i < \varepsilon_F} 2. \quad (11.20)$$

Le dénombrement de tous les états peut s'avérer fastidieux et nous allons donc

4. Ce n'est généralement pas le cas lorsque l'on ajoute un champ magnétique qui lève la dégénérescence en énergie pour les deux projections possibles du spin.

passer à la limite continue pour le réaliser.

11.3.2 DENSITÉ D'ÉTATS

LE CAS À UNE DIMENSION

On considère dans ce paragraphe un système à une dimension de longueur L . Le comptage des états orbitaux se fait naturellement dans l'espace des vecteurs d'ondes \mathbf{k} puisque ce sont ces vecteurs d'onde qui sont quantifiés. Les états à une particule de plus basse énergie sont les états $n = \pm 1$ qui ont tous les deux la même énergie $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$. Viennent ensuite les états $n = \pm 2$, etc. Si le système possède N fermions de spin $1/2$, il y aura donc pour une énergie donnée (ou de $|k|$ donné) 2 états orbitaux possibles, de vecteurs d'onde opposés. Chacun de ces deux états orbitaux sont de plus associés à deux états de spin possibles. L'état à une particule peuplé de plus grande énergie aura donc un vecteur d'onde de norme

$$k_F = \frac{2\pi N}{L} = \frac{\pi N}{2L}, \quad (11.21)$$

où l'on a introduit le vecteur d'onde de Fermi associé à l'énergie de Fermi par $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$. On obtient donc l'énergie de Fermi pour des fermions de spin $1/2$ à une dimension :

$$(1\text{D, spin } 1/2) : \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m} \left(\frac{N}{L}\right)^2. \quad (11.22)$$

Reprenons ce calcul sous une forme plus propice à sa généralisation, et ce toujours pour un spin $1/2$. On a

$$N = \sum_{\varepsilon_i < \varepsilon_F} 2 = \sum_{|k| < k_F} 2. \quad (11.23)$$

Dans la limite continue, valable rappelons pour un système de grande taille, nous allons approximer cette somme par une intégrale :

$$N \approx 2 \int_{|k| < k_F} \rho(\mathbf{k}) dk. \quad (11.24)$$

Nous avons introduit la densité d'états en vecteur d'onde $\rho(\mathbf{k})$. Cette quantité est telle que

Densité d'états

$\rho(\mathbf{k}) dk$: nombre d'états de vecteurs d'ondes compris entre \mathbf{k} et $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$.

Il est important de bien comprendre cette démarche. Dans le passage d'une somme discrète à une intégrale, on découpe l'axe des k en éléments de taille infinitésimale dk . Or, on suppose de plus, qu'à l'intérieur de cet intervalle, il y a une grande quantité d'états différents. C'est ce nombre d'états dans cet intervalle infinitésimal que l'on relie à la densité d'états. On notera aussi que l'introduction d'une densité d'états est nécessaire pour des arguments dimensionnels. Les deux membres de l'égalité données à l'équation (11.24) sont sans dimension. Il est donc nécessaire d'introduire la densité d'états dont la dimension est l'inverse de la dimension d'un vecteur d'onde, donc une longueur. On ne pourra qu'inviter fortement le lecteur à prendre garde à toujours vérifier la dimension des densités d'états calculées.

Calculons désormais cette densité d'états pour notre exemple des fermions de spin 1/2 à une dimension. La démarche est ici très simple. Combien il y a-t-il d'états de vecteurs d'onde compris entre k et $k + dk$? C'est simplement la taille de l'intervalle dk divisée par la distance entre deux états dans l'espace des k , soit $2\pi/L$ (voir figure 11.3). On a donc

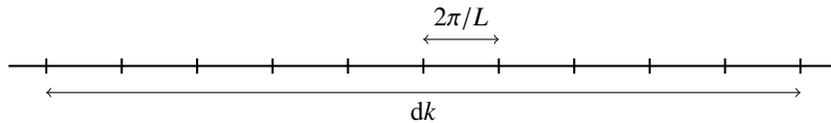


FIGURE 11.3 – Principe du calcul de la densité d'états à 1D. Dans un intervalle de l'espace des moments de longueur dk , le nombre d'états qui occupent chacun une taille $2\pi/L$ est donné simplement donné par l'équation (11.25).

$$\rho(k) = Ldk/(2\pi). \quad (11.25)$$

Le calcul de l'intégrale ne pose pas de difficulté et on retrouve le résultat obtenu précédemment à l'équation (11.21).

On notera que l'on peut aussi introduire la densité en nombre d'ondes $\rho(|k|) = \rho(k)$. Le lien entre les deux est simple : dans un intervalle donné, combien il y a-t-il de vecteurs d'onde de norme k en fonction du nombre de vecteurs d'onde k ? À une dimension d'espace, il y en a simplement deux fois plus car pour chaque vecteur norme donnée il y a deux projections de sens opposé possibles. On a donc $\rho(k) = 2\rho(k)$.

LE CAS À TROIS DIMENSIONS

Nous allons maintenant aborder le problème à trois dimensions d'espace en suivant la même démarche et toujours pour des fermions de spin 1/2. On a donc

$$N \approx 2 \int_{|k| < k_F} \rho(k) d^3k. \quad (11.26)$$

Plusieurs méthodes équivalentes sont possibles pour déterminer la densité d'états. La question qui se pose désormais est combien il y a-t-il d'états de vecteurs k dans le volume d^3k de l'espace des k ? Les trois directions de l'espace étant équivalentes, on a $L/(2\pi)dk_i$ états par dimension soit $[L/(2\pi)]^3 d^3k$ états au total. On a donc

Densité d'états en vecteur d'onde à trois dimensions

$$\rho(k) = \frac{V}{(2\pi)^3}. \quad (11.27)$$

La densité d'états est constante. L'intégration de l'équation (11.26) se fait donc sur une sphère de rayon k_F dont le volume est donc $4\pi k_F^3/3$. On obtient

$$N = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3. \quad (11.28)$$

Cela correspond à l'énergie de Fermi

$$(\text{spin } 1/2, 3D) : \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (11.29)$$

dont on peut vérifier l'intensivité.

Le calcul du nombre de particules peut aussi être fait en passant par la densité d'états en nombre d'onde $\rho(k)$. Pour déterminer ce nombre de vecteurs d'onde dont la norme est comprise dans un intervalle donné, on se place en coordonnées sphériques (dans l'espace des k), dont l'élément d'intégration est $k^2 \sin \theta d\theta d\phi dk$ et on intègre $\rho(k)$ sur les coordonnées angulaires θ et ϕ . En notant que $\rho(k)$ est une constante on obtient directement

Densité d'états en nombre d'onde à trois dimensions

$$\rho(k) = \frac{Vk^2}{2\pi^2}, \quad (11.30)$$

dont l'intégration entre 0 et k_F redonne le résultat obtenu à l'équation (11.28).

11.3.3 QUANTITÉS THERMODYNAMIQUES

ÉNERGIE D'UN SYSTÈME DE FERMIONS À TEMPÉRATURE NULLE

Les méthodes de calcul introduites dans la section précédente permettent de calculer d'autres quantités d'intérêt. On applique ici cette démarche à la détermination de l'énergie. Reprenons le principe du calcul évoqué à l'équation (11.23). L'énergie totale du système E s'écrit simplement comme la somme de l'énergie de chaque état multipliée par son occupation. À température nulle et pour un spin $1/2$, on obtient

$$E = 2 \sum_{\varepsilon_i < \varepsilon_F} \varepsilon_i. \quad (11.31)$$

Il est utile à ce stade de passer à la limite continue en faisant intervenir une densité d'états en énergie définie par

Densité d'états en énergie

$\rho(\varepsilon)d\varepsilon$: nombre d'états d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$.

On obtient alors directement

$$\text{spin } 1/2 : E = 2 \int_{\varepsilon < \varepsilon_F} \rho(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon. \quad (11.32)$$

Cette expression est générale à toute dimension, il suffit de déterminer, pour chaque cas, la densité d'états $\rho(\varepsilon)$. Faisons ce calcul dans le cas à trois dimensions. Le lien entre ε et k étant connu et bijectif, on obtient directement $\rho(\varepsilon)$ via un changement de variable. On a

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \rho(k)dk, \quad (11.33)$$

ce qui traduit le fait que l'on peut indifféremment repérer un état par son énergie ou son nombre d'onde. On en déduit

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\rho(k)}{\frac{d\varepsilon}{dk}}. \quad (11.34)$$

En utilisant la relation de dispersion (non-relativiste) $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, il vient directement

Densité d'états en énergie

$$(3D) : \rho(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (11.35)$$

Pour les calculs il ne faut pas oublier de prendre en plus en compte le facteur de dégénérescence de spin $2s+1$ ($=2$ pour des fermions de spin $1/2$) indiqué dans l'équation (11.32). L'expression exacte de cette densité d'états en énergie n'est pas à mémoriser mais on retiendra la dépendance linéaire avec le volume V et en $\sqrt{\varepsilon}$.

À partir de ce résultat, et de l'équation (11.32) on peut en déduire l'énergie totale du système en calculant l'intégrale. On obtient

$$\text{spin } 1/2 (3D) : E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (11.36)$$

Il est utile d'introduire la température de Fermi T_F définie par

Température de Fermi

$$\varepsilon_F = k_B T_F \quad (11.37)$$

On obtient ainsi

$$\text{spin } 1/2 (3D) : E = \frac{3}{5} N k_B T_F, \quad (11.38)$$

expression qu'il est intéressant de commenter. L'énergie est bien extensive comme attendue et son ordre de grandeur est donnée par l'énergie de Fermi. On constate aussi que la valeur moyenne de l'énergie d'un fermion de cet ensemble est $3k_B T_F/5$. La quantité $k_B T_F$ étant l'énergie des fermions occupant l'état à une particule d'énergie maximale, il est normal de trouver un préfacteur inférieur à 1.

PRESSION D'UN SYSTÈME DE FERMIONS À TEMPÉRATURE NULLE

La pression d'un gaz parfait classique est donnée par l'équation d'état des gaz parfaits

$$P = \frac{N}{V} k_B T. \quad (11.39)$$

La pression d'un gaz parfait classique s'annule donc à température nulle. Pour un gaz quantique de fermions, l'équation d'état est modifiée et cette conclusion ne tient plus.

On montre en toute généralité (voir cours de physique statistique) qu'un gaz parfait à 3D et non-relativiste vérifie

$$E = \frac{3}{2}PV. \quad (11.40)$$

Cette relation est vraie pour un gaz quelconque (classique, bosons, fermions) et est valable quelle que soit la température⁵. Ce résultat nous permet directement d'obtenir, dans le cas qui nous intéresse d'un gaz de fermions de spin 1/2 3D à température nulle, l'expression de la pression :

$$P_F = \frac{2}{5} \frac{N}{V} k_B T_F. \quad (11.41)$$

On utilise souvent la terminologie "pression quantique". C'est effectivement les effets de statistiques quantiques qui créent une pression (positive) comme si les particules du gaz se repoussaient entre elles. Ainsi, même un gaz parfait présente des effets analogues à des effets d'interaction.

VALIDITÉ DE L'APPROXIMATION DE TEMPÉRATURE NULLE

Les calculs précédents, effectués à température nulle, reposent sur l'approximation de la distribution de Fermi-Dirac donnée à l'équation (11.16) par une fonction de Heaviside. Cette approximation sera correcte tant que la température du système sera petite devant l'énergie de Fermi. On donne dans le tableau 11.1 des ordres de grandeurs des températures de Fermi de différents systèmes. À chaque fois, le régime quantique et a fortiori le régime de température tendant vers zéro sera obtenu pour $T \ll T_F$. On note, à partir de la formule (11.29), que deux quantités physiques interviennent dans cette expression : la masse des particules et la densité du système. L'énergie de Fermi est d'autant plus élevée et les effets quantiques sont d'autant plus prépondérants, que les particules sont légères et que la densité du système est élevée. Un système a priori très chaud (à l'échelle des températures terrestres) doit donc être traité quantiquement s'il est suffisamment dense, comme c'est le cas d'une naine blanche, par exemple.

	solide	gaz ultrafroid	naine blanche	noyau
$n \text{ (m}^{-3}\text{)}$	10^{28}	10^{19}	10^{36}	10^{44}
$m \text{ (kg)}$	10^{-30}	10^{-26}	10^{-30}	10^{-27}
$T_F \text{ (K)}$	10^4	10^{-6}	10^9	10^{11}

TABLE 11.1 – Ordres de grandeurs typiques pour différents systèmes de fermions allant de la physique nucléaire pour les noyaux atomiques jusqu'à l'astrophysique des naines blanches. Les particules d'intérêt sont les électrons (solide et naine blanche), des atomes (gaz ultrafroids) ou des protons (noyau atomique). Les températures de Fermi varient de 17 ordres de grandeurs entre les différents systèmes mais ils se situent tous en pratique aussi à des températures très différentes telles que $T < T_F$. Ces systèmes, malgré leur diversité, sont donc bien décrits par le même modèle en première approximation.

Exercices d'applications

- Déterminer la densité d'états en énergie pour un ensemble de fermions de spin 1/2 à une dimension et deux dimensions. En déduire l'énergie de ces ensembles de fermions à température nulle. Utiliser le résultat obtenu à 2D pour en déduire le nombre d'atomes utilisés dans l'expérience présentée dans ce chapitre sur le gaz 2D de lithium.
- Calculer la densité d'états en énergie pour un ensemble de fermions de spin 1/2 à 3D pour un gaz relativiste vérifiant la relation de dispersion $\varepsilon = \hbar kc$.

5. De façon plus fondamentale on peut aussi utiliser $P = -\partial E / \partial V$ à T et N fixés.

CHAPITRE 12

POTENTIEL PÉRIODIQUE 3 : APPLICATIONS

Les notes de cours de ce chapitre sont une version préliminaire.

Il faut généralement recourir à des outils numériques pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique. Certains cas sont néanmoins relativement simples à étudier. Pour des fins pédagogiques nous discutons tout d'abord le cas d'un potentiel nul, puis nous étudions le cas d'un potentiel sinusoïdal pour lequel l'extrême simplicité de la décomposition en série de Fourier rend l'étude plus accessible. Ce potentiel, peu réaliste en physique du solide est naturellement utilisé dans les expériences de gaz quantiques qui piègent des atomes ultrafroids dans des réseaux optiques sinusoïdaux.

Dans toute ce chapitre on se place à une dimension d'espace pour faciliter les calculs.

12.1 LE POTENTIEL NUL

Le cas du potentiel nul¹ correspond au cas d'une particule libre et ne nécessite bien sûr pas l'utilisation du théorème de Bloch. Il est néanmoins instructif de l'appliquer dans ce cas.

Pour une particule libre, on rappelle que les états propres ont une impulsion p définie et sont décrits par des fonctions d'onde de la forme

$$\phi_p(x) \propto e^{ipx/\hbar} \quad (12.1)$$

et des énergie propres données par

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2M}. \quad (12.2)$$

Cette relation de dispersion est représentée sur la figure 12.1. Le choix des différentes couleurs employées pour tracer cette courbe sera justifié dans la suite.

1. Le cas d'un potentiel constant non nul est bien sûr équivalent puisqu'il correspond à un simple décalage de l'origine des énergies.

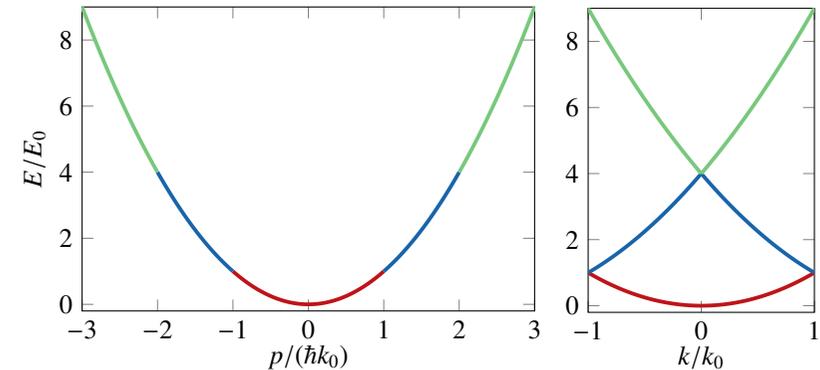


FIGURE 12.1 – Relation de dispersion pour une particule libre. À gauche, représentation usuelle pour p quelconque. À droite, représentation repliée dans la première zone de Brillouin.

Dans le cadre de l'application du théorème de Bloch, on choisit une période a quelconque pour ce potentiel nul². On pose aussi

$$k_0 = \pi/a \quad (12.3)$$

qui est le nombre d'onde associé à l'espace réciproque. On notera bien que la période dans l'espace réciproque est $2k_0$ avec cette définition. La première zone de Brillouin correspond donc à $k \in]-k_0, k_0]$ où k est le quasi-moment issu du théorème de Bloch :

$$\phi_p(x) = e^{ikx} u_k(x). \quad (12.4)$$

La fonction $u_k(x)$ étant périodique de période a on peut la décomposer en série de Fourier :

$$u_k(x) = \sum_j C_j e^{2ijk_0x} = \sum_j C_j e^{2i\pi jx/a} \quad (12.5)$$

Pour une onde plane d'impulsion p donnée, on peut donc exprimer cette impulsion sous la forme

$$p = \hbar(k + 2jk_0) \quad (12.6)$$

où j est tel que la translation d'un multiple de $2k_0$ permette, pour un p donné, de choisir k dans la 1ZB. Autrement formulé, **tout moment peut s'écrire comme un moment de la première zone de Brillouin modulo un vecteur du réseau réciproque**. Ce

2. On peut choisir la période que l'on veut puisque le potentiel est constant.

résultat sera important pour la suite et on admet qu'il se généralise vectoriellement à un espace de dimension quelconque.

Ce **repliement** de la relation de dispersion d'une particule libre à la 1ZB va donner lieu à l'émergence de bandes d'énergie³ dont nous allons détailler la construction. La bande fondamentale $n = 0$ correspond au cas $j = 0$, $E_{n=0}(k) = \hbar^2 k^2 / (2M) = E_0(k/k_0)^2$ et $u_{0k}(x) = 1$, où l'on a posé $E_0 = \hbar^2 k_0^2 / (2M)$. Cette courbe est représentée en rouge sur la figure 12.1.

La première bande excitée correspond à des impulsions (et donc des énergies plus élevées) et au cas $j = \pm 1$. Considérons les impulsions telles que $p/(\hbar k_0) \in]1, 2]$. Il faut donc choisir $j = -1$ pour se ramener dans la 1ZB. L'énergie propre dans la gamme de vecteurs d'onde $[0, k_0]$ s'écrit donc $E_{n=1}(k) = \hbar^2(k - 2k_0)^2 / (2M)$. De même, pour les impulsions telles que $p/(\hbar k_0) \in]-2, -1]$ on choisit $j = 1$ pour se ramener dans la partie $k < 0$ de la 1ZB. La réunion de ces deux courbes est représentée en bleu sur la figure 12.1.

Cette construction, bien que quelque peu fastidieuse permet de faire le lien entre la structure de bandes dans un cas non trivial et la relation de dispersion d'une particule libre. On pourra retenir une vision plus géométrique du problème. La structure de bandes pour une particule libre s'obtient simplement en repliant la relation de dispersion par rapport aux axes $p/(\hbar k_0) = \pm 1$ autant de fois que nécessaire.

12.2 LE POTENTIEL SINUSOÏDAL

12.2.1 CAS GÉNÉRAL

On discute dans cette section le cas d'un potentiel sinusoïdal défini par

$$V(x) = V_0 \sin^2(k_0 x) = \frac{V_0}{2} [1 - \cos(2k_0 x)]. \quad (12.7)$$

Pour tracer la structure de bandes, on écrit l'équation de Schrödinger dans l'espace des impulsions en reprenant la démarche vue au chapitre 7. Les coefficients de Fourier de ce potentiel sont

$$\tilde{V}_0 = \frac{V_0}{2} \quad \tilde{V}_{\pm 1} = -\frac{V_0}{4}. \quad (12.8)$$

On pose les fonctions de Bloch sous la forme introduite dans la section précédente :

$$\psi_k(x) = \sum_j C_j e^{i(k+2jk_0)x}. \quad (12.9)$$

3. En toute rigueur, pour un potentiel strictement nul, ces "bandes" se touchent et cette appellation est donc marginalement correcte.

On obtient alors le système d'équations définies pour chaque valeur de j par

$$\left[\frac{\hbar^2}{2M}(k + 2jk_0) + \tilde{V}_0 \right] C_j + \tilde{V}_{-1} C_{j+1} + \tilde{V}_1 C_{j-1} = \varepsilon C_j. \quad (12.10)$$

Ce que l'on peut récrire, en explicitant les coefficients de Fourier, sous la forme

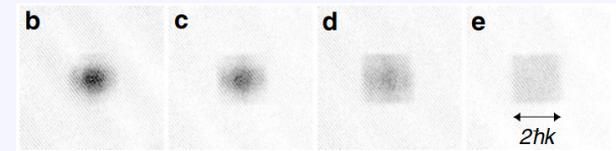
$$\left[\frac{\hbar^2}{2M}(k + 2jk_0) + \frac{V_0}{2} \right] C_j - \frac{V_0}{4} (C_{j-1} + C_{j+1}) = \varepsilon C_j. \quad (12.11)$$

Ce système d'équations est facile à résoudre numériquement pour un nombre de coefficients finis raisonnables⁴. Le résultat de ce type de résolution est reporté sur les figures 12.2 et 12.3 où l'on a représenté les énergies propres et les fonctions d'onde associées. On observe l'ouverture de zones d'énergie interdites pour la particule que l'on appelle des **gaps d'énergie**.

Les fonctions de Bloch représentées sur la figure 12.3 pour la bande fondamentale en $q = 0$ ont une allure relativement simple. Pour un potentiel nul, on retrouve l'onde plane d'amplitude constante. Pour un réseau d'amplitude faible, nous verrons tard dans l'année que les fonctions d'onde de Bloch sont proches de fonctions sinusoïdales. Lorsque l'amplitude du potentiel augmente les fonctions de Bloch deviennent de plus en plus piquées aux abscisses où x est un multiple entier de x , qui correspondent aux minima du potentiel.

Un concept - Une expérience : Mesure de la structure de bande

Dans les expériences avec des atomes ultrafroids, il est possible de varier continûment l'amplitude du potentiel sinusoïdal appliqué et de mesurer la distribution de quasi-impulsion. On montre sur la figure ci-dessous l'évolution de cette distribution de quasi-impulsion pour environ 15 000 fermions sans interaction dans un potentiel d'amplitude $E/E_0 = 5, 6, 8, 12$ de géométrie carrée.



Pour un potentiel faible les fermions sont au centre de la bande fondamentale. Lorsque le potentiel augmente, la bande s'aplatit et les fermions finissent par peupler toute la 1ZB. On observe clairement la surface de Fermi qui prend une forme carrée et la densité de fermions qui devient de plus en plus uniforme.

4. En pratique une dizaine de coefficients suffisent amplement.

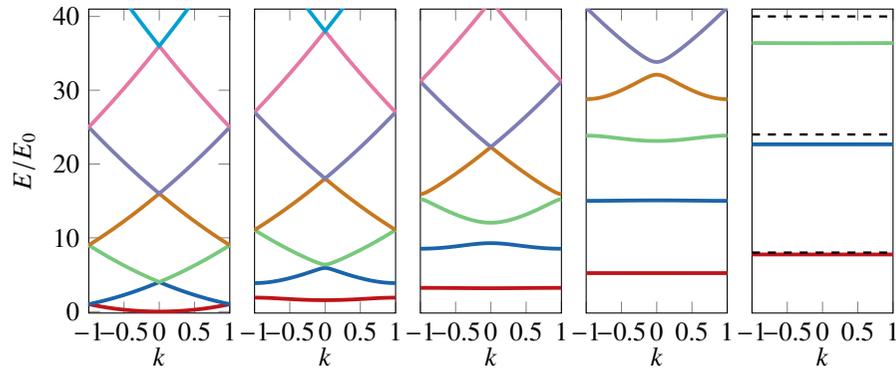


FIGURE 12.2 – Structure de bandes d'un réseau sinusoïdal pour cinq profondeurs différentes. De gauche à droite, on a $V_0/E_0 = 0, 4, 12, 30, 64$. Le graphique de gauche, $V_0 = 0$, est celui d'une particule libre. On constate ensuite que l'augmentation de l'amplitude du réseau sépare progressivement les bandes d'énergie entre elles en commençant par celles de plus basse énergie. Dans la limite d'un réseau profond, les bandes de plus basses énergie deviennent plates et leur position peut être prédite par une approximation harmonique (ligne pointillée noire pour le cas $V_0/E_0 = 64$).

12.2.2 LIMITE D'UN POTENTIEL FORT

Il est intéressant de discuter la limite d'un potentiel fort ($V_0 \gg E_0$). Dans ce cas, le mouvement d'une particule est essentiellement limité à des points autour des minima de la fonction sinusoïdale que l'on peut donc développer au deuxième ordre en x . Autour du point $x = 0$, on a donc

$$V(x) = V_0 \sin^2(k_0 x) \approx V_0 k_0^2 x^2. \quad (12.12)$$

On obtient des relations équivalents autour de chacun des minima $x = n\pi/k_0$ de ce potentiel. On est donc dans le cas d'un potentiel harmonique de pulsation $\omega = \sqrt{2V_0 k_0^2 / M}$. Les énergies propres associées sont de la forme $E_n/E_0 = (n+1/2)\hbar\omega/E_0 = (2n+1)\sqrt{V_0/E_0}$. Cette approximation harmonique dans le cas $V_0 = 64E_0$ est représentée sur la figure 12.2. On constate que c'est une bonne approximation pour les bandes de plus basses énergies. De même, nous avons vu que la fonction de Bloch de la bande fondamentale est formée de pics de plus en plus étroits autour des minima du potentiel. Dans la limite d'un réseau profond on retrouve un peigne de fonctions d'onde gaussiennes identiques à celles de l'oscillateur harmonique. Sur l'exemple du potentiel d'amplitude $V_0 = 64E_0$, on a tracé sur la 12.3 la fonction d'onde gaussienne obtenue en approxinant les minima du potentiel par un oscillateur harmonique. On

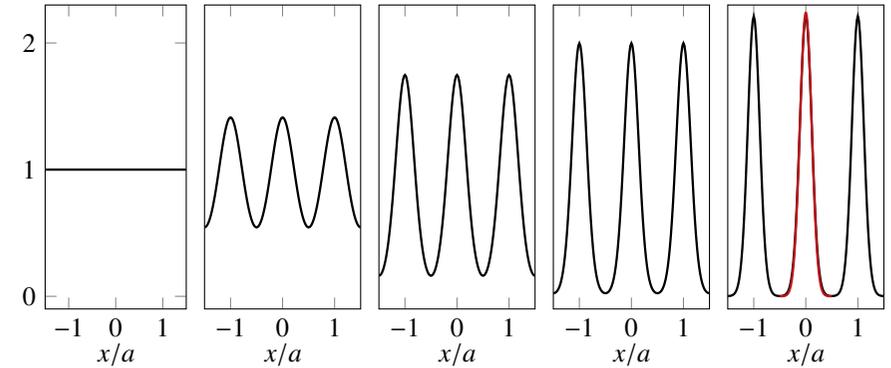


FIGURE 12.3 – Fonctions de Bloch déterminées au centre de la 1ZB ($k = 0$) et pour la bande fondamentale ($n = 0$). De gauche à droite, on a $V_0/E_0 = 0, 4, 12, 30, 64$. Sur le graphique de droite, on a aussi représenté en rouge la fonction d'onde gaussienne d'un oscillateur harmonique dans son état fondamental pour une pulsation correspondante à $V_0 = 64E_0$. On a un excellent accord, ce qui invite, pour des potentiels suffisamment forts à traiter ce problème comme un ensemble de pièges individuels faiblement couplés (méthode dite des liaisons fortes).

remarque un excellent accord entre cette approximation et le résultat exact.

Cette situation correspond à la limite des **liaisons fortes** qui ne sera pas discutée plus en détail dans le cadre de ce cours.

Nous discuterons le cas limite où le potentiel sinusoïdal est traité comme une perturbation du hamiltonien d'une particule libre dans le chapitre 16.

Un concept - Une expérience : Les oscillations de Bloch

La dynamique d'un paquet d'ondes dans un potentiel périodique conduit à des effets non triviaux. Nous discutons ici l'effet de l'ajout d'une force constante F sur la dynamique de cette particule. Le système est décrit par le hamiltonien :

$$\hat{H}_B = \frac{p^2}{2M} + V(\hat{x}) + F\hat{x} \quad (12.13)$$

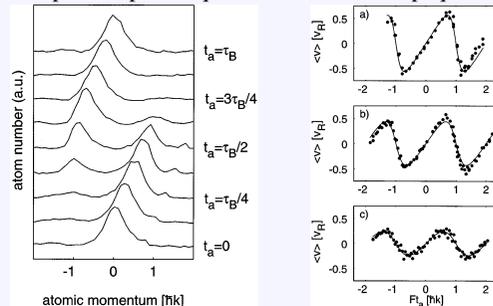
On prépare initialement un paquet d'onde de largeur en quasi-moment étroite devant l'extension de la 1ZB dans un état de Bloch de quasi-moment q_0 d'une bande donnée du hamiltonien sans force extérieure. On peut montrer que l'application de la force extérieure, si elle est suffisamment faible, laisse le système dans un état de Bloch mais avec un quasi-moment qui vérifie un "quasi-principe" fondamental de la dynamique :

$$q(t) = q_0 + Ft/\hbar. \quad (12.14)$$

Le comportement du système est alors périodique (alors que la force est constante !). En effet, le quasi-moment évoluant périodiquement dans la 1ZB, la vitesse du paquet d'onde et sa position vont aussi être périodiques. Ce phénomène est appelé **Oscillations de Bloch**. L'expression de la période des oscillations, pour un potentiel de période a , est très simple :

$$T_B = h/aF. \quad (12.15)$$

Ce phénomène a notamment été très largement étudié et utilisé dans les expériences d'atomes ultrafroids. Dans ces systèmes, les atomes sont piégés dans un potentiel sinusoïdal obtenu par l'interférence de deux faisceaux laser qui créent une onde stationnaire optique qui piège les particules via la force dite dipolaire. Le phénomène d'oscillations de Bloch permet par exemple de faire des mesures de forces comme la gravité ou à quelques micromètres de surfaces. Les résultats de la première démonstration de ce phénomène (à Paris en 1996) avec des atomes froids sont reportés ci-dessous. On observe clairement l'évolution temporelle périodique de la vitesse du paquet d'ondes atomique.



12.3 GAZ D'ÉLECTRONS DANS UNE STRUCTURE DE BANDES

Dans le chapitre 11, nous avons étudié le système de N fermions sans interaction à température nulle et sans potentiel extérieur. Du point de vue de la physique des solides, il est intéressant d'étudier le cas d'un ensemble d'électrons (donc de fermions) dans la structure de bandes associée à un solide donné. Nous allons ainsi pouvoir discuter la nature isolante ou conductrice d'un matériau dont on connaît la structure de bandes.

12.3.1 LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

La description de la dynamique des électrons dans un solide est un problème extrêmement riche et complexe. *A priori*, un électron donné interagit de façon électrostatique avec les autres électrons de l'atome dont il est issu, avec le noyau de cet atome, ainsi qu'avec les électrons des autres atomes et les autres atomes eux-mêmes. Cependant, il s'avère qu'une approche très simplifiée donne généralement une description pertinente de nombreuses propriétés. Ainsi, on est souvent amené à ne considérer la dynamique que des électrons extérieurs (de valence) d'une particule et à décrire le potentiel qu'ils subissent uniquement comme un simple potentiel périodique qui inclut globalement les effets des cœurs ioniques (atome+électrons de cœur) des constituants du réseau. On peut aussi souvent négliger les interactions entre électrons (modèle de gaz parfait), ce que nous ferons dans tout ce cours. Ce résultat surprenant repose bien entendu sur le principe de Pauli qui "domine" ces interactions électrostatiques répulsives entre électrons et que nous prendrons en compte dans la suite.

La conductivité d'un matériau est liée à la capacité d'un électron à se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur (associé à la différence de potentiel imposée au solide). Un matériau sera conducteur si cet électron est "libre" de se déplacer. Pour cela, il faut qu'il y ait un état quantique délocalisé (comme un état de Bloch) accessible à cet électron. Cette accessibilité est bien sûr reliée au principe de Pauli.

12.3.2 PRINCIPE

Nous avons vu que ces électrons sont soumis au postulat de symétrisation et on doit donc "remplir" les états autorisés par ordre d'énergie croissante pour déterminer le niveau de Fermi du système. Considérons une structure de bandes avec des bandes bien séparées. Si le niveau de Fermi est au milieu d'une bande alors il sera possible d'exciter facilement l'électron pour qu'il puisse se déplacer dans le cristal, c'est-à-dire avec une différence de potentiel faible devant les gaps en énergie. A contrario, si le niveau de Fermi se situe dans un gap d'énergie, alors l'électron ne peut pas être facilement excité et le système sera isolant. Pour un système de N_e électrons (de spin 1/2) on va donc remplir les $2N$ états orbitaux à une particule de plus basse énergie. Il

12.3.4 DÉTERMINATION DE LA NATURE ISOLANTE OU CONDUCTRICE

Nous pouvons maintenant déterminer si un système simple⁵ est isolant ou conducteur à température nulle. Le nombre d'électrons disponibles est donné par

Nombre d'électrons disponibles

$$N_e = zN_m \quad (12.26)$$

où z est le nombre d'électrons par maille et N_m le nombre de mailles dans le solide. Plus en détail, la quantité z se décompose en pratique en un produit entre le nombre d'électrons fourni par chaque atome dans le système (par exemple 1 électron pour un alcalin) et le nombre d'atomes par maille. Le nombre d'états à remplir pour chaque bande est donné par

Nombre d'états accessibles

$$N_{\text{états par bande}} = 2N_m \quad (12.27)$$

où le facteur deux provient des deux états possibles de la projection du spin de l'électron.

Si $z = 1$, on a toujours moins d'électrons que d'états dans la bande fondamentale et le matériau est conducteur à température nulle. Pour $z = 2$, la bande fondamentale est exactement "pleine" et le matériau est isolant. La généralisation est directe :

Nature isolante ou conductrice d'un solide

Un matériau est conducteur pour z impair et isolant pour z pair.

5. On entend par "simple", les systèmes où les bandes sont bien séparées.

CHAPITRE 13

COMPOSITION DE MOMENTS CINÉTIQUES

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

13.1 MOMENT CINÉTIQUE TOTAL

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

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

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = [\hat{L}_x + \hat{S}_x, \hat{L}_y + \hat{S}_y] \quad (13.1)$$

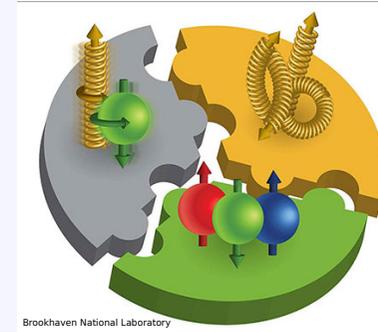
$$= [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + [\hat{L}_x, \hat{S}_y] + [\hat{S}_x, \hat{L}_y] + [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \quad (13.2)$$

$$= i\hbar(\hat{L}_z + \hat{S}_z) = i\hbar\hat{J}_z \quad (13.3)$$

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

Un concept - Une expérience : Le puzzle du spin du proton

Le proton est une particule de spin 1/2. La détermination de ce spin à partir de ces composantes élémentaires, 3 quarks, est cependant un problème d'une extrême complexité. Le spin des quarks est également de 1/2. Nous voyons dans ce cours qu'il est possible d'obtenir une particule de spin 1/2 en composant le spin de trois particules de spin 1/2. Cependant, dans les 1980, a eu lieu la "proton spin crisis", liée à la découverte que le spin du proton ne découlait pas uniquement du spin des quarks qui le constituent, comme on aurait pu le penser naïvement.



Sur la figure ci-dessus, sont schématisés les trois types de contribution qu'il faut prendre en compte pour comprendre le spin du proton. En vert, c'est l'effet simple de composition des spins de chaque quark. En gris, on symbolise le moment orbital associé au mouvement des quarks et aux gluons qui les relient dans le noyau. Enfin, en jaune, on représente la contribution du spin des gluons. La compréhension détaillée de ce problème est un sujet très actif de recherche et le même problème existe aussi pour le neutron.

13.2 BASES DÉCOUPLÉE ET BASE COUPLÉE

13.2.1 BASE DÉCOUPLÉE

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

États propres de la base découplée

$$\begin{cases} \hat{J}_i^2 |j_i, m_i\rangle &= j_i(j_i + 1)\hbar^2 |j_i, m_i\rangle \\ \hat{J}_{iz} |j_i, m_i\rangle &= m_i\hbar |j_i, m_i\rangle \end{cases} \quad (13.4)$$

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

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

13.2.2 BASE COUPLÉE

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

États propres de la base couplée

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |J, M\rangle &= J(J + 1)\hbar^2 |J, M\rangle \\ \hat{J}_z |J, M\rangle &= M\hbar |J, M\rangle. \end{cases} \quad (13.5)$$

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

13.2.3 PASSAGE DE LA BASE COUPLÉE À LA BASE DÉCOUPLÉE.

Les deux bases de l'espace de Hilbert considéré sont nécessairement reliées par une transformation unitaire. Sans expliciter cette transformation, cela signifie que chaque état de la base couplée peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'états de la base découplée :

Passage de la base découplée à la base couplée.

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, J, M \rangle |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (13.6)$$

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

$$\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | J, M \rangle = \langle J, M | j_1, j_2, m_1, m_2 \rangle. \quad (13.7)$$

13.3 CONSTRUCTION DE LA BASE COUPLÉE

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

13.3.1 VALEURS POSSIBLES DE J ET M

Nous n'allons pas faire une démonstration rigoureuse du résultat utile mais simplement l'expliquer avec des arguments simples. L'idée générale est donnée sur la figure 13.1.

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

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = (m_1 + m_2)\hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (13.8)$$

Compte tenu de la relation (13.5), toute valeur propre M de \hat{J}_z/\hbar s'écrit donc sous la forme $M = m_1 + m_2$. Ces différentes valeurs de M sont représentées par le code couleur

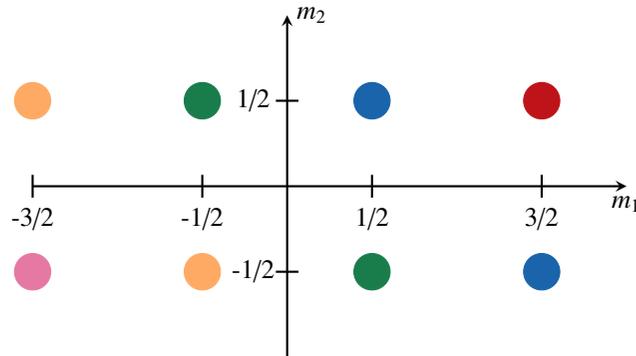


FIGURE 13.1 – Composition d'un moment cinétique $1/2$ et d'un moment cinétique $3/2$. Les axes représentent les valeurs possibles des projections de chaque moment cinétique. La couleur de chaque disque représente la valeur totale de la projection du moment cinétique : rouge $\leftrightarrow m_1 + m_2 = 2$, bleu $\leftrightarrow m_1 + m_2 = 1$, vert $\leftrightarrow m_1 + m_2 = 0$, orange $\leftrightarrow m_1 + m_2 = -1$ et rose $\leftrightarrow m_1 + m_2 = -2$.

sur la figure 13.1. La valeur maximale prise par M est donc donnée par la somme des valeurs maximales de m_1 et m_2 soit $j_1 + j_2$. On en déduit donc que la valeur maximale de J est $j_1 + j_2$. On constate aussi qu'il y a plusieurs façons d'obtenir un M donné. Le sous-espace propre associé à une valeur de M est donc dégénéré et il y a donc *a priori* plusieurs valeurs de J possibles (2 sur l'exemple proposé). Pour le cas de M maximal il n'y a toujours qu'un seul état associé. Reprenons notre exemple. Pour le cas $M_{\max} - 1$ il y a deux états associés. Donc la valeur $J = j_1 + j_2 - 1$ doit exister. On voit ensuite qu'il n'y a pas plus que deux états pour chaque valeur de M donc seules deux valeurs de J sont autorisées. Au final, on peut se convaincre que les valeurs accessibles pour J sont données par

Valeurs accessibles du moment cinétique total

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (13.9)$$

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

Une vérification simple pour tester la base couplée construite est de vérifier qu'elle

a la bonne dimension. Cela revient à démontrer que

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{J=j_1+j_2} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1), \quad (13.10)$$

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

13.3.2 NATURE BOSONIQUE OU FERMIONIQUE D'UN ENSEMBLE DE PARTICULES

Grâce aux résultats précédents, on note que la somme de moments cinétiques entiers donne un moment cinétique entier et que la somme d'un nombre impair (resp. pair) de moments cinétiques demi-entiers donne un moment cinétique demi-entier (resp. entier). On retrouve donc la règle sur la nature fermionique ou bosonique d'une particule composite énoncée dans le chapitre 9.

13.3.3 CONSTRUCTION DE LA BASE PROPRE

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

$$|11\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (13.11)$$

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

$$|10\rangle = \left(\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle \right) / \sqrt{2} \quad (13.12)$$

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

$$|1-1\rangle = \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (13.13)$$

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

$$|00\rangle = \left(\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle \right) / \sqrt{2} \quad (13.14)$$

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

Méthode de composition de moments cinétique

- Déterminer les valeurs de J autorisées avec l'équation (13.9).
- Écrire l'état $|J = J_{\max}, M = J_{\max}\rangle$ qui est identique au seul état de la base découplée avec $m_1 + m_2 = J_{\max}$.
- Appliquer \hat{J}_- autant de fois que nécessaire pour déterminer tous les états du sous-espace $J = J_{\max}$.
- Reprendre la même démarche pour le sous-espace $J = J_{\max} - 1$ en commençant par l'état $|J_{\max} - 1, J_{\max} - 1\rangle$ que l'on obtient en utilisant l'orthonormalisation avec l'état de même M du sous-espace $J = J_{\max}$.
- Répéter la démarche autant de fois que nécessaire pour arriver à J_{\min} .

13.4 EXEMPLE

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

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

où l'on a noté les kets sous la forme $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$. Les vecteurs de la base couplée vérifient $j = 1/2$ ou $j = 3/2$ et sont

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

où l'on a noté les kets sous la forme $|j_1, j_2, J, M\rangle$. On note qu'ils se regroupent en 4 kets associés à $J = 3/2$ et 2 kets associés à $J = 1/2$. Les coefficients de CG sont donnés par le tableau 13.1. Les autres coefficients correspondant aux signes opposés des projections étant identiques. On a donc, par exemple,

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

TABLE 13.1 – Tableau des CG pour la composition du moment cinétique 1 et d'un moment cinétique 1/2.

$$|1, 1/2, 3/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|1, 1/2, 1, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|1, 1/2, 0, 1/2\rangle. \quad (13.15)$$

CHAPITRE 14

POTENTIEL CENTRAL

14.1 PRÉAMBULE

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

La simplicité de ce problème repose sur le fait que le potentiel central est invariant par rotation et donc que le moment cinétique (orbital) du système est conservé. Nous allons voir que cela permet de remplacer l'équation de Schrödinger à trois dimensions par un problème effectif à une dimension, dès lors nettement plus facile à traiter. Par défaut, nous traitons le cas à trois dimensions dans ce cours.

Le problème à deux corps en interaction *via* une force qui dépend uniquement de la distance entre particules peut aussi être ramené à l'étude d'une particule fictive dans un potentiel central effectif. Ce résultat est bien connu en mécanique classique et se généralise sans difficulté à la mécanique quantique. Le détail de cette approche est fourni dans tous les ouvrages de référence de physique quantique et nous ne le traiterons pas dans ce cours. On rappelle simplement qu'un problème à deux corps se décompose en un mouvement du centre de masse et un mouvement de la particule fictive de masse effective $M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ soumise à un potentiel central $V(r) = V(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$.

14.2 HAMILTONIEN POUR UN POTENTIEL CENTRAL

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

14.2.1 RÉÉCRITURE DU HAMILTONIEN

Le hamiltonien du système est donné par

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + V(\hat{r}). \quad (14.1)$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (14.2)$$

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

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (14.3)$$

Dans la suite il faudra faire attention au fait que cette expression n'est pas définie en $r = 0$. On remarque que le terme entre parenthèses est proportionnel à celui déjà rencontré pour l'expression de l'opérateur \hat{L}^2 dans le cours sur le moment cinétique (voir Eq. (8.20)). Notre problème est donc décrit de façon équivalente par l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2Mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2Mr^2} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (14.4)$$

14.2.2 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER À 1 DIMENSION

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

Factorisation des fonctions d'onde stationnaires d'un potentiel central

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{\ell}^m(\theta, \phi). \quad (14.5)$$

À ce stade, notons que même si on ne l'a pas explicité, la fonction d'onde ψ dépend *a priori* des paramètres ℓ et m et possiblement d'autres paramètres. Nous allons clarifier ce point un peu plus loin. Les harmoniques sphériques sont par défaut normalisées et pour que la fonction d'onde globale soit normalisée on a donc la condition suivante pour la partie radiale de la fonction d'onde :

$$\int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 = 1. \quad (14.6)$$

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

$$\hat{L}^2 \psi(\mathbf{r}) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 \psi(\mathbf{r}) \quad (14.7)$$

$$\hat{L}_z \psi(\mathbf{r}) = m \hbar \psi(\mathbf{r}). \quad (14.8)$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell + 1) \hbar^2}{2Mr^2} + V(r) \right) R(r) = ER(r). \quad (14.9)$$

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

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

Équation de Schrödinger effective 1D d'un potentiel central

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell + 1) \hbar^2}{2Mr^2} + V(r) \right) u_{k,\ell}(r) = E_{k,\ell} u_{k,\ell}(r), \quad (14.10)$$

associée à la condition de normalisation

$$\int_0^\infty dr |u_{k,\ell}(r)|^2 = 1. \quad (14.11)$$

Cette forme est relativement simple puisqu'elle décrit la dynamique à une dimen-

sion d'une particule de masse M dans un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell + 1) \hbar^2}{2Mr^2}. \quad (14.12)$$

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

On admettra enfin que les observables \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z forment un ECO du problème à potentiel central. Autrement dit, les états stationnaires du système sont entièrement identifiés par la donnée des valeurs propres de ces trois observables, ce qui est équivalent à donner la valeur des trois nombres k (ou E), ℓ et m .

14.3 POTENTIEL COULOMBIEN

Le cas le plus emblématique de potentiel central est le potentiel coulombien qui décrit efficacement la structure principale du spectre de l'atome d'hydrogène :

Potentiel coulombien

$$V(r) \propto \frac{1}{r} \quad (14.13)$$

On se limite dans la suite uniquement aux états liés qui ont donc une énergie négative. On considère que la particule étudiée est non-relativiste, sinon on ne pourrait pas utiliser l'équation de Schrödinger telle quelle. On ne s'intéresse pas au degré de liberté de spin à ce stade.

14.3.1 NIVEAUX D'ÉNERGIE

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

$$E(k, \ell) = -\frac{E_0}{(k + \ell)^2} \quad (14.14)$$

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

Énergies stationnaires d'un potentiel coulombien

$$E(n) = -\frac{E_0}{n^2} \quad (14.15)$$

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

Chaque état du potentiel coulombien est donc décrit par un triplet de nombres quantiques (n, ℓ, m) et on appelle nombre quantique principal le nouveau nombre quantique n introduit ici et nombre quantique azimutal et nombre quantique magnétique les deux autres. Les niveaux d'énergie sont indépendants des valeurs prises par

ℓ et m . Chaque niveau d'énergie est donc dégénéré $g_n = \sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} (2\ell + 1) = n^2$ fois.

Il est important de noter que la dégénérescence pour des états de mêmes n et ℓ mais de valeurs différentes de m était prévue mais que la dégénérescence des différents états de même ℓ est quant à elle une surprise. Elle trouve son origine dans l'existence d'une symétrie dynamique "cachée" associée à la conservation (toute aussi vraie en mécanique classique) du vecteur de Laplace-Runge-Lenz qui est indépendante des conservations de l'énergie et du moment cinétique. La conservation de ce vecteur qui n'est vraie que pour un potentiel strictement en $1/r$ est associée à l'existence de trajectoires fermées pour ce potentiel, résultat qui n'est pas généralisable à un potentiel central quelconque¹. On peut montrer que de même que l'opérateur rotation qui est construit à partir du moment cinétique, on peut construire des transformations dans un espace de dimension 4 associant les composantes du moment cinétique et du vecteur de Laplace-Runge-Lenz et former ainsi un groupe de rotation dans \mathbb{R}^4 , noté $SO(4)$ et qui caractérise la symétrie dynamique étudiée.

Enfin, signalons qu'il est d'usage en physique atomique d'associer une lettre à chaque valeur possible de ℓ . Ainsi, $\ell = 0$ correspond à la lettre "s", $\ell = 1$ à la lettre "p", $\ell = 2$ à la lettre "d", $\ell = 3$ à la lettre "f" et ainsi de suite dans l'ordre alphabétique². On montre sur la figure 14.1, les harmoniques sphériques avec une représentation différente de celle du cours sur le moment cinétique et qui est usuelle en chimie. On utilise la représentation dite polaire qui met en évidence les angles pour lesquels la densité de probabilité de présence de la particule s'annule.

De façon générale on note $|n\ell m\rangle$, les états propres d'un hamiltonien à potentiel

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

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

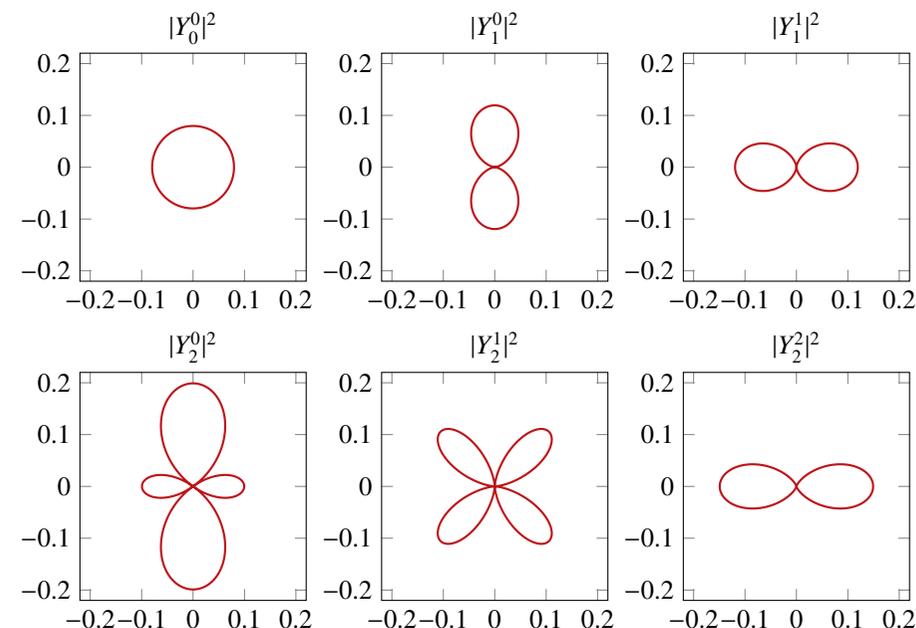


FIGURE 14.1 – Représentation de quelques harmoniques sphériques. Sur ces graphiques, la courbe rouge représente la valeur du module carré de l'harmonique sphérique en fonction de l'angle θ tel que l'axe vertical corresponde au cas $\theta = 0$. Ces fonctions sont symétriques de révolution autour de l'axe vertical puisque la dépendance en ϕ des harmoniques sphériques est en $e^{im\phi}$. Cette représentation est utilisée en chimie pour expliciter les "orbitales atomiques". Attention à bien comprendre la différence avec la représentation utilisée dans le cours sur le moment cinétique.

central. Les états de différents n et ℓ sont *a priori* non dégénérés, mais par contre les états avec des m différents ont la même énergie puisque le hamiltonien ne dépend pas de \hat{L}_z . Nous verrons comment un champ magnétique peut lever cette dégénérescence dans le cours sur les perturbations stationnaires.

14.3.2 ATOME D'HYDROGÈNE

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

L'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, qui correspond donc aussi en module à son énergie d'ionisation est $E_0 = -13.6 \text{ eV}$. En posant, $e^2 = q_e^2/(4\pi\epsilon_0)$, où $q_e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ est la charge de l'électron, on a $E_0 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$ avec $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p) \approx m_e$, la masse réduite du problème à deux particules. On peut construire une échelle de longueur caractéristique a_0 à partir de cette énergie, telle que $E_0 = \hbar^2 / (2\mu a_0^2)$ soit $a_0 = \hbar^2 / (\mu e^2)$. Cette longueur est appelée rayon de Bohr, elle correspond au rayon de l'orbite fondamentale du modèle de Bohr et vaut $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$. Le spectre des niveaux de basses énergies de l'atome d'hydrogène est représenté sur la figure 14.2.

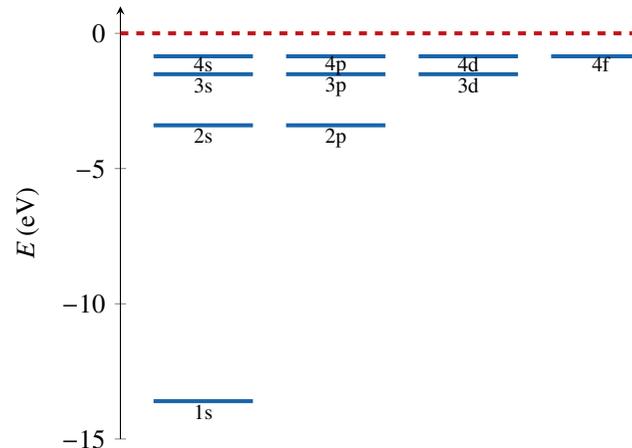


FIGURE 14.2 – Niveaux de plus basses énergies du modèle simplifié de l'atome d'hydrogène.

Un concept - Une expérience : Influence du rayon du proton

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

Le proton n'est effectivement pas une particule ponctuelle et cela conduit donc à une modification du potentiel coulombien idéal (notamment à courte distance). Cette brisure de la symétrie dynamique associée au potentiel coulombien entraîne une levée de dégénérescence^a entre les états nS et nP . Comme la densité de probabilité de présence autour de l'origine est plus importante pour une orbitale S que pour une orbitale P , cela conduit à un déplacement d'énergie différent pour les deux orbitales. En première approximation, les états S sont déplacés alors que les états P ne le sont pas. L'estimation de la "taille" du proton (ou plus précisément du rayon de charge du proton) peut être faite par spectroscopie de ce type de transition. Cependant, cet effet est faible pour l'atome d'hydrogène notamment devant le déplacement de Lamb ce qui le rend délicat à mesurer. Il correspond à un décalage d'environ 100 kHz du niveau 2s.



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

^a. Nous verrons plus tard dans le cours qu'il faut d'abord prendre en compte les effets de structure fine et de déplacement de Lamb qui sont plus importants.

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

La résolution de l'équation radiale permet aussi de déterminer les fonctions d'onde radiales $R_{n,\ell}(r)$. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, ces fonctions radiales s'expriment uniquement en fonction du rayon de Bohr a_0 . Nous donnons quelques exemples ci-dessous et leur représentation sur la figure 14.3 :

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}, \quad (14.16)$$

$$R_{20}(r) = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}, \quad (14.17)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}. \quad (14.18)$$

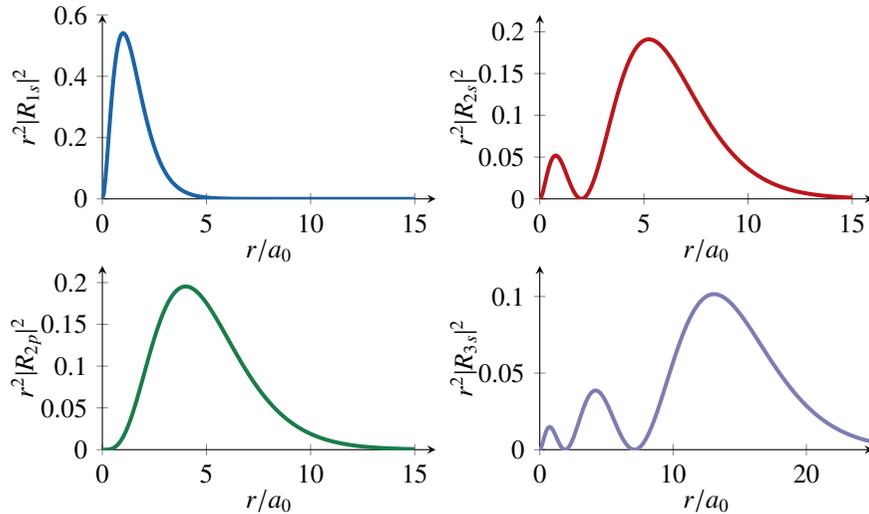


FIGURE 14.3 – Densité de probabilité de présence radiale d'une particule dans un potentiel coulombien. La courbe est tracée en unités de a_0 .

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

(de Laguerre) d'ordre $n - \ell - 1$. Le nombre de nœuds de la fonction d'onde radiale est donné par l'ordre de ce polynôme.

14.4 AUTRES EXEMPLES DE POTENTIEL CENTRAUX

14.4.1 OSCILLATEUR HARMONIQUE À 3D

On considère un oscillateur harmonique à 3D isotrope :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + M\omega^2 \hat{r}^2 / 2 \quad (14.19)$$

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

$$E(k, \ell) = (2k + \ell + 3/2)\hbar\omega. \quad (14.20)$$

Le spectre associé est présentée sur la figure 14.4. Si l'on pose $n = 2k + \ell$ on retrouve bien entendu $E(n) = (n + 3/2)\hbar\omega$, mais en faisant apparaître explicitement le moment cinétique associé à chaque état. Pour l'état $n = 0$, on a $k = 0$ et $\ell = 0$ et une dégénérescence $g_0 = 1$. Pour l'état $n = 1$, on a $k = 0$ et $\ell = 1$ et une dégénérescence $g_1 = 3$ correspondant aux trois valeurs $m = 0 \pm 1$ associées à $\ell = 1$. Pour l'état $n = 2$, on a $k = 0$ et $\ell = 2$ avec une dégénérescence de 5 ou $k = 1$ et $\ell = 0$ et une dégénérescence de 1, ce qui donne au final $g_2 = 6$.

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

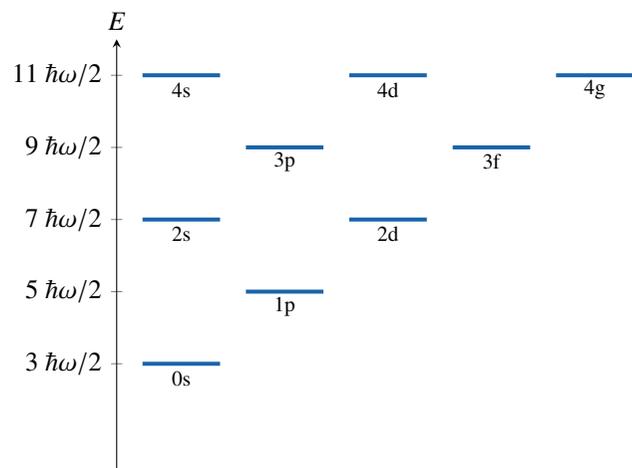


FIGURE 14.4 – Niveaux de plus basses énergies de l'oscillateur harmonique 3D isotrope. La notation associée à chaque état correspond à $n\ell$ où ℓ est donnée avec la notation spectroscopique.

14.4.2 ATOMES HYDROGÉNOÏDES

On appelle atomes hydrogénéoïdes les atomes possédant un unique électron de valence tels que les alcalins (colonne de gauche de la classification périodique). Dans ce cas, les principales propriétés du spectre d'énergie sont déterminées par les niveaux d'énergie de l'électron de valence qui subit un potentiel effectif proche d'un potentiel coulombien. La modification au potentiel coulombien provient du rôle des électrons de cœur qui écrantent le potentiel du noyau. Dans ce cas, le spectre est approximativement invariant par rotation et donc similaire à celui de l'atome d'hydrogène. Cependant la forme exacte du potentiel en $1/r$ est perdue et la dégénérescence des niveaux de même ℓ est levée. La figure 14.5 montre quelques niveaux d'énergie de l'atome de Li qui possède ces propriétés.

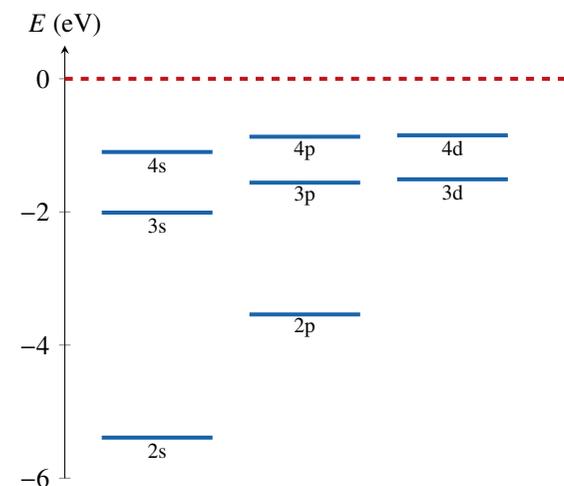


FIGURE 14.5 – Niveaux de plus basses énergies du Li.

CHAPITRE 15

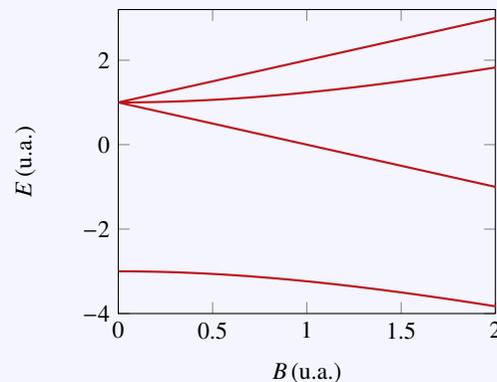
PERTURBATIONS STATIONNAIRES

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

15.1 UN EXEMPLE

Un concept - Une expérience : Effet Zeeman pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

On considère le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène. À champ nul, deux niveaux sont visibles. Ce sont des niveaux de structure hyperfine (voir prochain cours) repérés par le moment cinétique total $F = 0$ (état singulet) pour le niveau de plus basse énergie et $F = 1$ (états triplets) pour l'autre. L'application d'un champ magnétique extérieur induit un effet Zeeman (issu d'un terme supplémentaire en $-\hat{\mu} \cdot \mathbf{B}$ dans le hamiltonien) qui déplace les niveaux d'énergie comme représenté sur la figure ci-dessous.



On voit sur ce spectre que les différents états ont un comportement différent avec le champ magnétique appliqué et que la dégénérescence des états triplets à champ nul est levée, c'est-à-dire que pour un champ non nul, ils ne sont plus dégénérés en énergie. D'autre part, on voit qu'à cette échelle certains états ont une énergie qui varie linéairement avec le champ, alors que pour d'autres états la variation semble quadratique avec le champ.

La méthode que nous allons voir dans ce cours va nous permettre notamment de prédire cette levée de dégénérescence ainsi que la pente et la courbure de ces courbes. Nous appliquerons cette méthode très largement dans le chapitre suivant au cas de l'atome d'hydrogène et on se concentre dans ce cours sur le principe et les aspects techniques de cette méthode. On insiste sur le fait que cette méthode ne s'applique qu'à des hamiltoniens ne dépendant pas du temps.

15.2 POSITION DU PROBLÈME

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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}. \quad (15.1)$$

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

$$\hat{H}_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (15.2)$$

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

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (15.3)$$

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

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \lambda + E_n^{(2)} \lambda^2, \quad (15.4)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle. \quad (15.5)$$

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

15.3 PERTURBATIONS D'UN NIVEAU NON-DÉGÉNÉRÉ

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

15.3.1 CORRECTION AU PREMIER ORDRE

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

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})[|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle] = (E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda)[|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle], \quad (15.6)$$

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

$$\hat{H}_0|\phi_n^{(1)}\rangle + \hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (15.7)$$

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

$$\langle\phi_n^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}, \quad (15.8)$$

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

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda\langle\phi_n^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle. \quad (15.9)$$

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

Il faut ensuite déterminer la correction à l'état propre, ce que l'on fait en projetant l'équation (15.7) sur un vecteur $\langle\phi_p^{(0)}|$ avec $p \neq n$:

$$E_p^{(0)}\langle\phi_p^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_p^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\phi_p^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle, \quad (15.10)$$

ou encore

$$\langle\phi_p^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\phi_p^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}, \quad (15.11)$$

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

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle\phi_p^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\phi_p^{(0)}\rangle. \quad (15.12)$$

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

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

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

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle\phi_{p,i}^{(0)}|\hat{W}|\phi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\phi_{p,i}^{(0)}\rangle. \quad (15.13)$$

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

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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (15.14)$$

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

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

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

Énergies et vecteurs propres perturbés d'un état non-dégénéré (ordre 1)

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle \phi_n^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle = \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H} | \phi_n^{(0)} \rangle \quad (15.15)$$

$$|\psi_n\rangle \approx |\phi_n^{(0)}\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_{p,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\phi_{p,i}^{(0)}\rangle. \quad (15.16)$$

15.3.2 CORRECTION AU SECOND ORDRE

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

Énergies propres perturbés d'un état non-dégénéré (ordre 2)

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle \phi_n^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_{p,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}. \quad (15.17)$$

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

15.4 EXEMPLES

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

15.4.1 SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (15.18)$$

où les matrices associées à \hat{H}_0 et \hat{W} dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ sont

$$\hat{H}_0 : \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & -E_0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{W} : \begin{pmatrix} 0 & W \\ W & 0 \end{pmatrix} \quad (15.19)$$

avec $W \in \mathbb{R}$. Le calcul (exact) des états propres et énergies propres donne :

$$E_{\pm}(W) = \pm \sqrt{E_0^2 + W^2} \quad \text{et} \quad |\psi_{\pm}\rangle = \cos(\theta/2)|\pm\rangle \pm \sin(\theta/2)|\mp\rangle \quad (15.20)$$

où $\tan(\theta) = E_0/W$. Dans ce cas simple, on a une solution exacte, mais à des fins pédagogiques, développons ces résultats dans la limite $W \ll E_0$. On a pour les énergies propres :

$$E_{\pm}(W) \approx \pm E_0 \left(1 + \frac{W^2}{2E_0^2}\right) \quad (15.21)$$

et pour les états propres, on a $\tan(\theta) \ll 1$ et donc $\theta \ll 1$ ce qui entraîne $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$. On a donc

$$|\psi_{\pm}\rangle \approx |\pm\rangle \pm \frac{W}{2E_0} |\mp\rangle. \quad (15.22)$$

Montrons comment on peut retrouver ces résultats simplement avec les formules de la théorie des perturbations. À partir de la formule (15.17), on trouve directement pour l'état $|+\rangle$:

$$\begin{aligned} - E_n^{(0)} &= E_0 \\ - \langle \phi_n^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle &= \langle + | \hat{W} | + \rangle = 0 \\ - \sum_i \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \phi_{p,i}^{(0)} | \hat{W} | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} &= \frac{|\langle - | \hat{W} | + \rangle|^2}{E_0 - (-E_0)} = \frac{W^2}{2E_0}, \end{aligned}$$

ce qui donne bien entendu le résultat déjà obtenu par le développement de l'expression exacte. On trouverait de même les expressions pour l'état $|-\rangle$. Pour les états propres, on obtient directement et comme attendu (15.22). Les différents résultats sont représentés sur la figure 15.1. On remarquera un résultat général des perturbations au second ordre pour un système à deux niveaux : les énergies des deux niveaux s'écartent lorsque l'on augmente l'amplitude de la perturbation.

On notera que l'on a pas pris soin de normer les états obtenus à l'équation (15.22) dont l'expression est d'ailleurs identique à celle donnée par la théorie de perturbations. Cela ne pose pas de difficulté car il est en fait normé à l'ordre 1 inclus comme le résultat obtenu. Autrement dit, il n'y a pas lieu de multiplier l'état par le terme $1/\sqrt{1 + W^2/4E_0^2}$ car celui-ci vaut 1 à l'ordre 1 en W/E_0

15.4.2 OSCILLATEUR HARMONIQUE

On considère un oscillateur harmonique à une dimension décrit par un hamiltonien,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2 \hat{x}^2 \quad (15.23)$$

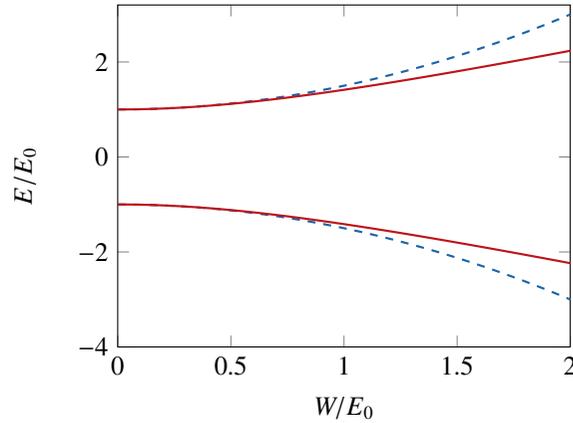


FIGURE 15.1 – Perturbation d'un système à deux niveaux par un opérateur en $\hat{\sigma}_x$. Les deux courbes rouges représentent le résultat exact donné à l'équation (15.20). Les deux courbes en pointillés bleus représentent le résultat du calcul au second ordre donné à l'équation (15.22).

auquel on adjoint une perturbation $\hat{W} = \frac{\alpha}{2} M\omega^2 \hat{x}^2$. Bien entendu, nous connaissons la valeur exacte des nouvelles énergies propres dans ce cas :

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \sqrt{1 + \alpha}. \quad (15.24)$$

En développant à l'ordre deux cette formule on obtient

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \left(1 + \alpha/2 - \alpha^2/8 + \mathcal{O}(\alpha^2)\right), \quad (15.25)$$

résultat que nous allons retrouver simplement avec la théorie des perturbations.

La correction au premier ordre est donnée par

$$\langle n|\hat{W}|n\rangle = \frac{1}{2}\alpha m\omega^2 \langle n|\hat{x}^2|n\rangle. \quad (15.26)$$

En explicitant $\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2M\omega}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2$ en fonction des opérateurs création et annihilation on obtient directement le terme souhaité. La correction à l'ordre 2 s'écrit

$$\sum_{p \neq n} \frac{|\langle n|\hat{W}|p\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} = \left(\frac{M\omega^2\alpha}{2}\right)^2 \left(\frac{\hbar}{2M\omega}\right)^2 \left(\frac{n(n-1)}{2\hbar\omega} + \frac{(n+1)(n+2)}{-2\hbar\omega}\right) \quad (15.27)$$

où les deux termes de l'expression dans la dernière parenthèse correspondent aux termes $p = n \pm 2$ non-nuls de la somme. En développant cette expression, on retrouve de nouveau la correction attendue.

Pour conclure cette section, notons que les deux exemples choisis ont une solution exacte à des fins purement illustratives. Il est évident qu'en général on utilise l'approche perturbative lorsqu'il n'y a pas de solutions exactes facilement accessibles.

15.5 PERTURBATIONS D'UN NIVEAU DÉGÉNÉRÉ

15.5.1 PRINCIPE

Il est clair que la démarche précédente ne s'applique pas si le niveau étudié est dégénéré. Cela ferait apparaître notamment une divergence des termes en $1/(E_n - E_p)$. Lorsqu'un niveau est dégénéré, une perturbation peut avoir pour effet de lever partiellement ou totalement la dégénérescence de ce niveau. En pratique, la méthode à suivre est la suivante :

Perturbation d'un niveau dégénéré

On considère la restriction de la perturbation au sous-espace propre considéré et on la diagonalise. Les valeurs propres donnent la correction en énergie au premier ordre et les vecteurs propres (à l'ordre zéro) sont les états propres. Notons que ces états propres ne se recollent pas forcément aux états propres choisis pour \hat{H}_0 dans la limite $\lambda \rightarrow 0$.

Avant de justifier cette méthode, rappelons que la restriction \hat{W}_n d'un opérateur \hat{W} à un sous-espace n est donnée par

$$\hat{W}_n = \hat{P}_n \hat{W} \hat{P}_n \quad (15.28)$$

où \hat{P}_n est le projecteur sur le sous-espace n . Pour un sous-espace dégénéré dont une base de vecteurs propres peut être décrit par un ensemble de vecteurs $|\phi_{n,j}\rangle$, avec n l'indice associé à l'énergie propre dégénérée et j un indice associé à la dégénérescence, on rappelle que l'on a

$$\hat{P}_n = \sum_j |\phi_{n,j}\rangle \langle \phi_{n,j}| \quad (15.29)$$

Enfin, on notera que cette méthode s'applique aussi à un état non-dégénéré et est équivalente au résultat précédent, la restriction de \hat{W} étant dans ce cas simplement un nombre et sa diagonalisation étant donc évidente.

15.5.2 EXEMPLE

Considérons un système à deux niveaux comme à la section précédente mais avec les deux énergies propres égales à E_0 . On a donc, avec les mêmes notations, la matrice représentant \hat{H} qui vérifie

$$\hat{H} : \begin{pmatrix} E_0 & W \\ W & E_0 \end{pmatrix}, \quad (15.30)$$

lorsqu'elle est écrite dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$. La restriction de la perturbation \hat{W} au sous-espace propre associé à la valeur propre E_0 coïncide simplement avec \hat{W} dans cet exemple trivial. La diagonalisation de la matrice de \hat{W} donne les deux valeurs propres $\pm W$. Donc, à l'ordre 1, les énergies propres sont $E_0 \pm W$. Ces énergies propres sont associées aux deux vecteurs propres $(|+\rangle \pm |-\rangle) / \sqrt{2}$. On représente le résultat de ce calcul perturbatif sur la figure 15.2.

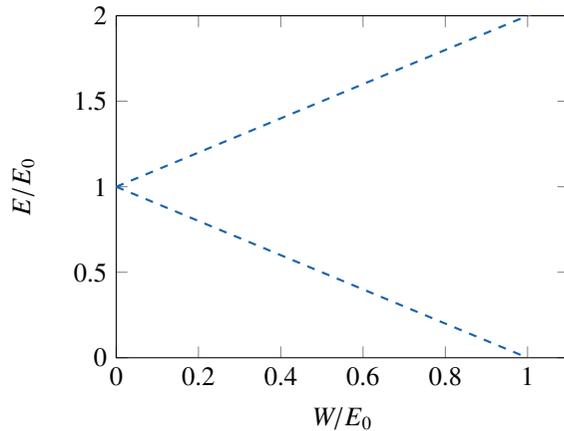


FIGURE 15.2 – Perturbation d'un système à deux niveaux dégénérés par un opérateur en $\hat{\sigma}_x$. Les deux courbes en pointillés bleus représentent le résultat du calcul au premier ordre donné dans le texte. On constate la levée de dégénérescence entre les deux états. Pour cet exemple un peu (trop) simple, le résultat perturbatif égale le résultat exact, ce qui justifie que l'on ne l'ait pas explicité auparavant.

15.5.3 DÉMONSTRATION

On considère un sous-espace associé sans perturbation à l'énergie $E_n^{(0)}$ qui est donc dégénérée. On appelle, comme précédemment, $E_{n,i}^{(1)}$ la correction de l'énergie à

l'ordre 1 mais avec un indice i supplémentaire car les différents états du sous-espace considéré peuvent acquérir une énergie différente sous l'action de la perturbation. La base de travail du sous-espace est donnée par les $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$, le n référant au sous-espace considéré, le (0) au fait que c'est un état à l'ordre 0 et le i aux différents états propres. Cette base est *a priori* différente de celle associée aux énergies $E_{n,i}^{(1)}$ et on note $|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle$ les états correspondants. Ils s'écrivent bien sûr comme une combinaison linéaire des $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$. On souhaite obtenir un résultat à l'ordre 1 en énergie et on se restreint donc à l'ordre zéro pour les vecteurs propres en se basant sur les résultats obtenus pour le cas non-dégénéré.

Reprenons la démarche de la section 15.3.1 en partant de l'équation de Schrödinger projetée³ sur $\langle\phi_{n,i}^{(0)}|$:

$$\langle\phi_{n,i}^{(0)}|\hat{W}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_{n,i}^{(1)}\langle\phi_{n,i}^{(0)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle \quad (15.31)$$

On insère ensuite la relation de fermeture de la base des $|\phi_{p,j}^{(0)}\rangle$, où l'indice peut être égal ou non à n et l'indice j décrit les éventuelles dégénérescences :

$$\sum_{p,j} \langle\phi_{n,i}^{(0)}|\hat{W}|\phi_{p,j}^{(0)}\rangle \langle\phi_{p,j}^{(0)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_{n,i}^{(1)}\langle\phi_{n,i}^{(0)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle. \quad (15.32)$$

Le produit scalaire du membre de gauche est non nul uniquement pour $p = n$. En effet, les différents sous-espace propre sont orthogonaux entre eux. On a donc⁴

$$\sum_j \langle\phi_{n,i}^{(0)}|\hat{W}|\phi_{n,j}^{(0)}\rangle \langle\phi_{n,j}^{(0)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_{n,i}^{(1)}\langle\phi_{n,i}^{(0)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle. \quad (15.33)$$

$$\langle\phi_{n,i}^{(0)}|\left(\sum_j \hat{W}|\phi_{n,j}^{(0)}\rangle \langle\phi_{n,j}^{(0)}|\chi_{n,i}^{(0)}\right)\rangle = \langle\phi_{n,i}^{(0)}|(E_{n,i}^{(1)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle)\rangle. \quad (15.34)$$

$$\langle\phi_{n,i}^{(0)}|\left(\sum_j \sum_{j'} |\phi_{n,j'}^{(0)}\rangle \langle\phi_{n,j'}^{(0)}|\hat{W}|\phi_{n,j}^{(0)}\rangle \langle\phi_{n,j}^{(0)}|\chi_{n,i}^{(0)}\right)\rangle = \langle\phi_{n,i}^{(0)}|(E_{n,i}^{(1)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle)\rangle. \quad (15.35)$$

$$\langle\phi_{n,i}^{(0)}|\hat{W}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle = \langle\phi_{n,i}^{(0)}|(E_{n,i}^{(1)}|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle)\rangle \quad (15.36)$$

Ceci constitue le résultat recherché ! En effet, la dernière écriture fait apparaître que le résultat obtenu est un ensemble d'équations aux valeurs propres pour la restriction

3. C'est parce qu'on projette uniquement sur $\langle\phi_{n,i}^{(0)}|$ que l'on peut omettre le terme à l'ordre 1 pour les vecteurs propres. Pour une projection sur les $\langle\phi_p^{(0)}|$ il faudrait expliciter la correction à l'ordre 1 des vecteurs propres. On n'utilise plus le paramètre λ pour faire les calculs car il était seulement utilisé à des fins pédagogiques.

4. On garde dans la suite les notations complètes mais on pourrait à ce stade enlever les exposants (0) à tous les vecteurs d'état ainsi que l'indice n qui sont en fait communs.

de \hat{W} projetées sur les différents $\langle \phi_{n,i}^{(0)} |$. Les valeurs propres sont les $E_{n,i}^{(1)}$ et les vecteurs propres associés sont les $|\chi_{n,i}^{(0)}\rangle$. Cette expression est donc équivalente à l'équation :

$$\hat{W}_n |\chi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_{n,i}^{(1)} |\chi_{n,i}^{(0)}\rangle. \quad (15.37)$$

Pour aider à visualiser les objets manipulés, explicitons cette formule sur un exemple. Soit \hat{M} un opérateur dans un espace de Hilbert à deux dimensions doté d'une base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ (correspondant aux $\phi_{n,i}^{(0)}$) et λ (correspondant à une $E_{n,i}^{(1)}$) une de ces valeurs propres associée au vecteur propre $|u\rangle$ (correspondant à un $\chi_{n,i}^{(0)}$). L'équation aux valeurs propres s'écrit

$$\hat{M}|u\rangle = \lambda|u\rangle, \quad (15.38)$$

soit projetée sur $\langle + |$:

$$\langle + | \hat{M} | + \rangle \langle + | u \rangle + \langle + | \hat{M} | - \rangle \langle - | u \rangle = \lambda \langle + | u \rangle. \quad (15.39)$$

On reconnaît la forme (15.33) avec une limitation à la restriction de \hat{W} au sous-espace n , puisqu'il n'y a plus de somme sur p .

15.5.4 DISCUSSION

Notons tout d'abord que le fait d'avoir ramené le problème à la diagonalisation de la restriction de \hat{W} constitue un gain important par rapport à la diagonalisation de la perturbation dans tout l'espace. D'autre part, la notion d'états dégénérés n'est pas si simple en pratique. En effet, à partir d'un spectre non-dégénéré, l'ajout d'une perturbation peut créer pour certaines valeurs bien particulières des dégénérescences (ou croisements de niveaux). En pratique, il faut donc être vigilant pour s'assurer de la pertinence des résultats obtenus.

Exercices d'applications

1. Montrer que la correction en énergie du niveau fondamental d'un oscillateur harmonique à une dimension par un terme en $\lambda \hat{x}^4$ vaut $\frac{3}{4} \lambda \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2$. On pourra calculer l'élément de matrice pertinent soit avec de manière algébrique (avec les opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger) soit en explicitant l'intégrale en représentation \mathbf{R} faisant intervenir la fonction d'onde gaussienne associée à l'état fondamental.
2. On considère un oscillateur harmonique isotrope à deux dimensions. Calculer le déplacement en énergie au premier ordre du premier état excité (qui est dégénéré) pour une perturbation de la forme $\lambda \hat{x} \hat{y}$. Il y a-t-il levée de dégénérescence ? De même que précédemment on pourra faire le calcul de manière algébrique ou en représentation \mathbf{R} .

15.6 BIBLIOGRAPHIE

- Cohen, Diu, Laloë. Mécanique Quantique Tome 2. Chapitre XI
- Basdevant, Dalibard. Mécanique quantique Chapitre 9.
- Aslangul, Mécanique quantique Tome 2. Chapitre 23.

CHAPITRE 16

POTENTIEL PÉRIODIQUE 4 : APPROCHE PERTURBATIVE

Dans ce chapitre, nous appliquons la méthode de la théorie des perturbations à l'étude d'une structure de bandes. On va donc considérer le cas d'une particule dans un potentiel périodique mais en se limitant au cas d'un potentiel faible. Nous allons bien sûr retrouver des résultats déjà obtenus dans le chapitre 6 mais cette approche est utile pour obtenir des résultats analytiques et ainsi une meilleure compréhension de ce système. On commence, par souci de simplicité, par le cas d'un potentiel sinusoïdal et on discutera qualitativement l'extension à un potentiel quelconque. On considère le problème à une dimension d'espace. Dans le cadre de la physique du solide, ce modèle est couramment nommé **modèle des électrons presque libres**.

16.1 RAPPELS : PARTICULE LIBRE

On souhaite traiter le potentiel périodique comme une perturbation du hamiltonien d'une particule libre, dont on connaît les états propres. On rappelle donc que les états propres sont des états d'impulsion p bien définies et sont notés $|\phi_p\rangle$. Les fonctions d'ondes associées (non normées pour alléger les notations) sont données par

$$\phi_p(x) = \langle x | \phi_p \rangle = e^{ipx/\hbar}. \quad (16.1)$$

Dans le cadre de l'application du théorème de Bloch, nous avons choisi de décrire ces états par une quasi-impulsion k et un indice de bande n en limitant l'espace accessible à la première zone de Brillouin $k \in]-\pi/a, \pi/a]$, où a est la période spatiale du potentiel qui va engendrer la perturbation. Les valeurs de k sont définies par l'indice de bande n pour lequel $p/\hbar = k + \pm 2nk_0$ et k est dans la première zone de Brillouin et où l'on a défini, comme précédemment, $k_0 = \pi/a$. Les énergies propres (donc non perturbées) sont données par $\varepsilon_n(k) = \hbar^2(k \pm 2nk_0)^2/(2M)$.

16.2 CAS D'UN RÉSEAU SINUSOÏDAL

Le potentiel sinusoïdal est défini par

$$V(x) = V_0 \sin^2(k_0 x) = \frac{V_0}{2} - \frac{V_0}{4} (e^{2ik_0 x} + e^{-2ik_0 x}). \quad (16.2)$$

Procédons maintenant à l'étude perturbative du potentiel sinusoïdal où $V(\hat{x})$ est traité comme une perturbation du hamiltonien $\hat{p}^2/(2M)$ d'une particule libre. Notons bien que dans ce problème, la quasi-impulsion k est un paramètre et que l'on veut discuter cette approche perturbative quelle que soit la valeur de k . On détaille dans la suite uniquement l'étude de la bande fondamentale $n = 0$ et de la première bande excitée $n = 1$ lorsque son énergie est proche de celle de la bande fondamentale.

Pour une très large gamme de valeurs de k les énergies non perturbées ne sont pas dégénérées et on va donc se placer dans le cas "non-dégénéré". C'est autour des valeurs $k = 0$ et $k = k_0$ que nous devons appliquer la théorie des perturbations¹ dans le cas "dégénéré". Notons que l'on utilise aussi couramment le vocabulaire **cas résonant** et **cas non-résonant** de façon équivalente aux termes "dégénéré" et "non-dégénéré".

16.2.1 CALCULS DES ÉLÉMENTS DE MATRICE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre sur les perturbations stationnaires, il est utile de connaître les éléments de matrice de la forme $\langle \phi_{p_j} | \hat{V} | \phi_{p_i} \rangle$ (termes diagonaux) et ceux de la forme $\langle \phi_{p_j} | \hat{V} | \phi_{p_i} \rangle$ avec $i \neq j$ (termes non-diagonaux) pour déterminer les corrections aux énergies propres et aux états propres.

Dans le cas du potentiel sinusoïdal étudié ici et donné à l'équation (16.2), on remarque que le premier terme est proportionnel à l'identité et contribue donc uniquement aux éléments diagonaux. Les autres termes, en $e^{\pm 2ik_0 x}$, couplent uniquement des états d'impulsion p_i et p_j différant d'une impulsion $\pm 2\hbar k_0$. En effet, on a reconnu l'expression de l'opérateur translation en impulsion par une impulsion $\pm 2\hbar k_0$ en représentation x . Au final, on a donc pour les termes diagonaux

$$\langle \phi_{p_j} | \hat{V} | \phi_{p_j} \rangle = \frac{V_0}{2} \quad (16.3)$$

et pour les termes non-diagonaux ($i \neq j$)

$$\langle \phi_{p_j} | \hat{V} | \phi_{p_i} \rangle = -\frac{V_0}{4} [\delta(p_i - p_j + 2\hbar k_0) + \delta(p_i - p_j - 2\hbar k_0)]. \quad (16.4)$$

16.2.2 CAS NON-DÉGÉNÉRÉ

Pour le cas non-dégénéré, au premier ordre, les corrections sont données par les éléments diagonaux. La présence du potentiel périodique décale donc toutes les énergies non-perturbées de la quantité $V_0/2$. Ce décalage global est en fait sans intérêt et peut être absorbé dans une redéfinition de l'origine des énergies. C'est pourquoi on

1. On pourrait en fait résoudre le problème directement dans le cas général mais on choisit de décomposer la démarche dans ce cours pour des raisons pédagogiques.

pousse l'étude au second ordre des perturbations pour obtenir la première correction non-triviale. La correction au second ordre pour la bande fondamentale s'écrit

$$\Delta E_{n=0}^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \phi_{m,k} | \hat{V} | \phi_{0,k} \rangle|^2}{E_0 - E_m} \quad (16.5)$$

où l'on a noté $|\phi_{m,k}\rangle$ l'état propre non perturbé associé à l'état de quasi-impulsion $\hbar(k + 2mk_0)$. En utilisant l'équation (16.4), on constate que seuls les termes $m = \pm 1$ contribuent à la somme et on obtient

$$\Delta E_{n=0}^{(2)} = \frac{|V_0|^2/16}{\frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{\hbar^2(k-2k_0)^2}{2M}} + \frac{|V_0|^2/16}{\frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{\hbar^2(k+2k_0)^2}{2M}} \quad (16.6)$$

$$= \frac{2M|V_0|^2}{64\hbar^2 k_0} \left(\frac{1}{k - k_0} + \frac{1}{-k - k_0} \right) \quad (16.7)$$

$$= \frac{|V_0|^2}{32E_0} \frac{1}{(k/k_0)^2 - 1} \quad (16.8)$$

où l'on rappelle que $E_0 = \hbar^2 k_0^2 / (2M)$. On constate que cette correction au second ordre diverge dans la limite $k \rightarrow k_0$, ce qui n'est pas un problème puisque c'est la limite du cas dégénéré que l'on a exclu dans ce paragraphe.

On peut ensuite écrire l'état propre perturbé au premier ordre :

$$|\tilde{\phi}_{0,k}\rangle = |\phi_{0,k}\rangle + \frac{V_0}{16E_0} \frac{1}{k/k_0 - 1} |\phi_{-1,k}\rangle + \frac{V_0}{16E_0} \frac{1}{-k/k_0 - 1} |\phi_{1,k}\rangle. \quad (16.9)$$

16.2.3 CAS DÉGÉNÉRÉ (OU PRESQUE)

On se place au voisinage de la dégénérescence entre la bande fondamentale et la première bande excitée², donc au voisinage de $k = k_0$. Dans cette zone, on applique la théorie des perturbations pour le cas dégénéré (entre ces deux niveaux d'énergie) et on doit donc diagonaliser la restriction de la matrice de l'opérateur de perturbation \hat{V} au sous-espace dégénéré. Dans la base $\{|\phi_{0,k}\rangle, |\phi_{1,k}\rangle\}$, on obtient directement

$$\hat{V} : \frac{V_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ -1/2 & 1 \end{pmatrix}, \quad (16.10)$$

2. On sort ici du cadre strict du cours sur les perturbations stationnaires où l'on considère des niveaux exactement dégénérés. Pour notre problème cela reviendrait à choisir une valeur précise de k . Ici nous sommes intéressés par ce qui se passe au voisinage de ce point et on applique donc la méthode au sens large. C'est tout à fait licite puisque la théorie des perturbations pour des niveaux dégénérés s'applique aussi au cas particulier d'un niveau non-dégénéré.

dont les valeurs propres sont $V_0/2 \pm V_0/4$. Au final, les énergies propres du problème sont donc données par

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \varepsilon_{\pm}(k) \approx_{k \approx k_0} \frac{\hbar^2 k_0^2}{2M} + \frac{V_0}{2} \pm \frac{V_0}{4}, \quad (16.11)$$

ce que l'on peut réécrire comme

$$\varepsilon_{-}(k) = E_0 + \frac{V_0}{4} \quad \varepsilon_{+}(k) = E_0 + \frac{3V_0}{4}. \quad (16.12)$$

On constate donc que la dégénérescence autour de $k = k_0$ est levée et qu'un gap d'amplitude $V_0/2$ s'est ouvert. Les nouveaux états propres sont

$$|\phi_{+,k}\rangle = (|\phi_{0,k}\rangle + |\phi_{+1,k}\rangle) / \sqrt{2} \quad |\phi_{-,k}\rangle = (|\phi_{0,k}\rangle - |\phi_{+1,k}\rangle) / \sqrt{2} \quad (16.13)$$

respectivement associés aux énergies ε_{+} et ε_{-} . Le même raisonnement peut être mené autour du bord gauche de la zone de Brillouin ($k \approx -k_0$) et on obtient le même gap d'énergie.

De ces expressions, on peut en déduire la densité de probabilité de présence de la particule dans l'espace pour chaque état propre :

$$\mathcal{P}_{+}(x) = |\langle x | \phi_{+,k} \rangle|^2 \propto \cos^2(k_0 x) \quad \mathcal{P}_{-}(x) = |\langle x | \phi_{-,k} \rangle|^2 \propto \sin^2(k_0 x). \quad (16.14)$$

Ces expressions amènent à une interprétation simple. Lorsque le potentiel périodique sinusoidal est nul (et donc minimal), c'est-à-dire en $k_0 = j\pi$ avec $j \in \mathbb{Z}$, la densité de probabilité de présence est maximale pour la bande fondamentale et réciproquement pour les points où le potentiel est maximal. Le résultat est inversé pour la première bande excitée. Ce résultat est logique puisque la bande fondamentale est celle de plus faible énergie et il est donc préférable de "placer" la particule dans les zones où l'énergie potentielle est la plus faible.

16.2.4 APPROCHE PLUS AVANCÉE

Pour compléter la discussion, on discute une dernière approche qui va légèrement au-delà de ce que nous avons étudié dans le cours sur les perturbations stationnaires. Lorsque l'on se place autour du bord de bande, il apparaît que la perturbation de la bande fondamentale est principalement due à la présence de la première bande excitée, et réciproquement. On peut montrer qu'une approximation pertinente (qui s'avère être au deuxième ordre en V_0) consiste à ne considérer que le système à deux niveaux formés par ces deux bandes. Le Hamiltonien du système est alors décrit, toujours dans la base $\{|\phi_{0,k}\rangle, |\phi_{+1,k}\rangle\}$, par la matrice

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0(k) + V_0/2 & -V_0/4 \\ -V_0/4 & \varepsilon_1(k) + V_0/2 \end{pmatrix} \quad (16.15)$$

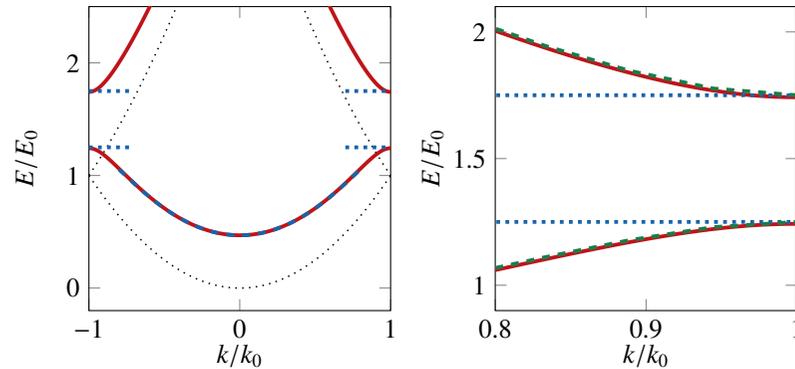


FIGURE 16.1 – Bandes d'énergie fondamentale et première excitée d'un réseau sinusoïdal pour $V_0 = E_0$. À gauche les courbes sont tracées sur toute la première zone de Brillouin. À droite, on zoome sur le bord de bande droite autour de $k = k_0$. La courbe en pointillés noirs fins correspond à la structure de bande repliée d'une particule libre (tracée à gauche uniquement). La courbe épaisse continue rouge est la structure de bande exacte. On remarque notamment le décalage par le terme constant $V_0/2$. La courbe en tirets bleus (tracée à gauche uniquement) est obtenue à partir de la théorie des perturbations pour un niveau dégénéré au premier ordre et s'applique donc en bord de la IZB (voir l'équation (16.8)). Les lignes horizontales en pointillés bleus sont obtenues par la théorie des perturbations pour un niveau dégénéré au premier ordre et s'applique donc en bord de la IZB (voir l'équation (16.12)). Sur la figure de droite on a aussi ajouté le résultat obtenu en ne considérant uniquement que les deux premières bandes dans le problème (voir l'équation (16.16)). Globalement, la théorie des perturbations aux premiers ordres pertinents fournit une excellente approximation de la structure de bande.

dont les valeurs propres sont données par

$$\frac{\varepsilon_0(k) + \varepsilon_1(k)}{2} + \frac{V_0}{2} \pm \sqrt{\frac{[\varepsilon_0(k) - \varepsilon_1(k)]^2}{4} + \left(\frac{V_0}{4}\right)^2}. \quad (16.16)$$

On peut vérifier que ce résultat est compatible, pour $k \approx k_0$, avec l'équation (16.12) qui était obtenue au premier ordre des perturbations. L'ensemble des résultats que nous venons d'obtenir est tracé sur la figure 16.1. On constate donc que l'effet principal de la présence du réseau sinusoïdal est de lever la dégénérescence entre les deux premières bandes autour du point $k = k_0$. On parle d'**ouverture de gap** en ce point, puisque qu'on observe une zone dans l'espace des énergies où le système ne présente pas d'états stationnaires et qui correspond donc à une zone d'énergie interdite pour la particule. Les autres effets, même si nous avons pris du plaisir à les calculer, sont de moindre importance. On retiendra pour la suite que l'amplitude du gap est donné par $|V_0|/2$ qui est 2 fois le coefficient de Fourier à la fréquence spatiale $2k_0$ du potentiel $V(x)$.

16.2.5 GÉNÉRALISATION AUX AUTRES BANDES

Que se passe-t-il pour les autres bandes ? Le calcul précédent peut se généraliser assez simplement mais nous nous contenterons ici d'une discussion qualitative. En dehors des zones de croisement de bandes, les corrections en énergie sont, mis à part le décalage global de $V_0/2$, relativement faibles et ne changent pas qualitativement la structure de bande. Comme nous l'avons vu, le potentiel sinusoïdal ne couple que des états différents d'une quasi-impulsion de $\pm 2k_0$. La bande fondamentale n'est donc couplée qu'à la première bande excitée. La première bande excitée n'est couplée qu'à la bande fondamentale et à la seconde bande excitée, etc.

Discutons le croisement de la première bande excitée avec la seconde. Il a lieu autour de $k = 0$. Il correspond au couplage entre les deux ondes de quasi-impulsion $k - 2k_0$ et $k + 2k_0$. Au premier ordre des perturbations et pour un potentiel sinusoïdal, ce couplage est nul et on ne prédit pas d'ouverture de gap. Il faut aller plus loin dans la théorie des perturbations pour ouvrir ce gap, ce que nous ne ferons pas ici. On peut constater ce résultat pour un réseau d'amplitude $V_0 = E_0$ sur la figure 16.2 où l'on ne discerne pas l'ouverture de gap pour les croisements de bandes excitées. Bien entendu, pour des potentiels plus importants, l'ouverture de gap pour les bandes excitées devient visible comme représenté dans le chapitre précédent sur la figure 12.2.

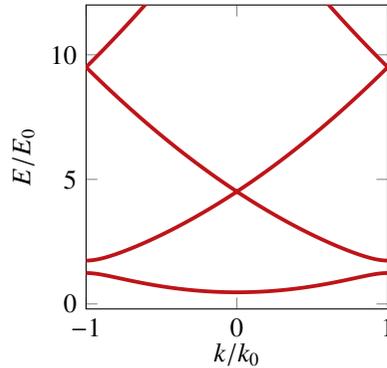


FIGURE 16.2 – Bandes d'énergie d'un réseau sinusoïdal pour $V_0 = E_0$. On constate que les gaps autres que celui entre la bande fondamentale et la première bande excitée sont d'amplitude très faible et non résolus sur ce graphique. Ils existent cependant et le gap entre la première et la seconde bande excitées est d'ordre $E_0/100$ pour le cas étudié sur cette figure.

16.3 GÉNÉRALISATION À UN POTENTIEL PÉRIODIQUE QUELCONQUE

L'étude précédente effectuée pour un réseau sinusoïdal contient tous les ingrédients pour discuter le cas général d'un potentiel quelconque dans ce modèle de potentiel faible. L'effet du potentiel sera particulièrement pertinent dans les zones où les bandes se croisent. À 1D, la dégénérescence est d'ordre 2 au plus, mais elle peut être plus importante à 3D. Pour qu'il y ait ouverture de gap (au premier ordre) en un croisement donné il faut qu'il y ait un couplage entre les bandes. En se restreignant à 1D, ce couplage entre des ondes de quasi-moments différents (d'un vecteur du réseau réciproque), que nous nommons pour la suite \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 , existe si

$$\langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_2 \rangle \neq 0. \quad (16.17)$$

Les fonctions d'onde associées à $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_2\rangle$ sont des exponentielles complexes. C'est donc la composante de Fourier du potentiel au vecteur d'onde $(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)$ qui va contribuer au couplage. Dans l'exemple du réseau sinusoïdal 1D, cette composante de Fourier est celle de vecteur d'onde k_0 et vaut $-V_0/4$. Ce résultat, valable au premier ordre, peut être démontré en toute généralité suivant la démarche que nous avons développé pour le potentiel sinusoïdal 1D mais nous ne la détaillerons pas dans ce cours.

En résumé, nous retiendrons les résultats suivant :

Traitement perturbatif d'un potentiel périodique

- En dehors des zones de croisement de niveaux d'énergie non perturbés, les corrections en énergie sont d'ordre 2 et ne modifient pas qualitativement la structure de bande.
- Autour d'un croisement de niveaux d'énergie non perturbés, le potentiel périodique a possiblement un effet qualitativement important au premier ordre des perturbations. Le potentiel peut ouvrir un gap en énergie entre les deux bandes non perturbées. L'amplitude de ce gap est déterminée à partir de la correction des énergies non perturbées données par

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 \pm |\tilde{V}_{\mathbf{K}}| \quad (16.18)$$

où ε_0 est l'énergie non perturbée (et donc égale pour les deux bandes pour le vecteur d'onde où elles se croisent) et \tilde{V} est la composante de Fourier du potentiel évaluée au vecteur d'onde du réseau réciproque $\mathbf{K} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$.

Exercices d'applications

1. On considère un réseau carré à deux dimensions soumis à un potentiel périodique $V(x, y) = 4U_0 \cos(2\pi x/a) \cos(2\pi y/a)$. On considère le point de l'espace des moments $\mathbf{k} = (0, \pi/a)$. Combien et quelles bandes se touchent-elles en ce point ? Est-ce que le potentiel appliqué va ouvrir un gap en ce point ?
2. Mêmes questions pour le point $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a)$.

CHAPITRE 17

MAGNÉTISME (HORS PROGRAMME)

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

17.1 PHYSIQUE CLASSIQUE

17.1.1 MAGNÉTISME ORBITAL

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

17.1.2 MOMENT MAGNÉTIQUE ET MOMENT CINÉTIQUE

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

$$\boldsymbol{\mu} = IS\mathbf{u} \quad (17.1)$$

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

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_0 \mathbf{L}, \quad (17.2)$$

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

magnétique est susceptible d'interagir avec un champ magnétique extérieur ou avec un autre moment magnétique.

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

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (17.3)$$

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

$$\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right). \quad (17.4)$$

17.1.3 AIMANTATION ET SUSCEPTIBILITÉ

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

$$\chi_m = \mu_0 \left. \frac{d\mathbf{M}}{d\mathbf{B}} \right|_{B \rightarrow 0}. \quad (17.5)$$

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

Avec la définition (17.5), la susceptibilité est une quantité sans dimension. Sa valeur numérique est généralement petite devant 1. Elle est de l'ordre de 10^{-5} pour les matériaux diamagnétiques courants et de l'ordre de 10^{-2} pour les matériaux paramagnétiques usuels.

Notons qu'une description purement classique de la matière aboutit toujours à aimantation nulle (théorème de Bohr-van Leeuwen). Le magnétisme est donc nécessairement un phénomène d'origine quantique.

Un exemple célèbre en thermodynamique et en physique statistique est l'étude de la transition entre la phase ferromagnétique et la phase paramagnétique d'un maté-

riau. Partant d'un matériau ferromagnétique à basse température, il existe une température de transition, dite température de Curie au-delà de laquelle le matériau de vient paramagnétique. Cette transition de phase résulte de la compétition entre l'agitation thermique et les interactions entre les moments magnétiques du systèmes. Une température élevée favorise la phase désordonnée, ici la phase paramagnétique.

17.2 PHYSIQUE QUANTIQUE

17.2.1 MOMENT MAGNÉTIQUE ET MOMENT CINÉTIQUE

En nous basant sur le lien établi entre le moment cinétique orbital d'un électron et le moment magnétique associé (voir (17.2)), on conjecture que quelle que soit la nature du moment cinétique on a un moment magnétique associé

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\boldsymbol{J}}, \quad (17.6)$$

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

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

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = g_e \mu_B \hat{\boldsymbol{S}} / \hbar, \quad (17.7)$$

ce qui correspond à une norme du moment magnétique

$$\mu_s \approx \mu_B = -\frac{q_e \hbar}{2M_e} \quad (17.8)$$

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

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

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

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_I = g_P \mu_P \hat{\boldsymbol{I}}_p / \hbar \quad (17.9)$$

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

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_N = g_N \mu_P \hat{\boldsymbol{I}}_n / \hbar, \quad (17.10)$$

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

17.2.2 HAMILTONIEN D'INTERACTION MAGNÉTIQUE

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

$$\hat{H}_m = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{B} \quad (17.11)$$

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle = \langle [\hat{\boldsymbol{\mu}}, \hat{H}] \rangle. \quad (17.12)$$

Supposons que le seul terme de l'hamiltonien \hat{H} qui ne commute pas avec $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ est le terme \hat{H}_m . On montre alors en utilisant les propriétés de commutation des moments cinétiques et l'équation (17.6) que $[\hat{\boldsymbol{\mu}}, -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{B}] = i\hbar \gamma \hat{\boldsymbol{\mu}} \wedge \boldsymbol{B}$. On en déduit l'évolution temporelle de la moyenne du moment magnétique :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle = -\gamma \boldsymbol{B} \wedge \langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle; \quad (17.13)$$

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

17.3 APPLICATION À L'ATOME D'HYDROGÈNE

17.3.1 EFFET ZEEMAN

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

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} - q_e \mathbf{A}(\hat{r}))^2}{2M_e} + V(r). \quad (17.14)$$

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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{q_e}{2M_e} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \frac{q_e^2 B^2}{8M_e} \hat{r}^2 \quad (17.15)$$

où \hat{H}_0 est le hamiltonien en l'absence de champ magnétique. Ce calcul fait apparaître deux termes distincts dans le hamiltonien. Le premier terme correspond au couplage entre le champ magnétique et le moment magnétique induit par le mouvement de l'électron. C'est un terme paramagnétique. Le deuxième terme est un terme diamagnétique. Les trois termes dans l'expression (17.15) sont d'ordres de grandeur très différents. L'ordre de grandeur de \hat{H}_0 est $\hbar^2/M_e a_0^2$ et la fréquence associée est dans la gamme de 10^{15} Hz. Le terme paramagnétique que nous notons désormais \hat{H}_z correspond à une fréquence caractéristique de l'ordre de la fréquence de Larmor. Pour l'électron, cette fréquence est d'environ $14 \text{ GHz} \approx 10^{10}$ Hz pour un champ de 1 Tesla. Le terme paramagnétique est donc bien plus faible que le terme électrostatique. Enfin, on voit que le terme diamagnétique est d'ordre $\approx H_z^2/H_0 \ll H_z$. Il est donc dominé par le terme paramagnétique (sauf s'il s'annule pour $\ell = 0$).

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

$$H_z = -\frac{q_e}{2M_e} (\hat{\mathbf{L}} - g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B}. \quad (17.16)$$

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

17.3.2 COUPLAGE SPIN-ORBITE

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

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

$$\hat{H}_{SO} = A(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (17.17)$$

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

17.3.3 INTERACTION MAGNÉTIQUE ÉLECTRON-NOYAU

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

$$\hat{H}_{HF_1} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q_e}{M_e r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I, \quad (17.18)$$

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

$$\hat{H}_{HF_2} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left(\boldsymbol{\mu}_S \cdot \boldsymbol{\mu}_I - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right), \quad (17.19)$$

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

Pour conclure, notons que nous avons discuté ici uniquement les effets magnétiques intervenant dans la structure détaillée du spectre de l'atome d'hydrogène. Il reste d'autres effets à prendre en compte (par exemple les effets relativistes) et à discuter les ordres de grandeurs de tous ces effets, ce que ne ferons dans le cours 18.

17.4 MODÈLES MICROSCOPIQUES DU MAGNÉTISME

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

17.4.1 PARAMAGNÉTISMES DE LANGEVIN ET DE BRILLOUIN

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

$$\chi_{\text{Langevin}} = \frac{\mu_0 n m_0^2}{3k_B T} \quad (17.20)$$

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

$$\chi_{\text{Brillouin}} = \frac{\mu_0 n}{3k_B T} (g_J \mu_B)^2 J(J+1) \quad (17.21)$$

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

17.4.2 PARAMAGNÉTISME DE PAULI

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

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{3\mu_0 \mu_B^2 n}{2\varepsilon_F} \quad (17.22)$$

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

17.4.3 DIAMAGNÉTISME DE LANDAU

Le diamagnétisme est un effet généralement orbital. Dans un matériau magnétique, le champ magnétique extérieur induit un mouvement des électrons qui a pour effet de contrecarrer le champ imposé, comme toujours dans les problèmes d'induction magnétique (loi de Lenz). Ainsi, tout matériau a toujours une réponse diamagnétique, mais elle est éventuellement dominée par une réponse paramagnétique plus forte. En reprenant le hamiltonien (17.15), on constate que le diamagnétisme (orbital) n'est important que si $\ell = s = 0$ afin d'annuler la réponse paramagnétique du système, ce qui correspond au cas des matériaux à couches électroniques complètes (gaz rares, cristaux ioniques type NaCl).

L'étude du terme diamagnétique de (17.15) pour un gaz d'électrons libres donne lieu au diamagnétisme dit de Landau. On en déduit une susceptibilité ($g = 2, J = 1/2$)

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{\mu_0 \mu_B^2 n}{3k_B T} = -\chi_{\text{Brillouin}}/3. \quad (17.23)$$

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

17.4.4 FERROMAGNÉTISME. MODÈLE D'ISING

Le fait que certains matériaux aient une aimantation à champ nul provient des interactions entre les spins du système. Cependant, cette interaction n'est pas dominée par l'interaction dipôle-dipôle (17.4) comme on pourrait s'y attendre mais par l'interaction d'échange entre les spins. En effet, l'interaction dipôle-dipôle est de l'ordre de 10^{-4} eV et est donc importante à des basses températures de l'ordre du Kelvin. Par contre, la symétrie d'échange en physique quantique a un rôle essentiel. Considérons deux électrons (fermions). Si deux spins sont parallèles, alors la partie orbitale de la fonction d'onde est nécessairement antisymétrique et les densités de probabilité de présence des électrons ont un faible recouvrement. Pour des spins antiparallèles, un fort recouvrement est possible et est associé à des énergies d'interaction de type électrostatique avec un ordre de grandeur associé de l'ordre de l'eV. Tout se passe comme si on avait une interaction spin-spin décrit par un hamiltonien $\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$.

17.5 BIBLIOGRAPHIE

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

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

CHAPITRE 18

L'ATOME D'HYDROGÈNE

L'objectif de ce chapitre est de décrire de façon détaillée le spectre de l'atome d'hydrogène en prenant en compte les effets dits de structures fine et hyperfine. Nous étudierons ensuite l'effet d'un champ extérieur, magnétique ou électrique, sur ce spectre.

18.1 L'ATOME D'HYDROGÈNE

18.1.1 SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

L'étude de la dynamique d'une particule dans un potentiel central coulombien (voir chapitre 14) donne la structure grossière du spectre de l'atome d'hydrogène avec des niveaux d'énergie décrits par un nombre entier n , appelé nombre quantique principal. L'énergie de chacun de ces niveaux est donnée par $E(n) = -E_0/n^2$. Cependant, ce spectre est en fait plus complexe, comme on peut le voir sur la figure 18.1 qui montre la structure de niveaux détaillée de l'atome d'hydrogène. Nous allons discuter dans ce cours les effets physiques à l'origine de cette structure de niveau. Nous rappelons aussi les ordres de grandeur pertinents. On a $E_0 = 13.6 \text{ eV}$, ou encore $E_0 = h \times 3.3 \text{ PHz} = h \times 3.3 \times 10^{15} \text{ Hz}$. Dans la suite de ce chapitre, on exprimera ainsi les énergies en unités de fréquence.

18.1.2 EFFETS AU-DELÀ DU POTENTIEL COULOMBIEN

Le premier type d'effets à prendre en compte pour corriger le potentiel coulombien sont liés au fait que la vitesse de rotation des électrons n'est pas totalement négligeable devant la vitesse de la lumière et au magnétisme de spin électronique. On parle d'effet de structure fine. Pour l'état fondamental¹ dans le cadre du modèle de Bohr d'un mouvement circulaire de l'électron on a, en utilisant l'égalité entre la force centrifuge et l'attraction coulombienne,

$$\mu v_B^2 / r = e^2 / r^2, \quad (18.1)$$

1. Pour un état de nombre quantique principal n quelconque, la vitesse de Bohr varie comme $\propto 1/n$.

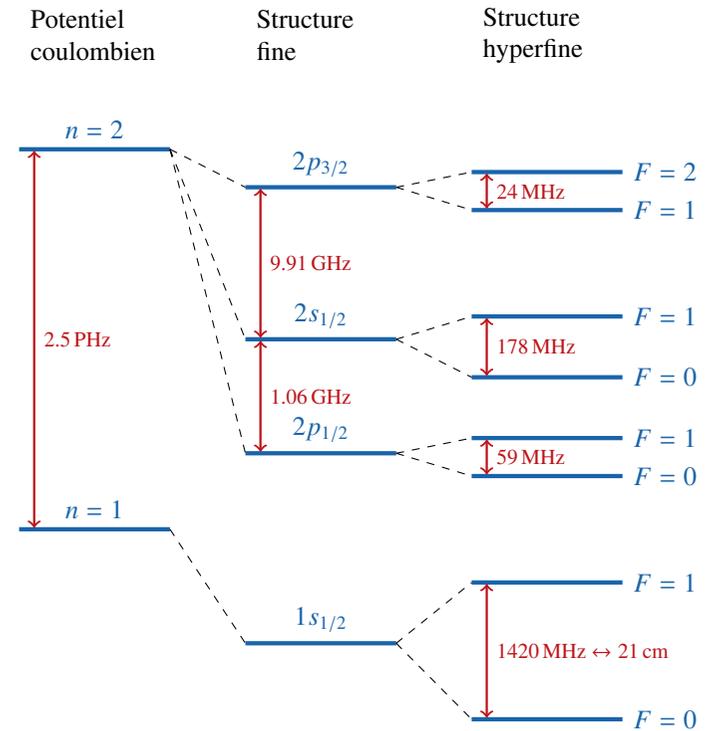


FIGURE 18.1 – Structure détaillée des niveaux $n = 1$ et $n = 2$ de l'atome d'hydrogène.

avec $e^2 = q_e^2 / (4\pi\epsilon_0)$, v_B la vitesse de l'électron et μ la masse réduite proton-électron. Ce que l'on peut récrire, en introduisant le rayon de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2}{M_e e^2}$, sous la forme

$$v_B = \frac{e^2}{\hbar c} c = \alpha c, \quad (18.2)$$

où l'on a défini la constante de structure fine

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137.04}. \quad (18.3)$$

On constate donc que l'électron orbite avec une vitesse de l'ordre de 1% de la vitesse de la lumière. Notons aussi que la constante de structure fine est une quantité très importante en physique quantique et qui va bien au-delà de la structure fine de l'atome

d'hydrogène. C'est la quantité sans dimension qui décrit la force des interactions électromagnétiques en électrodynamique quantique. C'est une quantité connue avec plus de 11 chiffres significatifs depuis des mesures effectuées en 2020 à Sorbonne Université. Nous verrons dans la suite que les effets de structure fine sont d'ordre $\alpha^2 E_0$, c'est-à-dire de l'ordre du meV ou de 100 GHz.

Le deuxième type d'effets, plus faibles que les précédents est lié au magnétisme du proton. Ces effets sont d'ordre $\alpha^2 (M_e/M_p) E_0$. Ils sont environ 2000 fois plus faibles que les effets de structure fine et donc de l'ordre de 100 MHz. On leur donne le nom d'effets hyperfins.

Au vu des ordres de grandeurs discutés, nous allons utiliser la théorie des perturbations pour traiter les effets de structure fine et de structure hyperfine. En partant de la structure établie au cours sur le potentiel coulombien, nous traiterons les effets de structure fine comme une perturbation de ces niveaux d'énergie. Ensuite, à partir de ces niveaux de structure fine, nous traiterons les effets hyperfins de façon perturbative.

Notons que nous ne détaillerons pas les effets de déplacement de Lamb, dont l'ordre de grandeur (en α^3) est proche de celui des effets de structure fine mais dont la description nécessite la quantification du champ électromagnétique. Enfin, nous ne revenons pas sur l'effet de volume du proton discuté dans le cours sur le potentiel central et qui est un effet faible devant la structure hyperfine. Son ordre de grandeur est en effet $(r_p/a_0)^2 E_0$. Enfin, l'ajout d'un champ extérieur suffisamment faible pourra aussi être traité avec la théorie des perturbations, comme nous le discutons dans la dernière section de ce cours.

18.2 STRUCTURE FINE

18.2.1 TERMES SUPPLÉMENTAIRES

Pour décrire correctement les effets relativistes et le spin de l'électron, il nous faut un modèle qui va au-delà de l'équation de Schrödinger qui n'est pas relativiste et n'est donc pas adaptée à la description de la dynamique de l'électron. L'étude complète de ce problème se fait dans le cadre de l'électrodynamique quantique, mais l'équation de Dirac fournit un point de départ suffisant. Dans ce cours, on énonce simplement les corrections effectives à l'équation de Schrödinger que l'on peut déterminer directement à partir de l'équation de Dirac, mais que nous ne justifierons que qualitativement dans ce cours. Le hamiltonien de structure fine comprend 4 termes correctifs :

$$\hat{W}_f = M_e c^2 - \frac{\hat{P}^4}{8M_e^3 c^2} + \frac{1}{2M_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\hbar^2}{8M_e^2 c^2} \Delta V(r). \quad (18.4)$$

Discutons ces quatre termes :

- $M_e c^2$ est le terme d'énergie de masse au repos. C'est une correction globale de l'échelle des énergies et il est donc sans importance.
- $\hat{W}_m = -\frac{\hat{P}^4}{8M_e^3 c^2}$. C'est le terme à l'ordre 2 de l'énergie relativiste $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, le terme d'ordre 0 étant le terme d'énergie de masse. Ce terme est d'ordre α^2 . En effet, pour le modèle de Bohr, $E_0 = \mu v_B^2/2 - e^2/r = -\mu v_B^2/2 (= \frac{\mu e^4}{2\hbar^2})$ et donc $W_m/E_0 \sim \alpha^2$.
- $\hat{W}_{SO} = \frac{e^2}{2M_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$. C'est le terme dit de spin-orbite. Il décrit l'interaction entre le spin de l'électron et le mouvement du proton autour de l'électron. En fait, il y a un facteur 2 de différence par rapport à l'expression précédente dû au fait que l'on a utilisé à tort des formules valables pour des référentiels inertiels et qu'il faut prendre en compte le phénomène dit de précession de Thomas. En considérant que les opérateurs $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{\mathbf{S}}$ sont d'ordre \hbar , on a $W_{SO}/E_0 \sim \hbar^2/M_e^2 c^2 a_0^2 \sim \alpha^2$.
- $\hat{W}_D = \frac{\hbar^2}{8M_e^2 c^2} \Delta V(r)$. C'est le terme dit de Darwin. Son interprétation n'est pas évidente. Il apparaît lors du passage de l'équation de Dirac à l'équation de Schrödinger pour décrire le fait que l'électron doit être non-local dans l'approximation non-relativiste.

Il sera utile dans la suite de noter que l'opérateur de structure fine est un opérateur pair, car chacun des trois termes qui le constituent sont des opérateurs pairs. En effet, \hat{P}^2 , $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{\mathbf{S}}$ sont des opérateurs pairs et les pré-facteurs sont uniquement des fonctions de r .

18.2.2 STRUCTURE FINE DU NIVEAU $n = 1$

Le niveau d'énergie $1s$ est associé aux nombres quantiques $n = 1$ et $\ell = 0$. Le spin de l'électron et du proton est égal à $1/2$ et on a donc deux projections possibles $m_S = \pm 1/2$ et $m_I = \pm 1/2$. Ce niveau d'énergie est donc dégénéré 4 fois. On prend une approche perturbative et il faut donc diagonaliser la restriction de la perturbation fine dans le sous-espace associé. Comme les opérateurs \hat{W}_m et \hat{W}_D sont indépendants de m_S et m_I , les matrices associées sont donc proportionnelles à l'identité.

Les éléments de matrice du terme de spin-orbite sont nuls pour un état $\ell = 0$. En effet, on doit calculer des éléments du type

$$\langle \ell = 0, m_L = 0, m_S, m_I | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \ell = 0, m_L = 0, m'_S, m'_I \rangle, \quad (18.5)$$

et on sait que $\langle \hat{L}_u | \ell = 0, m_L = 0 \rangle = 0$, quelle que soit la composante u considérée.

Au final, on obtient que l'effet du hamiltonien fin et de décaler en bloc des 4 états, sans aucune levée de dégénérescence. Le calcul des intégrales pertinentes permet de montrer que ce déplacement vaut

$$\Delta E_{1s}^f = -\frac{1}{8}\alpha^4 M_e c^2 \approx -\alpha^2 E_0/4 \quad (18.6)$$

Détaillons à titre d'exemple un calcul d'élément de matrice. On considère la fonction d'onde de l'état $1s$, $R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$ et on calcule l'élément de matrice $\langle 1s | \hat{W}_m | 1s \rangle$.

On a $\hat{W}_m = -\frac{\hat{P}^4}{8M_e^3 c^2} = -\frac{1}{2M_e c^2} [\hat{H}_0 + e^2/\hat{R}]^2$, où \hat{H}_0 est le hamiltonien non perturbé. On a donc

$$\langle 1s | \hat{W}_m | 1s \rangle = -\frac{1}{2M_e c^2} (E_{1s}^2 + 2E_{1s} e^2 \langle 1/\hat{R} \rangle_{1s} + e^4 \langle 1/\hat{R}^2 \rangle_{1s}), \quad (18.7)$$

où les valeurs moyennes $\langle 1/\hat{R} \rangle_{1s}$ sont calculées dans l'état $1s$. Or²,

$$\langle 1/\hat{R} \rangle_{1s} = \int_0^\infty dr r^2 R_{10}(r) \frac{1}{r} R_{10}(r) = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty dr r e^{-2r/a_0} = \frac{1}{a_0} \quad (18.8)$$

et

$$\langle 1/\hat{R}^2 \rangle_{1s} = \int_0^\infty dr r^2 R_{10}(r) \frac{1}{r^2} R_{10}(r) = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} = \frac{2}{a_0^2}, \quad (18.9)$$

ce qui est remplaçant a_0 par $\hbar^2/(M_e e^2)$ et en faisant apparaître la constante de structure fine α donne

$$\langle 1s | \hat{W}_m | 1s \rangle = -\frac{5}{8}\alpha^4 M_e c^2. \quad (18.10)$$

Tous les autres calculs d'éléments de matrice sont du même type et nous ne les détaillons pas dans la suite.

18.2.3 STRUCTURE FINE DU NIVEAU $n = 2$

Le niveau d'énergie $n = 2$ est associé aux nombres quantiques $n = 2$ et $\ell = 0$ ou 1 . Il est donc dégénéré 16 fois. Mettons de côté le spin du proton qui n'intervient pas au niveau de la structure fine et la dégénérescence à considérer est donc de 8. Pour calculer l'effet de l'hamiltonien fin, on peut utiliser la théorie des perturbations

2. On n'explique ici que l'intégrale radiale car la partie angulaire donne 1 en remarquant que l'observable n'a pas de dépendance angulaire et par construction des fonctions propres qui sont normées.

appliquée à un niveau dégénéré. On est donc amené à la diagonalisation d'une matrice 8×8 .

On peut simplifier un peu ce problème en remarquant que comme \hat{W}_f est un opérateur pair, il ne couple que des états de parités identiques. Si on décompose le niveau $n = 2$ en sous-niveaux $2s$ et $2p$, qui n'ont pas la même parité, on en déduit que \hat{W}_f ne couple pas ces deux sous-niveaux ou autrement dit que la matrice de \hat{W}_f est diagonale par blocs (1 bloc 2×2 et 1 bloc 6×6) et on peut donc traiter les blocs séparément.

SOUS-NIVEAU $2s$

On est dans un cas équivalent à celui du niveau $1s$. Les opérateurs \hat{W}_m et \hat{W}_D sont proportionnels à l'identité et l'opérateur \hat{W}_{SO} a des éléments de matrice nuls. Ici aussi on a donc un décalage global, sans levée de dégénérescence du niveau $2s$. Le calcul complet donne

$$\Delta E_{2s}^f = -\frac{5}{128}\alpha^4 M_e c^2 \approx -5\alpha^2 E_0/64 \quad (18.11)$$

SOUS-NIVEAU $2p$

Les opérateurs \hat{W}_m et \hat{W}_D n'agissent pas sur le spin et commutent avec \hat{L} . Ils ont donc la même action sur tous les états du sous-niveau $2p$ quelles que soient les valeurs de m_L et de m_S . Ces opérateurs sont donc proportionnels à l'identité³.

Pour \hat{W}_{SO} , plutôt que de diagonaliser la matrice 6×6 , on se place dans la base couplée issue de la composition des moments cinétiques \hat{L} et \hat{S} . On a $\ell = 1$ et $S = 1/2$. Donc le moment cinétique (électronique)

Moment cinétique électronique total

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (18.12)$$

peut prendre les valeurs $J = 3/2$ ou $J = 1/2$. Ce choix est justifié par le fait que l'opérateur $\hat{L} \cdot \hat{S}$ est diagonal dans cette base. En effet, on a

Formule utile pour calculer les termes de spin-orbite

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = (J^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)/2. \quad (18.13)$$

3. En fait, pour les états de $\ell \neq 0$, la contribution de W_D est nulle.

Les valeurs propres de $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ ne dépendent donc que de J (et pas de m_J) et valent donc $+\hbar^2/2$ pour $J = 3/2$ et $-\hbar^2$ pour $J = 1/2$.

On peut donc calculer les éléments de matrice (diagonaux) de \hat{W}_{SO} dans cette base :

$$\langle n = 2, \ell = 1, S = 1/2, J, m_J | f(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n = 2, \ell = 1, S = 1/2, J, m_J \rangle, \quad (18.14)$$

où l'on a introduit $f(r) = \frac{e^2}{2M_e^2 c^2 r^3}$. Ces éléments sont égaux après séparation de la partie radiale et de la partie angulaire à

$$\mathcal{A}(\ell = 1, S = 1/2, J, m_J | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \ell = 1, S = 1/2, J, m_J), \quad (18.15)$$

avec

$$\mathcal{A} = \frac{e^2}{2M_e^2 c^2} \int_0^\infty dr r^2 R_{21}(r) \frac{1}{r^3} R_{21}(r) = \frac{1}{48\hbar^2} \alpha^4 M_e c^2 \quad (18.16)$$

On obtient au total (avec les deux autres termes) un déplacement du niveau $2p$ avec une levée partielle de dégénérescence entre les sous-niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ où l'on a introduit la notation $n\ell_J$:

$$\Delta E_{2p_{1/2}}^f = -\frac{5}{128} \alpha^4 M_e c^2 \approx -5\alpha^2 E_0/64 \quad (18.17)$$

$$\Delta E_{2p_{3/2}}^f = -\frac{1}{128} \alpha^4 M_e c^2 \approx -\alpha^2 E_0/64 \quad (18.18)$$

$$(18.19)$$

Notons que le fait que $\Delta E_{2p_{1/2}}^f = \Delta E_{2s_{1/2}}^f$ n'est pas un accident même si nous n'avons pas les outils pour le justifier ici. Le calcul des niveaux d'énergie à partir de l'équation de Dirac, permet de démontrer ce résultat. De toutes façons, le déplacement de Lamb va lever cette dégénérescence.

18.3 STRUCTURE HYPERFINE

Nous discutons maintenant les effets de structure hyperfine, associés au magnétisme du proton. Nous allons les traiter comme une perturbation par rapport à la structure fine précédemment étudiée.

18.3.1 TERMES SUPPLÉMENTAIRES

Les termes supplémentaires qui interviennent dans le hamiltonien de l'atome d'hydrogène sont liés au magnétisme du proton.

- $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q_e}{M_e r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I$. Ce terme décrit l'interaction du moment magnétique du proton avec champ magnétique créé par la rotation de l'électron.
- $-\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I - \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_I \cdot \hat{\mathbf{r}})}{r^2} \right)$. Ce terme décrit l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques électroniques et nucléaires.
- $-\frac{2\mu_0}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_S \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_I \delta(\hat{\mathbf{r}})$. Ce terme est une correction au terme précédent qui prend en compte la forme du champ magnétique à l'intérieur du proton.

Tous ces termes sont d'ordre de grandeur $\alpha^2 M_e/M_p E_0$. Par exemple, le premier terme est d'ordre $\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q_e}{M_e a_0^3} \frac{q_p \hbar^2}{M_p} \approx \frac{e^2 \hbar^2}{M_e M_p c^2 a_0^3}$ qui est bien d'ordre $\frac{M_e}{M_p} W_{\text{SO}}$.

18.3.2 MOMENT CINÉTIQUE TOTAL

Le terme de correction hyperfin fait intervenir des opérateurs de la forme $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$. En effet, on rappelle que le moment magnétique est proportionnel à l'opérateur moment cinétique associé. De façon analogue au traitement réalisé pour le terme de spin-orbite, il est souhaitable de passer dans la base couplée correspondant au moment cinétique total du système défini par

Moment cinétique total de l'atome d'hydrogène

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{J}} \quad (18.20)$$

Pour le niveau $1s$, on a $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}$ et comme le nombre quantique associé à $\hat{\mathbf{I}}$ est $I = 1/2$ pour le proton on en déduit que F peut prendre les valeurs 0 ou 1. Pour le niveau $2s$, les états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ sont chacun associé aux moments cinétiques $F = 0$ ou $F = 1$. Le niveau $2p_{3/2}$ est associé à $F = 1$ et $F = 2$. Tous ces résultats sont bien en accord avec la représentation de la figure 18.1.

18.3.3 STRUCTURE DU NIVEAU $1s$

À titre de d'exemple, on considère le niveau $1s$. Au niveau de la correction de structure fine, nous avons vu qu'il n'y a qu'un décalage global en énergie du niveau $1s$. Ce niveau est donc dégénéré 4 fois (deux valeurs possibles de m_S et deux valeurs possibles de m_I). On applique de nouveau la théorie des perturbations.

Les deux premiers termes de l'hamiltonien hyperfin donnent aussi lieu à des corrections nulles au premier ordre pour un état ns ($\ell = 0$). C'est évident pour le premier terme, et la démonstration pour le second terme est assez fastidieuse et nous renvoyons

à la bibliographie pour plus de détails. Il ne reste donc que le dernier terme à traiter. Les valeurs propres de l'opérateur $\hat{S} \cdot \hat{I} = (\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{S}^2)/2$ dans la base couplée des $|F, m_F\rangle$ ne dépendent que de la valeur de F . On trouve

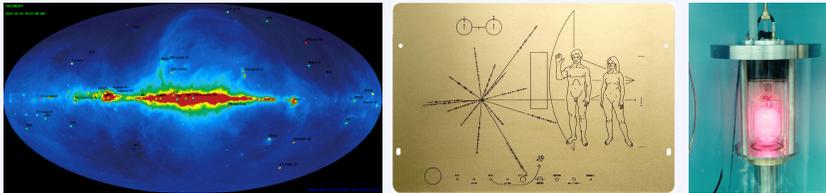
$$\hat{S} \cdot \hat{I} |1, m_F\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |1, m_F\rangle \quad (18.21)$$

$$\hat{S} \cdot \hat{I} |0, m_F\rangle = -\frac{3\hbar^2}{4} |0, m_F\rangle \quad (18.22)$$

La correction au premier ordre en énergie est donc de la forme $\mathcal{B} \times$ la valeur propre considérée, où \mathcal{B} correspond au calcul de l'intégrale radiale que nous ne détaillons pas ici. On a donc au final une levée de dégénérescence partielle ou le niveau fin est séparé en deux niveaux hyperfins dégénérés 3 et 1 fois.

Un concept - Une expérience : La raie à 21 cm

La transition entre les deux états hyperfins de l'état $1s$ de l'atome d'hydrogène a un rôle important en physique. Elle correspond à une émission de rayonnement à la longueur d'onde de 21 cm. Trois exemples sont illustrés sur la figure ci-dessous.



D'une part, elle permet en radioastronomie de détecter la présence d'hydrogène dans les milieux interstellaires (image de la carte du ciel à gauche). En effet, la faible différence d'énergie entre les deux niveaux permet d'avoir une excitation thermique efficace de l'état fondamental vers ce premier état excité sachant que la température typique des nuages interstellaires et de l'ordre de 100 K et que 21 cm correspondent à environ 70 mK. Cette longueur de 21 cm a aussi été utilisée sur les sondes de la NASA comme étalon de longueur sur les pictogrammes destinés à une éventuelle civilisation extraterrestre (en haut à gauche de l'image centrale). D'autre part, c'est sur cette transition que sont réalisés les masers à hydrogène qui sont les équivalents (et prédécesseurs) des lasers mais dans le domaine micro-onde. Le maser à hydrogène est particulièrement important pour la métrologie des fréquences et est utilisé pour la réalisation des étalons de temps à l'échelle internationale (image de droite).

18.4 APPLICATION D'UN CHAMP EXTÉRIEUR

La prise en compte de termes supplémentaires dans le cas de l'atome d'hydrogène a conduit à des levées de dégénérescence partielles. On peut sonder les dégénérescences restantes en appliquant des champs extérieurs qui vont entraîner des déplacements des niveaux d'énergie et des éventuelles levées de dégénérescences.

18.4.1 EFFET STARK ET EFFET ZEEMAN

On considère la réponse de l'atome d'hydrogène à un champ magnétique ou électrique extérieur constant et uniforme. On parle respectivement d'effet Zeeman et d'effet Stark. On s'intéresse ici à l'effet Zeeman, mais le traitement de l'effet Stark est similaire et sera par exemple abordé en TD.

18.4.2 EFFET ZEEMAN SUR LA STRUCTURE HYPERFINE DU NIVEAU $1s$

On considère le cas de l'effet Zeeman en champ faible pour les deux sous-niveaux $F = 0$ et $F = 1$ du niveau $1s$. Dans ce régime, le champ magnétique est suffisamment faible pour que les déplacements de niveaux associés soient petits devant les écarts hyperfins. L'hamiltonien Zeeman pour un champ \mathbf{B} s'écrit

$$\hat{H}_z = -(\hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S + \hat{\mu}_I) \cdot \mathbf{B}. \quad (18.23)$$

Dans la suite, on néglige le terme de magnétisme nucléaire qui est faible devant le terme de magnétisme de spin. D'autre part, dans le cas qui nous intéresse ici d'un niveau $\ell = 0$, la contribution du terme orbital $\hat{\mu}_L$ s'annule aussi. Il nous reste donc à étudier les éléments de matrice de $\hat{\mu}_S \propto \hat{S}_z$ (pour un champ magnétique dirigé suivant z : $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$). Déterminons tout d'abord la matrice représentant \hat{S}_z dans la base $\{|F, m_F\rangle\}$ associée au niveau $1s$. En reprenant les expressions obtenues pour la composition de deux moments cinétiques 1/2 (chapitre 13, équations (13.11), (13.12), (13.13), (13.14)), on obtient directement la matrice de \hat{S}_z dans la base $\{|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle, |00\rangle\}$:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (18.24)$$

Cette matrice n'est pas diagonale, mais nous devons nous intéresser (au premier ordre) à la restriction de \hat{S}_z à chacun des niveaux $F = 0$ ou $F = 1$. Or, les restrictions de \hat{S}_z aux sous-espaces $F = 1$ et $F = 0$ sont diagonales. On en déduit donc directement les

corrections aux énergies propres. Au final, on a donc

$$E_{11} = \frac{\mathcal{B}\hbar^2}{4} + \mu_B B \quad (18.25)$$

$$E_{10} = \frac{\mathcal{B}\hbar^2}{4} + 0 \quad (18.26)$$

$$E_{1-1} = \frac{\mathcal{B}\hbar^2}{4} - \mu_B B \quad (18.27)$$

$$E_{00} = -\frac{3\mathcal{B}\hbar^2}{4} + 0 \quad (18.28)$$

où on rappelle que $\mu_B = -\frac{q_e\hbar}{2M_e}$ est le magnéton de Bohr. On constate une levée de dégénérescence totale du niveau $1s$ en présence du champ magnétique. Le calcul est au premier ordre, on obtient donc uniquement une dépendance linéaire en B . On peut montrer à l'ordre suivant que les niveaux $|F, m_F = 0\rangle$ se déplacent de façon quadratique avec B .

La comparaison de ce calcul perturbatif à la diagonalisation exacte du bloc de l'hamiltonien total restreint au sous-espace $1s$ est représentée sur la figure 18.2. Cela confirme la validité du calcul perturbatif dans la limite $\mu_B B \ll \mathcal{B}\hbar^2$ et montre aussi que pour deux états le calcul au premier ordre s'avère en fait exact, ce qui est un cas particulier.

Exercices d'applications

- Déterminer et représenter la structure fine, puis la structure hyperfine du niveau $n = 3$ de l'atome d'hydrogène en précisant bien les nombres quantiques associés à chaque niveau ainsi que les dégénérescences. On admettra que le déplacement de Lamb lève la dégénérescence entre niveaux de même J et on ne cherchera pas à ordonner en énergie les différents niveaux.

18.5 BIBLIOGRAPHIE

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre XII.
- Mécanique quantique. Basdevant, Dalibard. Chapitre 13 (notamment pour la discussion sur la raie à 21 cm).

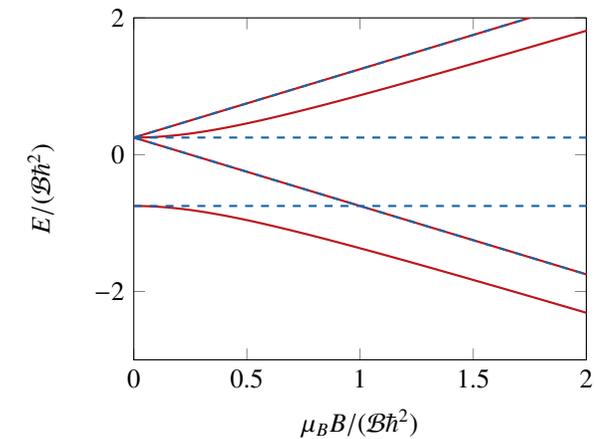


FIGURE 18.2 – Effet Zeeman sur la structure hyperfine du niveau $1s$ de l'atome d'hydrogène. Les courbes en pointillés bleues montre le résultat du calcul perturbatif et les courbes rouges le résultat exact. Le champ magnétique correspondant à $\mu_B B/(\mathcal{B}\hbar^2) = 1$ vaut environ 0.1 T.

CHAPITRE 19

ÉVOLUTION TEMPORELLE

Ce chapitre a pour but d'étudier l'évolution d'un système lorsqu'il est soumis à un hamiltonien dépendant du temps. On se concentrera sur le cas où un système décrit par un hamiltonien stationnaire est soumis à une perturbation dépendante du temps. Les méthodes présentées ici sont très utilisées pour décrire les processus de diffusion, les transitions entre niveaux d'énergie en physique atomique ou les processus de désintégration en physique nucléaire.

Dans tous les cas, l'évolution temporelle d'un système quantique est donnée par l'équation de Schrödinger

Évolution temporelle

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle. \quad (19.1)$$

On rappelle que, connaissant l'état du système à un instant donné, son évolution temporelle est parfaitement déterministe.

19.1 RAPPELS POUR UN HAMILTONIEN INDÉPENDANT DU TEMPS

19.1.1 ÉVOLUTION TEMPORELLE DU VECTEUR D'ÉTAT

On considère le cas où \hat{H} ne dépend pas explicitement du temps. On dit alors que le système est conservatif. On introduit une base de vecteurs propres $\{|n\rangle\}$ de \hat{H} que l'on suppose discrète et avec des énergie propres associées E_n non dégénérées pour simplifier la discussion : $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Les états propres de \hat{H} sont usuellement nommés états stationnaires du système. Pour déterminer l'évolution temporelle du système étant à $t = t_0$ dans l'état $|\psi(t_0)\rangle$, on décompose tout d'abord cet état initial sur la base des états stationnaires,

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0)|n\rangle. \quad (19.2)$$

On montre, à partir de l'équation de Schrödinger, que l'état à l'instant t s'écrit alors

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|n\rangle. \quad (19.3)$$

19.1.2 FRÉQUENCES DE BOHR

Soit une observable \hat{A} qui ne dépend pas explicitement du temps et un système conservatif, alors

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_n \sum_p \langle p | \hat{A} | n \rangle c_n(t=0) c_p^*(t=0) e^{-i\omega_{np}t}, \quad (19.4)$$

où $\omega_{np} = (E_n - E_p)/\hbar$ sont appelées les fréquences de Bohr du système. On constate donc que les observables oscillent dans le temps aux fréquences de Bohr du système. La contribution de chaque couple n, p d'états est donnée par l'élément de matrice $\langle p | \hat{A} | n \rangle$.

19.1.3 OPÉRATEUR ÉVOLUTION

L'opérateur évolution est défini comme l'opérateur qui permet d'obtenir l'état du système à un instant donné à partir de l'état du système à un instant précédent :

Opérateur d'évolution

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (19.5)$$

Cette définition est générale pour \hat{H} dépendant du temps ou non. Cet opérateur possède quelques propriétés utiles et facilement démontrables que nous listons simplement ici :

- $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}$
- $\hat{U}(t_1, t_2) = \hat{U}^{-1}(t_2, t_1)$
- $i\hbar \frac{d\hat{U}}{dt} = \hat{H}\hat{U}$
- \hat{U} est unitaire, c'est-à-dire $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, ou encore $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{1}$. On rappelle qu'un opérateur unitaire conserve la norme : $\|\hat{U}|\psi\rangle\| = \|\psi\rangle\|$.
- $\hat{U}(t + dt, t) = (\hat{1} - i\hat{H}dt/\hbar)\hat{U}(t)$

Dans le cas où \hat{H} ne dépend pas explicitement du temps, on peut intégrer directement l'équation de Schrödinger et on obtient

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}|\psi(t_0)\rangle. \quad (19.6)$$

Dans ce cas, et seulement dans ce cas, on pose

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}. \quad (19.7)$$

19.1.4 DIFFICULTÉS DANS LE CAS NON STATIONNAIRE

Lorsque le hamiltonien dépend explicitement du temps, les méthodes décrites précédemment ne sont plus applicables. Il n'y a plus de base propre de \hat{H} , donc plus d'états stationnaires. Il faut donc avoir recours à de nouvelles méthodes qui sont généralement des méthodes d'approximation car il n'y a pas de solution générale simple à ces problèmes.

19.2 PERTURBATIONS DÉPENDANTES DU TEMPS

19.2.1 PRINCIPE

On considère un système décrit par un hamiltonien $\hat{H}(t)$ que l'on décompose sous la forme

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (19.8)$$

On appelle $\{|n\rangle\}$ les états propres de \hat{H}_0 et E_n les énergies propres correspondantes. L'opérateur $\hat{V}(t)$ peut dépendre explicitement du temps et ne commute pas avec \hat{H}_0 afin d'induire des transitions entre différents états propres de \hat{H}_0 . Le but du problème est de déterminer la probabilité de trouver le système dans un des états propres de \hat{H}_0 après une évolution pendant un t donné. Remarquons que pour une condition initiale donnée, l'équation de Schrödinger étant du premier ordre en temps, ce problème possède une solution bien définie.

Tout d'abord, on développe le vecteur d'état du système à l'instant t sur la base des états propres de \hat{H}_0 :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle. \quad (19.9)$$

Le choix de la définition des coefficients $\gamma_n(t)$ en ayant fait apparaître les termes $e^{-iE_n t/\hbar}$ est purement conventionnel et à l'avantage d'alléger les calculs qui vont suivre. En appliquant l'équation de Schrödinger on obtient :

$$i\hbar \sum_n \left(\dot{\gamma}_n(t) - \frac{iE_n}{\hbar} \gamma_n(t) \right) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |n\rangle. \quad (19.10)$$

En simplifiant et après projection sur $\langle k|$ on obtient un système d'équations différentielles :

$$i\hbar \dot{\gamma}_k(t) = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i\omega_{nk} t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \quad (19.11)$$

où l'on a introduit les pulsations de Bohr ω_{nk} définies par $\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k$. L'évolution du système est déterminée de façon exacte par ces équations et une condition initiale pour l'état du système. Dans la suite on va présenter une résolution perturbative de ces équations.

19.2.2 RÉOLUTION PERTURBATIVE

On suppose que le terme dépendant du temps $\hat{V}(t)$ est petit devant \hat{H}_0 . On va donc remplacer $\hat{V}(t)$ par $\lambda \hat{V}(t)$ où λ va jouer le rôle d'un paramètre sans dimension pour effectuer les développements. On suppose que $\gamma_k(t)$ peut être développé en puissance de λ :

$$\gamma_k(t) = \gamma_k^{(0)}(t) + \lambda \gamma_k^{(1)}(t) + \lambda^2 \gamma_k^{(2)}(t) \dots \quad (19.12)$$

Si on injecte ce développement dans (19.11) et qu'on identifie les termes de même puissance en λ on aboutit à :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{\gamma}_k^{(0)}(t) = 0 \\ i\hbar \dot{\gamma}_k^{(1)}(t) = \sum_n \gamma_n^{(0)}(t) e^{-i\omega_{nk} t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \\ \vdots \\ i\hbar \dot{\gamma}_k^{(p)}(t) = \sum_n \gamma_n^{(p-1)}(t) e^{-i\omega_{nk} t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \end{cases} \quad (19.13)$$

En partant de cette structure on peut résoudre le problème par itération en calculant les $\gamma_k^{(1)}(t)$ à partir des $\gamma_k^{(0)}(t)$ qui eux-mêmes sont donnés par la condition initiale et ainsi de suite.

Par exemple, on retrouve qu'à l'ordre 0 le système reste dans son état initial comme s'il n'y avait pas de perturbation. De plus, on montre facilement que pour un système initialement à $t = 0$ dans un état $|i\rangle$ et si on se restreint au premier ordre, la probabilité de trouver le système dans un état $|f\rangle$ différent à l'instant t s'écrit¹ :

Probabilité de transition à l'ordre 1

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2 = |\gamma_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi} t'} \langle f|\hat{V}(t')|i\rangle \right|^2 \quad (19.14)$$

1. Cette formule n'est pas à retenir mais il est attendu que l'on sache la retrouver de façon autonome dans le cadre d'exercices

On remarque que $\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \mathcal{P}_{f \rightarrow i}$, ce qui n'est vrai qu'à cet ordre. De plus, on voit tout de suite un résultat important pour la suite : au premier ordre la probabilité de transition est nulle si l'élément de matrice couplant les deux états est nul. Pour que cette approximation soit valable il est nécessaire que $\mathcal{P}_{i \rightarrow f} \ll 1$. De façon plus intuitive on conçoit qu'il faut que la perturbation soit faible et appliquée pendant un temps suffisamment court pour que la probabilité de transition reste faible.

19.3 PROBABILITÉS DE TRANSITION ENTRE ÉTATS DISCRETS

On étudie maintenant des cas particuliers de couplage en se limitant au cas d'un hamiltonien \hat{H}_0 avec un spectre discret.

19.3.1 PERTURBATION CONSTANTE

On considère une perturbation constante branchée à l'instant $t = 0$ et jusqu'à l'instant T . À l'ordre 1, à partir de l'équation (19.13) et en considérant que \hat{V} ne dépend pas du temps on a

$$i\hbar \gamma_f(t \geq T) = \langle f | \hat{V} | i \rangle \int_0^T dt' e^{i\omega_{fi}t'}. \quad (19.15)$$

Et donc

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 f(T, \omega_{fi}), \quad (19.16)$$

où l'on a introduit

$$f(T, \omega) = \frac{\sin^2(\omega T/2)}{(\omega/2)^2}. \quad (19.17)$$

Cette fonction est représentée sur la figure 19.1. À T fixé, c'est une fonction centrée sur $\omega = 0$ avec une largeur de l'ordre de $1/T$. Elle possède des maxima secondaires faibles qui décroissent en $1/\omega^2$. Son maximum vaut T^2 . C'est la même fonction que la répartition d'intensité de la figure de diffraction à l'infini par une fente rectangulaire. On peut montrer que $\int_{-\infty}^{\infty} f(T, \omega) d\omega = 2\pi T$. On conclut que lorsque l'on applique une perturbation constante, on couple des états ayant des énergies proches et donc quasi-dégénérés. L'écart en énergie entre les niveaux susceptibles d'être couplés est de la forme $\delta E \approx \hbar/T$.

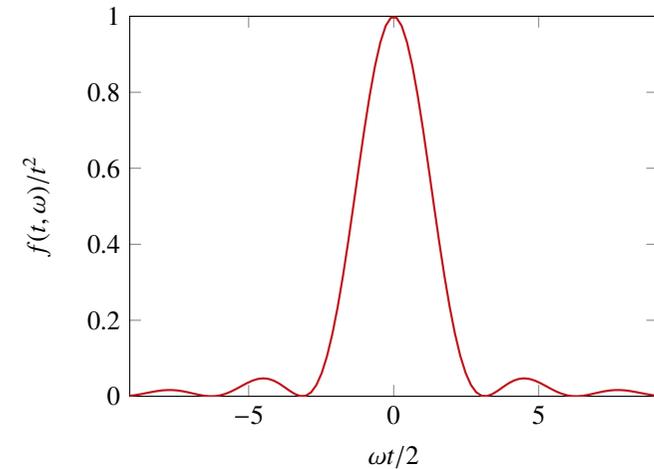
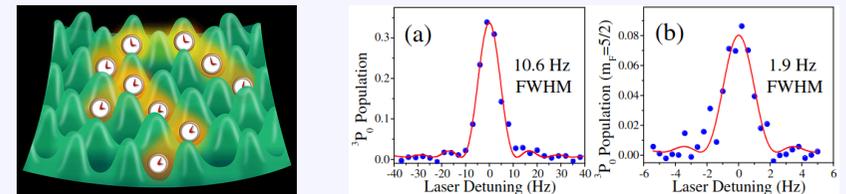


FIGURE 19.1 – Fonction $f(t, \omega)$

Un concept - Une expérience : Spectroscopie dans un horloge atomique

Les systèmes atomiques très bien isolés de leur environnement peuvent constituer des "horloges". En effet, par exemple, la fréquence de transition entre deux états d'un atome est universelle, stable et, pour des niveaux de longue durée de vie, définie avec une très grande précision. Si l'on stabilise la fréquence d'un oscillateur sur une transition de ce type, cet oscillateur peut donc jouer le rôle d'horloge, comme le quartz dans une montre. Les figures ci-dessous montrent le principe d'une horloge à atomes de Strontium dans un réseau optique. (sources : APS/Alan Stonebraker et PRL 98, 083002 (2007))



Chaque atome est isolé et la fréquence de transition entre deux états est sondée via un laser proche de cette résonance atomique. Le spectre de gauche correspond à une excitation de durée $\tau_1 = 80$ ms. La largeur du spectre est de $10 \text{ Hz} \sim 1/\tau_1$. La courbe rouge est l'ajustement par la fonction $f(t, \omega)$ introduite dans ce cours. Dans ce cas, la largeur du spectre est donc donnée par la durée de l'impulsion. La courbe de droite

correspond à une impulsion de durée $\tau_2 = 480$ ms. On s'attend donc à un spectre de largeur ~ 2 Hz. C'est compatible avec l'observation mais on constate plus de bruit sur le signal et il est donc difficile d'obtenir un spectre plus étroit (et donc une horloge plus précise). Ici, c'est la stabilité en fréquence du laser qui limite l'expérience. Notons que ces performances, correspondant à une précision de 10^{-15} , sont néanmoins exceptionnelles. Plus récemment, les nouvelles générations d'expériences de ce type atteignent des précisions de l'ordre de 10^{-18} , ce qui correspondrait à mesurer des durées de l'ordre de l'âge de l'univers avec une précision de 100 ms.

19.3.2 PERTURBATION SINUSOÏDALE

On considère une perturbation de la forme² :

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos(\omega t) \quad (19.18)$$

où \hat{V}_0 est un opérateur indépendant du temps. En utilisant la même méthode que précédemment on montre qu'au premier ordre :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|\langle f | \hat{V}_0 | i \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2. \quad (19.19)$$

Le développement du module carré va donner trois termes dont un terme croisé. Dans la suite on néglige ce terme croisé, ce qui est valable si $\omega_{fi}t \gg 1$; c'est-à-dire si, comme nous allons le voir, on a des résonances pour des fréquences bien séparées. On a donc

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|\langle f | \hat{V}_0 | i \rangle|^2}{4\hbar^2} [f(t, \omega + \omega_{fi}) + f(t, \omega - \omega_{fi})]. \quad (19.20)$$

On obtient une formule similaire à celle obtenue pour une perturbation constante mais avec deux termes résonants (si $\omega_{fi}t \gg 1$) centrés autour de $\omega = \pm\omega_{fi}$. Ces deux termes correspondent à des phénomènes d'absorption ($\omega_{fi} > 0$) et d'émission induite ($\omega_{fi} < 0$), où l'on a pris la convention $E_i < E_f$. Pour une pulsation donnée ω seul un des deux termes est résonant et donc une perturbation harmonique a pour effet de coupler de façon résonante deux états d'énergies séparées d'une valeur proche de $\hbar|\omega_{fi}|$. On voit ici que le coefficient donnant l'amplitude de l'absorption et l'émission induite est le même. Notons enfin que l'on retrouve le même résultat que pour une perturbation constante à un facteur 4 près qui correspond au fait que pour $\omega = 0$ les "deux fonctions f interfèrent constructivement".

2. Le calcul pour un sinus au lieu d'un cosinus donne le même résultat à un signe - près entre les deux termes de l'équation (19.20).

Dans la limite d'un temps d'application suffisamment long de la perturbation, les pics de probabilité de transition sont bien séparés en fréquence. Si la fréquence de l'excitation est centrée sur la fréquence d'un de ces pics, on peut se ramener à l'étude d'un système à deux niveaux (i et f), couplés par cette perturbation pour lequel les autres niveaux ont une contribution négligeable. Dans ce cas, on montre de façon approchée (approximation dite séculaire qui consiste à négliger les termes non résonants dans le calcul) que l'on retrouve les oscillations de Rabi vues au chapitre 2.

19.3.3 EXEMPLE

Prenons l'exemple d'un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation ω pour une particule de masse M et de charge q . À l'instant initial, le système est dans l'état fondamental $|0\rangle$. On soumet ensuite ce système à une perturbation constante créée par l'application d'un champ électrique \mathcal{E} pendant une durée τ . Le potentiel de perturbation est donc $\hat{V}(t) = -q\mathcal{E}\hat{x}$ entre $t = 0$ et $t = \tau$ et zéro sinon. La probabilité de transition de l'état fondamental vers un état $|n\rangle$ quelconque est donnée au premier ordre par la formule (19.16) :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow n}(t \geq \tau) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | \hat{V} | 0 \rangle|^2 \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{(n\omega/2)^2}. \quad (19.21)$$

Les éléments de matrice $\langle n | \hat{V} | 0 \rangle$ se réécrivent sous la forme $-q\mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \langle n | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | 0 \rangle$. On constate donc que, à cet ordre de perturbation, seul l'état $|1\rangle$ peut être excité par l'application du champ électrique. On obtient finalement

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1}(t \geq \tau) = \frac{2(q\mathcal{E})^2}{M\hbar\omega^3} \sin^2(\omega\tau/2). \quad (19.22)$$

Comme discuté précédemment ce calcul est valable si la probabilité $\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1}$ reste suffisamment faible, ce qui correspond donc à un champ électrique faible.

19.4 TRANSITION ENTRE UN ÉTAT DISCRET ET UN CONTINUUM

Un cas particulièrement important en pratique est celui où un état discret dans lequel est initialement le système est couplé à un continuum d'états. On traite ici le cas d'une perturbation constante et on généralisera à la fin le résultat pour une perturbation sinusoïdale. Ce problème intervient par exemple dans les processus de désintégration et d'émission spontanée.

19.4.1 TAUX DE TRANSITION ENTRE DEUX NIVEAUX DISCRETS

Reprenons le résultat (19.16) obtenu pour une perturbation constante entre deux niveaux discrets :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 f(T, \omega_{fi}), \quad (19.23)$$

Pour des temps suffisamment longs on peut prendre la limite de la fonction f qui est donnée par :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t, \omega) = 2\pi t \delta(\omega). \quad (19.24)$$

Ce qui donne :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{2\pi T}{\hbar} \delta(E_f - E_i) |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2. \quad (19.25)$$

On introduit dans la suite le taux de transition $\Gamma_{if} = d\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t \geq T)/dT$ qui correspond donc à une probabilité de transition par unité de temps :

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i) |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2. \quad (19.26)$$

Commentons la présence du Dirac dans la formule précédente. Il signifie que pour une perturbation de durée suffisamment longue, on va coupler seulement l'état initial à un état final de même énergie. Le fait que la probabilité diverge pour $E_f = E_i$ vient du fait que la limite des temps longs correspond à des temps suffisamment longs pour que la fonction f soit étroite mais il ne faut pas qu'ils soient trop longs sinon la probabilité de transition devient importante et le traitement perturbatif n'est plus pertinent comme déjà évoqué (on a vu que le maximum de la fonction f varie comme t^2).

19.4.2 RÈGLE D'OR DE FERMI

On considère maintenant que parmi les états propres de \hat{H}_0 certains forment un continuum que l'on peut repérer par un ensemble continu d'indices que l'on nomme α . Ces états sont normés : $\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$. Dans ce cas, il faut se rappeler que la quantité $|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2$ n'est pas une probabilité mais une densité de probabilité. Ainsi, pour un système décrit par un ket $|\psi(t)\rangle$, $|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 d\alpha$ représente la probabilité de mesurer α à $d\alpha$ près. La probabilité de trouver le système dans un certain intervalle D_f de valeurs de α centré autour de α_f s'écrit donc :

$$\delta\mathcal{P}_{D_f}(t) = \int_{\alpha \in D_f} d\alpha |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2. \quad (19.27)$$

L'indice α représente formellement l'ensemble des nombres quantiques nécessaires pour décrire l'état du système. Pour simplifier la présentation dans la suite, on considère que les états sont uniquement caractérisés par leur énergie.

Ainsi, en partant de l'état initial $|i\rangle$ le taux de transition vers un domaine d'états finals D_f s'écrit :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f \in D_f} \delta(E_f - E_i) |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2. \quad (19.28)$$

Pour faire la sommation sur les états finals, on fait intervenir la densité d'états $\rho(E)$ définie par :

$$dN = \rho(E) dE \quad (19.29)$$

où dN est le nombre d'états accessibles dans la bande d'énergie³ dE . On transforme ensuite la somme discrète en intégrale :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E \in D_f} dE \rho(E) |\langle E | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (19.30)$$

Au final on obtient :

Règle d'or de Fermi

$$\begin{aligned} \Gamma_{i \rightarrow D_f} &= \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f = E_i) |\langle E_f = E_i | \hat{V} | i \rangle|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f \in D_f} |\langle E_f = E_i | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \end{aligned} \quad (19.31)$$

Il est clair que cette formule n'est utilisable que si l'énergie E_i est incluse dans le domaine D_f . Dans le cas contraire, le taux de transition est tout simplement nul. Ce résultat très important constitue la règle d'or de Fermi. Cette règle est applicable dans un domaine de temps bien précis. D'une part, le temps d'interaction doit être suffisamment court pour que la probabilité de transition soit faible. Cette échelle est donnée par $\tau = (\Gamma_{i \rightarrow D_f})^{-1}$. D'autre part, la durée d'interaction doit être suffisamment longue pour que la largeur en fréquence de la résonance (inversement proportionnelle à la durée d'interaction) soit suffisante pour que l'on puisse remplacer la fonction f

3. Si nécessaire la densité d'états peut dépendre d'un autre paramètre que l'énergie que nous n'explicitons pas ici pour plus de clarté. Par exemple lors d'une expérience de diffusion, la particule diffusée est caractérisée par son énergie et aussi l'angle solide sous lequel le détecteur voit la cible.

par un Dirac en E_f . Appelons ΔE la largeur typique de la variation en énergie de $\rho(E)|\langle E|\hat{V}|i\rangle|^2$. Les deux conditions précédentes se résume par

$$\frac{\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \tau, \quad (19.32)$$

condition à vérifier pour pouvoir appliquer la règle d'or de Fermi.

Rappelons que cette formule est vraie pour une perturbation constante. Pour une perturbation sinusoïdale le même calcul donne :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{\pi}{2\hbar} \rho(E_f = E_i + \hbar\omega) |\langle E_f = E_i + \hbar\omega|\hat{V}|i\rangle|^2. \quad (19.33)$$

Comme on l'a vu à la première partie, une perturbation sinusoïdale couple donc des états d'énergies séparées de $\hbar\omega$. Le deux résultats diffèrent d'un facteur 4 comme pour la formule (19.20).

Enfin, pour alléger les notations on a supposé que la seule variable continue était l'énergie. Si une autre variable continue β est nécessaire pour décrire l'état du système alors les dernières formules doivent comporter aussi une intégration sur le domaine $D_f^{(\beta)}$ autorisé. Prenons l'exemple d'un processus de diffusion où l'on doit sommer sur l'angle solide $\delta\Omega_f$ dans lequel le détecteur peut mesurer les particules diffusées. Alors, on aura⁴

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f = E_i, \delta\Omega_f) |\langle E_f = E_i, \delta\Omega_f|\hat{V}|i\rangle|^2 \frac{\delta\Omega_f}{4\pi}. \quad (19.34)$$

Exercices d'applications

1. Soit un système à deux niveaux $|g\rangle$ et $|e\rangle$, d'énergies respectives $\hbar\delta$ et $-\hbar\delta$, initialement préparé dans l'état $|g\rangle$. On le soumet à une excitation constante \hat{W} entre les instants $t = 0$ et $t = T$, décrite par un élément de matrice $\langle g|\hat{W}|e\rangle = \hbar\omega_1$. Déterminer la probabilité de transition de l'état $|g\rangle$ vers l'état $|e\rangle$ de façon exacte et par un calcul au premier ordre utilisant les formules de ce cours. Vérifier la cohérence entre les deux approches dans les cas $\sqrt{\omega_1^2 + \delta^2}t \ll 1$ et $\delta \gg \omega_1$ pour lesquels on vérifiera que la probabilité de transition reste petite.

BIBLIOGRAPHIE

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre XIII.
- Mécanique Quantique. Basdevant, Dalibard. Chapitre 17.

4. En intégrant sur tout les angles solides on retrouve la formule (19.31)

FORMULAIRE

Ce formulaire regroupe l'ensemble des formules qui seront, sans plus de précisions, à la disposition des étudiants lors des évaluations .

SPIN 1/2. MATRICE DE PAULI

$$\hat{\sigma}_x : \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y : \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z : \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z \quad \hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{1}$$

OSCILLATEUR HARMONIQUE 1D DE PULSATION ω

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hat{X} \quad \hat{p} = \sqrt{m\omega\hbar} \hat{P}$$

$$\phi_0(X) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-X^2/2} \quad \text{et} \quad \phi_1(X) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{2} X e^{-X^2/2}$$

$$\hat{a} = (\hat{X} + i\hat{P})/\sqrt{2} \quad \hat{a}^\dagger = (\hat{X} - i\hat{P})/\sqrt{2} \quad \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

$$\hat{H} = (\hat{N} + 1/2)\hbar\omega = (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2)\hbar\omega \quad E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$$

REPRÉSENTATION R ET P

Ondes planes :

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

Transformée de Fourier :

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

Vecteur courant :

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

TRANSFORMATIONS ET SYMÉTRIE

Transformé d'un opérateur \hat{A} par une transformation décrite par un opérateur \hat{U} :

$$\hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger$$

Opérateur translation continue d'un vecteur \mathbf{a} :

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-i\mathbf{a}\hat{P}/\hbar}$$

Opérateur rotation continue d'un angle α autour de l'axe \mathbf{u} :

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

PARTICULES IDENTIQUES

Symétriseur et Antisymétriseur pour un système de deux particules :

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

Symétriseur et Antisymétriseur pour un système de N particules :

$$\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \hat{P}_{\sigma} \quad \text{et} \quad \hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} \hat{P}_{\sigma}$$

États nombres

$$\text{Bosons : } |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_p!}} \hat{S} |\Psi_0\rangle$$

$$\text{Fermions : } |n_1, \dots, n_i, \dots, n_p\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} |\Psi_0\rangle$$

MOMENT CINÉTIQUE

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

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

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

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

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

Harmoniques sphériques :

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

RÉSEAU RÉCIPROQUE

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad \mathbf{R} \in \mathcal{B} \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \mathcal{V}_K = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{V}}$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2)}$$

OPÉRATEUR DENSITÉ

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad \mathcal{P}_a = \langle \hat{P}_a \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{P}_a)$$

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t), \rho(t)] \quad S(\hat{\rho}) = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

PERTURBATIONS D'UN NIVEAU NON DÉGÉNÉRÉ

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

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

RÈGLE D'OR DE FERMI

Pour une perturbation constante \hat{V} :

$$\Gamma_{i \rightarrow D_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f = E_i) |\langle E_f = E_i | \hat{V} | i \rangle|^2$$

CORRECTIONS DES EXERCICES

CHAPITRE 1 : OUTILS

- $\hat{a}|\psi_0\rangle = \hat{a}(|0\rangle + 2i|1\rangle + 3|3\rangle) / \sqrt{14} = (2i|0\rangle + 3\sqrt{3}|2\rangle) / \sqrt{14}$
- Calculer $\hat{a}^\dagger|\psi_0\rangle = \hat{a}^\dagger(|0\rangle + 2i|1\rangle + 3|3\rangle) / \sqrt{14} = (|1\rangle + 2i\sqrt{2}|2\rangle + 6|4\rangle) / \sqrt{14}$
- Soit un vecteur d'état stationnaire de l'oscillateur harmonique $|n\rangle$. $\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{(n+1)(n+1)}$. De même, $\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n \times n}$. Donc $(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a})|n\rangle = |n\rangle$. Comme tout vecteur de l'espace de Hilbert considéré peut se décomposer sur la base des états stationnaires, alors on a $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}$ en toute généralité.
- $\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle = \hat{N}|n\rangle$. Comme à la question précédente, ce résultat valable pour un vecteur de base, se généralise à un vecteur quelconque par linéarité.
- On a $[\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}]$.
- $$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
 : valeurs propres=0, 1, 1. vecteurs propres $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$
 : valeurs propres=0, 2, -2. vecteurs propres $|a\rangle, (|b\rangle + |c\rangle) / \sqrt{2}, (|b\rangle - |c\rangle) / \sqrt{2}$.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
 : valeurs propres=0, 1, 2. vecteurs propres $(|a\rangle - |c\rangle) / \sqrt{2}, |b\rangle, (|a\rangle + |c\rangle) / \sqrt{2}$.

$$\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$
 : valeurs propres=1, -1. vecteurs propres $(|a\rangle - i|b\rangle) / \sqrt{2}, (|a\rangle + i|b\rangle) / \sqrt{2}$.
- $\hat{A} + \hat{A}^\dagger$: hermitique
 - $\hat{A} - \hat{A}^\dagger$: non hermitique
 - $(\hat{A} - \hat{A}^\dagger)/i$: hermitique
- On considère un système physique décrit par un système à deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ (ces états sont normés) d'énergie E_a et E_b . On considère l'opérateur $\hat{A} = i(|b\rangle\langle a| - |a\rangle\langle b|)$.
 - $\hat{A} = i(|b\rangle\langle a| - |a\rangle\langle b|)$ est hermitique.
 - $$\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$
 - $(|a\rangle + i|b\rangle) / \sqrt{2}$ est normé.

- $\langle a|\hat{A}|a\rangle = 0, \langle b|\hat{A}|b\rangle = 0$ et $\langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle = 1$
- $\hat{A}|\psi\rangle = |\psi\rangle$. Ce vecteur est normé.

- $\hat{P}_\psi : \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & -i\sqrt{2} & \sqrt{2} \\ i\sqrt{2} & 1 & i \\ \sqrt{2} & -i & 1 \end{pmatrix}$
 - $\hat{1} = |a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b| + |c\rangle\langle c|$.
- $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}$: hermitique, unitaire, $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}^2 = \hat{1}$
 - $\frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$: hermitique, non unitaire,
 - $\left(\frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \right)^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

CHAPITRE 2 : POSTULATS

- $\mathcal{P}(n=0) = 1/4, \mathcal{P}(n=1) = 1/2, \mathcal{P}(n=2) = 1/4$
 - $|\psi(T)\rangle = e^{-i\omega T/2} (|0\rangle/2 + e^{-i\omega T} |1\rangle / \sqrt{2} + e^{-2i\omega T} |2\rangle/2)$
 - Mêmes résultats qu'à $t=0$.
 - $\langle \psi(T)|\hat{N}|\psi(T)\rangle = 1$.
 - $\mathcal{P}_\chi = |\langle \chi|\psi(T)\rangle|^2 = |1/2 + e^{-i\omega T} / \sqrt{2}|^2/2 = 3/8 + \cos(\omega T)/(2\sqrt{2})$. La probabilité est maximale pour $\omega T = 0[2\pi]$.
- Équation caractéristique : $(E_0 - \lambda)[(E_0 - \lambda)^2 - a^2] - a^2(E_0 - \lambda) = 0$. Énergies propres : $\lambda_0 = E_0, \lambda_\pm = E_0 \pm a\sqrt{2}$. États propres : $|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$,
 $|\psi_\pm\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$. L'état fondamental est l'état d'énergie $E_0 - a\sqrt{2}$.
 - $\mathcal{P}_G = |\langle \psi_G|\psi_-\rangle|^2$. Or $|\psi_G\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Donc $\mathcal{P}_G = 1/4$. De même, $\mathcal{P}_C = 1/2$ et $\mathcal{P}_D = 1/4$.
 - $\mathcal{P}(E_0) = |\langle \psi_0|\psi_G\rangle|^2 = 1/2$. De même, $\mathcal{P}(E_\pm) = 1/4$.

$$\begin{aligned}
- \langle E \rangle &= E_0 \mathcal{P}(E_0) + E_+ \mathcal{P}(E_+) + E_- \mathcal{P}(E_-) = E_0. \langle E^2 \rangle = E_0^2 \mathcal{P}(E_0) + E_+^2 \mathcal{P}(E_+) + \\
&E_-^2 \mathcal{P}(E_-) = E_0^2 + a^2. \text{ Donc } \Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = a \text{ (car } a > 0). \\
- |\psi_G\rangle &= |\psi_0\rangle / \sqrt{2} + |\psi_+\rangle / 2 + |\psi_-\rangle / 2. \text{ Donc } |\psi(t)\rangle = e^{-iE_0 t/\hbar} [|\psi_0\rangle / \sqrt{2} + \\
&e^{-ia\sqrt{2}t/\hbar} |\psi_+\rangle / 2 + e^{ia\sqrt{2}t/\hbar} |\psi_-\rangle / 2]
\end{aligned}$$

CHAPITRE 3 : REPRÉSENTATION R

- On raisonne par récurrence. Pour $n = 1$, on a bien $[\hat{X}, \hat{P}_X] = i\hbar$. Pour n quelconque on a $[\hat{X}, \hat{P}_X^n] = [\hat{X}, \hat{P}_X^{n-1} \hat{P}] = \hat{P}_X^{n-1} [\hat{X}, \hat{P}_X] + [\hat{X}, \hat{P}_X^{n-1}] \hat{P}$. En admettant la relation demandée au rang $n - 1$, on obtient ainsi $[\hat{X}, \hat{P}_X^n] = i\hbar [\hat{P}_X^{n-1} + (n - 1) \hat{P}_X^{n-1}] = i\hbar n \hat{P}_X^{n-1}$, ce qui démontre la relation au rang n et donc par récurrence pour tout n . La seconde relation s'obtient en écrivant la fonction F (supposé analytique) sous la forme d'un développement en série en entière et en appliquant la relation précédemment démontrée à chaque terme de ce développement en série entière.
- $\langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle = \langle \psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle = E_\psi \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle - E_\psi \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = 0$, où l'on a introduit l'énergie propre E_ψ associée à l'état stationnaire $|\psi\rangle$: $\hat{H} |\psi\rangle = E_\psi |\psi\rangle$ (et donc $\langle \psi | \hat{H} = E_\psi \langle \psi |$ puisque l'énergie E_ψ est réelle et \hat{H} hermitique). Comme aucune hypothèse n'a été faite sur \hat{A} , on a donc directement $\langle [\hat{H}, \hat{X} \hat{P}] \rangle = 0$.
 - $[\hat{H}, \hat{X}] = \frac{1}{2M} [\hat{P}^2, \hat{X}] = -\frac{1}{2M} [\hat{X}, \hat{P}^2] = -\frac{i\hbar}{M} \hat{P}$. $[\hat{H}, \hat{P}] = [V(\hat{X}), \hat{P}] = i\hbar \frac{dV}{dX}$. La dernière égalité peut s'obtenir par exemple à partir des relations démontrées à l'exercice précédent en inversant le rôle de \hat{X} et \hat{P} .
 - $\langle [\hat{H}, \hat{X} \hat{P}] \rangle = 0 \Leftrightarrow \langle \hat{H}, \hat{X} \hat{P} \rangle = -\langle \hat{X} [\hat{H}, \hat{P}] \rangle \Leftrightarrow -i\hbar \langle \frac{\hat{P}^2}{M} \rangle = -i\hbar \langle \hat{X} \frac{dV}{dX} \rangle$ ce qui, pour un potentiel en loi de puissance donne directement la relation recherchée.
- $|\psi(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2(\pi x/a)$.
 $\langle x \rangle = \int_0^a \psi^*(x) x \psi(x) dx = \int_0^a x |\psi(x)|^2 dx = \frac{2a}{\pi^2} \int_0^\pi u \sin^2 u du = a/2$.
 $\langle x^2 \rangle = \int_0^a x^2 |\psi(x)|^2 dx = \frac{2a^2}{\pi^3} \int_0^\pi u^2 \sin^2 u du = a^3 (1/3 - 1/(2\pi^2))$.
 $\langle p \rangle = -i\hbar \int_0^a \psi^*(x) \frac{d}{dx} \psi(x) dx \propto \int_0^\pi \sin u \cos u du = 0$.
 $\langle p^2 \rangle = \hbar^2 \frac{2\pi}{a^2} \int_0^\pi \sin^2 u du = \hbar^2 \pi^2 / a^2$.
 $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\pi^2/3 - 2}$. On vérifie bien que $\sqrt{\pi^2/3 - 2} \approx 1.1 > 1$ afin de respecter l'inégalité de Heisenberg.
 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{M} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi) = 0$ car la fonction d'onde est réelle. L'état étudié est un état stationnaire du problème et il est donc attendu qu'il ne soit associé à aucun flux de probabilité.

CHAPITRE 4 : PRODUIT TENSORIEL

- $\dim = 2 \times 2 = 4$. $\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$

$$- \hat{\sigma}_z(1) \otimes \hat{\mathbb{1}}(2) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbb{1}}(1) \otimes \hat{\sigma}_z(2) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{\sigma}_z(1) \otimes \hat{\sigma}_z(2) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Les opérateurs $\hat{\sigma}_z(1)$ et $\hat{\sigma}_z(2)$ forment un ECO. Ils commutent parce qu'ils agissent sur deux espaces séparés (un pour chaque particule). Plus mathématiquement, on constate que les deux matrices les représentant dans la base choisie sont diagonales ce qui implique nécessairement la commutation des observables. D'autre part, ils forment un ensemble complet car une mesure conjointe des deux opérateurs donne quatre couples distincts de valeurs propres : $(1, 1)$, $(1, -1)$, $(-1, 1)$ et $(-1, -1)$.
- $|ss\rangle = (|++\rangle + |+-\rangle + |-+\rangle + |--\rangle)/2$. C'est un état séparable : $|ss\rangle = |s\rangle \otimes |s\rangle$
- Une mesure de $\hat{\sigma}_z(1)$ donne les valeurs propres de $\hat{\sigma}_z(1)$, soit ± 1 . Les probabilités associées sont respectivement $|(++\rangle + |+-\rangle)/2|^2 = 1/2$ et $|(+-\rangle + |--\rangle)/2|^2 = 1/2$. Ce résultat se retrouve directement en notant que cette observable n'agit que sur l'espace de la particule 1 et qu'on attend donc simplement les résultats d'une mesure de $\hat{\sigma}_z$ pour un système de 1 particule dans l'état $|s\rangle$. De même pour $\hat{\sigma}_z(2)$.
 Pour $\hat{\sigma}_z(1) \otimes \hat{\sigma}_z(2)$, les résultats possibles sont les valeurs propres ± 1 de cette observable (la matrice déterminée précédemment est déjà diagonale). Les probabilités se calculent de la même façon et valent toutes les deux $1/2$.
- $\langle aa|ss\rangle = \langle a|s\rangle \times \langle a|s\rangle = 0$, $\langle aa|sa\rangle = \langle a|s\rangle \times \langle a|a\rangle = 0$ et $\langle as|sa\rangle = \langle a|s\rangle \times \langle s|a\rangle = 0$.
- Les états propres sont $|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle$. Les énergies propres sont de la forme $E = (n_x + n_y + n_z + 3/2)\hbar\omega$ où $n_{x,y,z} \in \mathbb{N}$.
 - $d(E = 3\hbar\omega/2) = 1$ ($(n_x = 0, n_y = 0, n_z = 0)$), $d(E = 5\hbar\omega/2) = 3$ ($(n_x = 1, n_y = 0, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 1, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 0, n_z = 1)$) et $d(E = 7\hbar\omega/2) = 6$ ($(n_x = 2, n_y = 0, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 2, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 0, n_z = 2)$, $(n_x = 1, n_y = 1, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 1, n_z = 1)$, $(n_x = 1, n_y = 0, n_z = 1)$).

$$- \Phi(x, y, z) = \phi(x) \times \phi(y) \times \phi(z).$$

3. \hat{H} a une valeur propre dégénérée deux fois donc il ne peut former un ECOOC à lui seul. De même, après diagonalisation, on constate que \hat{A} la valeur propre +a dégénérée deux fois (l'autre valeur propre est -a). Les deux observables commutent et on peut les codiagonaliser dans la base $|a\rangle, (|b\rangle + |c\rangle)/\sqrt{2}, (|b\rangle - |c\rangle)/\sqrt{2}$. Dans cette base, à chaque vecteur propre est associé un couple distinct de valeurs propres : $(\hbar\omega_0, a)$, $(2\hbar\omega_0, a)$ et $(2\hbar\omega_0, -a)$. Le couple $\{\hat{A}, \hat{H}\}$ forme donc un ECOOC.

CHAPITRE 5 : SYMÉTRIES

- $\hat{\sigma}_x |+\rangle = |-\rangle$ et $\hat{\sigma}_x |-\rangle = |+\rangle$. La base $\mathcal{B} = \{|+\rangle, |-\rangle\}$ se transforme donc en la base $\mathcal{B}' = \{|-\rangle, |+\rangle\}$. $T_{\hat{\sigma}_z} = \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x^\dagger = \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_z$. La matrice de $-\hat{\sigma}_z$ dans la base \mathcal{B}' est bien la même que la matrice de $\hat{\sigma}_z$ dans la base \mathcal{B} .
- Soit $\{|n\rangle\}$ une base supposée discrète de l'espace de Hilbert. On a donc $\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$. Soit $|n'\rangle = \hat{U}|n\rangle$ le vecteur transformé par une opération unitaire \hat{U} . Alors $\langle n'|m'\rangle = \langle n|\hat{U}^\dagger \hat{U}|m\rangle = \langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$, puisque $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{1}$ pour un opérateur unitaire. Les vecteurs transformés forment donc bien une base.
- $\hat{T}_a = e^{-ia\hat{p}/\hbar}$. Donc $\hat{T}_a^\dagger = e^{+ia\hat{p}/\hbar}$ et donc $\hat{T}_a^\dagger \hat{T}_a = \hat{1}$
- Décomposons un état $|\psi\rangle$ sur la base des états positions $|\psi\rangle = \int d^3r \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$. D'où $\hat{\Pi}|\psi\rangle = \int d^3r \psi(\mathbf{r}) |-\mathbf{r}\rangle$. Un changement de variable $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ donne $\hat{\Pi}|\psi\rangle = \int d^3r \psi(-\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$ et donc $\langle \mathbf{r}|\hat{\Pi}|\psi\rangle = \psi(-\mathbf{r}) = \langle -\mathbf{r}|\psi\rangle$. Comme ce résultat est vrai pour tout $|\psi\rangle$ on a donc en toute généralité $\langle \mathbf{r}|\hat{\Pi} = \langle -\mathbf{r}|$. Or, en conjugant la définition de l'opérateur parité, on obtient d'autre part $\langle \mathbf{r}|\hat{\Pi}^\dagger = \langle -\mathbf{r}|$. Comme les vecteurs positions forment une base alors $\hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}$. Comme $\hat{\Pi}^2 = \hat{1}$, alors $\hat{\Pi}^{-1} = \hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger$ et donc l'opérateur est unitaire.
- Montrer que $\hat{\Pi}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{p}\rangle$
- D'une part, on a $\hat{\Pi}\hat{X}\hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = \hat{\Pi}\hat{X}|-\mathbf{r}\rangle = -x\hat{\Pi}|-\mathbf{r}\rangle = -x|\mathbf{r}\rangle$. D'autre part, on a $-\hat{X}|\mathbf{r}\rangle = -x|\mathbf{r}\rangle$. Comme ces égalités sont vraies pour tout vecteur d'une base on a $\hat{\Pi}\hat{X}\hat{\Pi} = -\hat{X}$ et donc \hat{X} est impair et de même pour les autres composantes cartésiennes. En partant du résultat de la question précédente et en suivant le même raisonnement, on démontre que $\hat{\mathbf{P}}$ est aussi impair.
- Comme \hat{X} et \hat{P}_y sont impairs, ils anticommulent avec $\hat{\Pi}$. Donc $(\hat{\Pi}\hat{X})(\hat{P}_y\hat{\Pi}) = (-\hat{X}\hat{\Pi})(-\hat{\Pi}\hat{P}_y) = \hat{X}\hat{\Pi}^2\hat{P}_y = \hat{X}\hat{P}_y$, ce qui prouve que l'opérateur considéré est pair.

- $\hat{S}^2 = (\hat{1} + \hat{P}_{21})^2/4 = (\hat{1} + \hat{P}_{21} + \hat{P}_{21} + \hat{P}_{21}^2)/4 = (\hat{1} + \hat{P}_{21})/2 = \hat{S}$ où l'on a utilisé $\hat{P}_{21}^2 = \hat{1}$. De même $\hat{A}^2 = \hat{A}$.
- $|\psi\rangle_S = (|\chi\phi\rangle + |\lambda\phi\rangle)/\sqrt{2}$. $|\psi\rangle_A = (|\chi\phi\rangle - |\lambda\phi\rangle)/\sqrt{2}$
- $|\psi\rangle_S = |\chi\chi\rangle$ car l'état est déjà symétrique. L'action de l'antisymétriseur sur $|\chi\phi\rangle$ donne zéro, ce qui signifie que l'on ne peut pas antisymétriser un état symétrique (comme attendu). Les deux sous-espace symétriques et antisymétriques sont orthogonaux.

CHAPITRE 6 : POTENTIEL PÉRIODIQUE 1

- On pose $\mathbf{a}_1 = au_x$, $\mathbf{a}_2 = au_y$ et $\mathbf{a}_3 = du_z$. $\mathcal{V} = a^2b = 52.3 \text{ \AA}^3$. $\mathbf{b}_1 = 2\pi/au_x$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi/au_y$, $\mathbf{b}_3 = 2\pi/du_z$. Numériquement, $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 1.93 \text{ \AA}^{-1}$ et $|\mathbf{b}_3| = 1.27 \text{ \AA}^{-1}$. On vérifie que $\mathcal{V}_K \mathcal{V} = (2\pi)^3$.

CHAPITRE 7 : POTENTIEL PÉRIODIQUE 2

- On a $\hat{T}_R V(\hat{\mathbf{r}}) \hat{T}_R^\dagger |\mathbf{r}\rangle = \hat{T}_R V(\hat{\mathbf{r}}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}\rangle = \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) T_R |\mathbf{r} - \mathbf{R}\rangle = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) |\mathbf{r}\rangle$. Comme V est périodique alors $\hat{T}_R V(\hat{\mathbf{r}}) \hat{T}_R^\dagger |\mathbf{r}\rangle = V(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$. D'autre part, on a aussi $V(\hat{\mathbf{r}}) |\mathbf{r}\rangle = V(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle$. On en conclut que l'opérateur $V(\hat{\mathbf{r}})$ se transforme en lui-même, ce qui est attendu pour un potentiel de même période que la translation effectuée.
- On a $[\hat{U}(t), \hat{T}_R] = 0$. Donc $\hat{T}_R \hat{U}\psi(t) = \hat{T}_R \hat{U}\psi(t_0) = \hat{U} \hat{T}_R \psi(t_0) = e^{ik\cdot\mathbf{R}} \hat{U}\psi(t_0)$. Donc $\hat{U}\psi(t_0)$ est un état propre de l'opérateur translation avec la valeur propre $e^{ik\cdot\mathbf{R}}$ qui est la même qu'à l'instant initial. Le système reste donc dans un état de Bloch de même quasi-moment \mathbf{k} .

CHAPITRE 8 : MOMENT CINÉTIQUE

- $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = [\hat{J}_x + i\hat{J}_y, \hat{J}_x - i\hat{J}_y] = -2i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = 2\hbar\hat{J}_z$.
- $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{4} - \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{4} = (\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+)/2 + \hat{J}_z^2$
- $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -\hbar^2 \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right]$. Ce commutateur se décompose en 4 termes. Seuls les couples faisant intervenir $\frac{\partial}{\partial z}$ d'une fonction de z sont non-nuls.

Donc $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -\hbar^2 \left(\left[y \frac{\partial}{\partial z}, z \frac{\partial}{\partial x} \right] + \left[-z \frac{\partial}{\partial y}, -x \frac{\partial}{\partial z} \right] \right)$. Considérons le premier commutateur : $y \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial x} \right) - z \frac{\partial}{\partial x} \left(y \frac{\partial}{\partial z} \right) = y \frac{\partial}{\partial x} + yz \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} - zy \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} = y \frac{\partial}{\partial x}$. De même le second commutateur donne $\left[-z \frac{\partial}{\partial y}, -x \frac{\partial}{\partial z} \right] = -x \frac{\partial}{\partial y}$. On en déduit $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$.

4. Spin 1/2 : $\hat{J}_x^2 = \hat{J}_y^2 = \hat{J}_z^2 = \hbar^2/4 \hat{1}$. Donc $\hat{J}^2 = 3\hbar^2/4 \hat{1}$. On a donc une matrice proportionnelle à l'identité (donc diagonale) et de valeurs propres (dégénérées) données par $\hbar^2 j(j+1)$ pour $j = 1/2$.

Spin 1 : dans la base des vecteurs propres de \hat{J}_z , $\hat{J}_x^2 \equiv \hbar^2/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\hat{J}_y^2 \equiv$

$\hbar^2/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ et $\hat{J}_z^2 \equiv \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Donc $\hat{J}^2 = 2\hbar^2 \hat{1}$. On a donc une matrice proportionnelle à l'identité (donc diagonale) et de valeurs propres (dégénérées) données par $\hbar^2 j(j+1)$ pour $j = 1$.

5. $\hat{R}_z(\alpha) \equiv \begin{pmatrix} e^{i\alpha m} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i\alpha(m-1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\alpha(m-2)} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha m} \end{pmatrix}$

CHAPITRE 9 : PARTICULES IDENTIQUES

- En notant que $\hat{x}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_i + \hat{a}_i^\dagger)$, on a $\langle \hat{x}_1 \hat{x}_2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \hat{a}_1 \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \rangle$. Il y a donc 16 termes à calculer mais seuls deux sont non nuls : $\langle 0| \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger |10\rangle = \langle 10| \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 |01\rangle = 1$. Donc $\langle \Psi | \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger | \Psi \rangle = \alpha^* \beta = \langle \Psi | \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 | \Psi \rangle^*$ ce qui donne bien $\langle \hat{x}_1 \hat{x}_2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \text{Re}(\alpha^* \beta)$.
- $\hat{A} \hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} \hat{P}_{\sigma} \hat{S}$. Or, d'une part, $\hat{P}_{\sigma} \hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma'} \hat{P}_{\sigma} \hat{P}_{\sigma'} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \hat{S}$ car une permutation quelconque de la somme de toutes les permutations possibles redonnent la même somme (dans un ordre différent). D'autre part, on a $\sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} = 0$. Donc $\hat{A} \hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} \hat{P}_{\sigma} \hat{S} = \frac{\hat{S}}{N!} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} = 0$.
- bosons : $(|\phi\phi\chi\rangle + |\phi\chi\phi\rangle + |\chi\phi\phi\rangle) / \sqrt{3}$. fermions : l'action de l'antisymétriseur donne 0 comme attendu puisqu'un état fermionique ne peut pas comprendre deux particules dans le même état.

- Dans le cas discernable, chaque particule peut occuper les trois états indépendamment de l'état des autres particules donc $N(\text{discernables}) = 3 \times 3 \times 3 = 27$. Dans le cas fermionique seul l'état global où chaque état individuel est occupé par une unique particule est acceptable donc $N(\text{fermions}) = 1$. Dans le cas bosonique, il y a 3 configurations où les trois particules sont dans le même état, 1 configuration où chaque état est occupé par une particule et 6 configurations où il y a un état inoccupé, un état simplement occupé et un état doublement occupé. Donc $N(\text{bosons}) = 3 + 1 + 6 = 10$. On constate que l'espace accessible pour des bosons ou fermions indiscernables est bien réduit par rapport à l'espace de Hilbert pour des particules discernables. On note aussi que les espaces symétrique et antisymétrique ne sont pas supplémentaires puisque $10 + 1 < 27$.

CHAPITRE 10 : OPÉRATEUR DENSITÉ

- Dans la base donnée, $\rho_1 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, $\rho_2 \equiv \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$. Pour le cas 1, $\mathcal{P}(+1) = 1$, $\mathcal{P}(-1) = 0$ et $\langle \hat{\sigma}_z \rangle = 1$. Pour le cas 2, $\mathcal{P}(+1) = 1/2$, $\mathcal{P}(-1) = 1/2$ et $\langle \hat{\sigma}_z \rangle = 0$.
- $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$ entraîne $\alpha = 1/2$. L'opérateur est hermitique. $\text{Tr} \hat{\rho}^2 = 1$ donc c'est un état pur. $\mathcal{P}(+1) = 1/2$. $\hat{\rho}(t) \equiv \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & e^{-2i\omega_0 t} \\ e^{2i\omega_0 t} & 1 \end{pmatrix}$.

CHAPITRE 11 : FERMIONS À $T = 0$

- 1D spin 1/2 non-relativiste (incluant la dégénérescence de spin) : $\rho(\varepsilon) = \frac{L\sqrt{2}}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$.
 $E(T=0) = Nk_B T_F/3$.
- 2D spin 1/2 non-relativiste (incluant la dégénérescence de spin) : $\rho(\varepsilon) = \frac{mS}{\pi\hbar^2}$.
 $E(T=0) = Nk_B T_F/2$.
- 3D spin 1/2 relativiste : $\rho(\varepsilon) = \frac{V\sqrt{\varepsilon - m^2 c^4}}{\pi^2(\hbar c)^3}$.

CHAPITRE 15 : PERTURBATIONS

- La correction au premier ordre est donnée par $\lambda \langle 0 | \hat{x}^4 | 0 \rangle$. La méthode algébrique conduit à calculer la quantité $\langle 0 | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | 0 \rangle$. La décomposition de l'opérateur donne 16 termes (attention \hat{a} et \hat{a}^\dagger ne commutent pas !). Parmi ces 16 termes ne vont contribuer que ceux qui font apparaître deux \hat{a} et deux \hat{a}^\dagger puisque le bra et le ket sont associés au même état. Parmi les 6 termes restants, sont non-nuls

uniquement les termes qui ont un \hat{a} à gauche et un \hat{a}^\dagger à droite puisqu'on étudie l'état $|0\rangle$. Reste donc deux termes : $\langle 0|\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger|0\rangle = 1$ et $\langle 0|\hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger|0\rangle = 2$. On a donc $\lambda\langle 0|\hat{x}^4|0\rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2 \langle 0|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4|0\rangle = 3\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2$ comme attendu.

Il est tout aussi simple de faire le calcul de $\langle 0|\hat{x}^4|0\rangle$ en représentation \mathbf{R} . En effet, en unités adimensionnées, $\langle 0|\hat{X}^4|0\rangle = \int dX \phi_0^2(X)X^4 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dX X^4 e^{-X^2} = \frac{3}{4}$. Ce qui donne, en repassant en unité dimensionnées, le résultat attendu.

2. Les deux niveaux d'énergie du premier état excité sont dégénérés. On est donc amené à diagonaliser la restriction de la perturbation dans le sous-espace propre associé. On note les deux vecteurs engendrant ce sous-espace $|01\rangle$ and $|10\rangle$. Nous devons alors expliciter la matrice dans la restriction dans cette base en déterminant ses éléments de matrice. Les éléments diagonaux sont nuls : $\langle 01|\hat{x}\hat{y}|01\rangle = \langle 10|\hat{x}\hat{y}|10\rangle = 0$ puisque l'opérateur \hat{x} étant impair, il ne peut pas coupler des états de même parité. Les deux éléments non diagonaux sont égaux puisque l'opérateur est hermitique avec ses éléments de matrice réels. On a $\langle 01|\hat{x}\hat{y}|10\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle 0|(\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)|1\rangle \langle 1|(\hat{a}_y + \hat{a}_y^\dagger)|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}$. On peut retrouver ce résultat en calculant les intégrales correspondant en représentation \mathbf{R} :

$$\langle 01|\hat{x}\hat{y}|01\rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \frac{1}{\pi} \int dXdY 2X^2Y^2 e^{-X^2} e^{-Y^2} = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

La perturbation s'écrit donc $\lambda \frac{\hbar}{2m\omega} \hat{\sigma}_x$. La diagonalisation est directe : les corrections en énergie sont donc données par $\pm \lambda \frac{\hbar}{2m\omega}$ et il y a levée de dégénérescence. Les états propres correspondant sont $(|01\rangle + |10\rangle)/\sqrt{2}$.

CHAPITRE 18 : ATOME D'HYDROGÈNE

Voir la figure 19.2.

CHAPITRE 19 : ÉVOLUTION TEMPORELLE

1. En reprenant l'approche du chapitre 2 pour obtenir le phénomène d'oscillation de Rabi (voir (2.17)), on obtient le résultat exact $\mathcal{P}_{g \rightarrow e} = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta^2} \sin^2[\sqrt{\omega_1^2 + \delta^2}t/2]$. Dans la limite perturbative, la probabilité de transition doit rester faible, ce qui peut s'obtenir de deux façons différentes. (i) lorsque le sinus et donc son argument restent petits : $\sqrt{\omega_1^2 + \delta^2}t \ll 1$. Dans cette limite, on a $\mathcal{P}_{g \rightarrow e} \approx \omega_1^2 t^2$, ce qui correspond à la parabole qui oscule le début de la courbe d'oscillation de Rabi. (ii) lorsque le préfacteur $\frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta^2}$ est petit, c'est-à-dire pour $\delta \gg \omega_1$. Dans cette

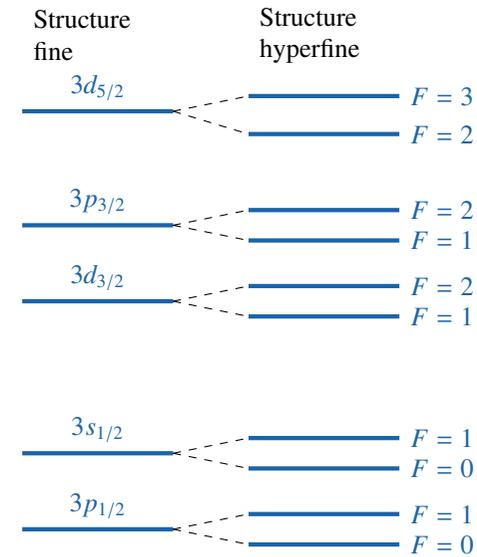


FIGURE 19.2 – Structure détaillée des niveaux $n = 3$ de l'atome d'hydrogène. La structure fine a été représentée dans l'ordre réel mais sans respecter les échelles. La structure hyperfine est purement schématique.

limite on a $\mathcal{P}_{g \rightarrow e} \approx \frac{\omega_1^2}{\delta^2} \sin^2[|\delta|t/2]$, ce qui correspond à une oscillation toujours de faible amplitude.

Comparons ces résultats avec ceux que l'on obtient en utilisant la formule perturbative du cours (voir (19.16)). On obtient $\mathcal{P}_{g \rightarrow e} \approx \omega_1^2 \sin^2(\delta t)/\delta^2$. Dans la limite des temps courts (cas (i)), on retrouve $\mathcal{P}_{g \rightarrow e} \approx \omega_1^2 t^2$. Dans la limite des grands δ (cas (ii)), on retrouve $\mathcal{P}_{g \rightarrow e} \approx \frac{\omega_1^2}{\delta^2} \sin^2[|\delta|t/2]$