



Formation Ingénieur Civil des Mines
2ième année
2023-2024

Physique quantique avancée et applications

Enseignants:

Sébastien Fumeron et Sébastien Lebègue

Table des matières

Introduction et prérequis	i
1 Postulats et outils de base	1
1.1 Rappels sur les espaces de Hilbert	1
1.2 Premiers postulats de la Mécanique Quantique	4
1.3 Quelques exemples d'observables	6
1.3.1 Observable énergie	6
1.3.2 Observable position - Représentation position	9
1.3.3 Observable impulsion - Représentation impulsion	12
1.4 Opérations sur les observables et les opérateurs	14
1.4.1 Commutateur	14
1.4.2 Propriétés statistiques des observables	16
1.4.3 Inégalités de Heisenberg généralisées	18
2 Dynamique Quantique	21
2.1 Equation de Schrödinger en représentation position	21
2.2 Description en fluide de probabilité	22

2.3	Une spécificité quantique : l'effet tunnel	23
2.4	Présence d'un champ gravitationnel**	25
2.5	Les trois points de vue de la dynamique quantique**	26
2.5.1	Point de vue de Schrödinger**	26
2.5.2	Point de vue d'Heisenberg**	27
2.5.3	Point de vue de l'interaction**	29
3	Le moment cinétique	33
3.1	Groupes SO(3) et SU(2)**	33
3.2	Quantification canonique du moment cinétique	36
3.3	Moment cinétique orbital	41
3.3.1	Equations aux valeurs propres en représentation position	41
3.3.2	Valeurs propres - Harmoniques sphériques	43
3.4	Moment cinétique de spin	45
3.4.1	Propriétés générales de l'opérateur de spin	45
3.4.2	Spin $\frac{1}{2}$	47
3.4.3	Composition de spins 1/2	50
3.5	Composition de moments cinétiques quelconques**	54
4	L'oscillateur harmonique à une dimension	56
4.1	Opérateurs de création et d'annihilation	56
4.2	Etude des états propres	59
4.2.1	Spectre du Hamiltonien	59

4.2.2	Kets propres	61
4.2.3	Fonctions d'onde	62
4.3	Propriétés statistiques de l'oscillateur harmonique	63
4.4	Etats cohérents	65
4.5	Application : la spectroscopie vibrationnelle	68
4.5.1	Réduction au centre de masse	68
4.5.2	Traitement quantique	69
4.5.3	Aspects pratiques de la spectroscopie IR	70
5	Atome d'hydrogène et systèmes hydrogénéoïdes	72
5.1	Traitement de l'atome d'hydrogène	73
5.1.1	Cas "classique" pour l'atome d'hydrogène	73
5.1.2	Cas quantique pour l'atome d'hydrogène	73
5.2	Systèmes hydrogénéoïdes	80
5.2.1	Isotopes de l'hydrogène	80
5.2.2	Cas d'ions hydrogénéoïdes	80
6	Méthodes d'approximation et applications dans le cas de l'atome d'hydrogène	82
6.1	Méthode des perturbations stationnaires	82
6.1.1	Généralités	82
6.1.2	États et valeurs propres dans le cas non dégénéré	83
6.1.3	États et valeurs propres dans le cas dégénéré	85
6.2	Atome d'hydrogène : autres interactions	86

6.2.1	Quelques éléments de théorie de la relativité restreinte	86
6.2.2	Structure fine	87
6.2.3	Effet Lamb	90
6.2.4	Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène	91
6.3	Effets d'une perturbation extérieure	92
6.3.1	Effet Zeeman	92
6.3.2	Effet Stark	92
7	Systèmes polyélectroniques	95
7.1	Hamiltonien d'un système et approximation de champ central	95
7.1.1	Présentation et perturbation	95
7.1.2	Approximation du champ central	96
7.1.3	Approximation orbitalaire	97
7.1.4	Exemple de potentiel et règle de Slater	98
7.2	États propres d'un système polyélectronique	99
7.2.1	Spin-orbitale	100
7.2.2	Opérateur permutation et postulat de symétrisation	100
7.2.3	Cas des fermions - déterminant de Slater	102
7.3	Vers la classification périodique	102
7.3.1	Principe d'exclusion de Pauli (électrons)	102
7.3.2	Règle de Klechkowski-Madelung	102
7.3.3	Règles de Hund	103

8	Particule chargée dans un champ électromagnétique	105
8.1	Rappels d'électrodynamique classique	105
8.2	De l'équation de Schrödinger à la théorie de Maxwell	108
8.2.1	Invariance de phase	108
8.2.2	L'électromagnétisme comme théorie de jauge	109
8.3	Applications	112
8.3.1	Les niveaux de Landau	112
8.3.2	L'effet Aharonov-Bohm**	113
9	Magnétisme atomique	117
9.1	Approche classique	117
9.2	Effet du moment orbital	118
9.2.1	Terme paramagnétique	120
9.2.2	Terme diamagnétique	120
9.3	Effet du spin	122
9.3.1	Un mystère : l'effet Zeeman anomal	122
9.3.2	Applications astrophysiques	124
10	Introduction aux interactions rayonnement–matière	127
10.1	Des problèmes insurmontables	127
10.1.1	Nombre de particules variables	127
10.1.2	Masse de l'électron	128
10.2	Quantification des degrés de liberté du champ libre	129

10.2.1	Quelques rappels d'analyse de Fourier	130
10.2.2	Le champ libre comme oscillateur dans l'espace réciproque	131
10.2.3	Hamiltonien atome+champ	134
10.3	Eléments de physique du LASER	135
10.3.1	Principe	135
10.3.2	Propriétés spectrales	138
10.3.3	Aspects pratiques et modes de fonctionnement	139
11	Théorie des collisions	142
11.1	Introduction	142
11.2	Etats stationnaires de diffusion	143
11.3	Développement de Born	146
11.4	Conclusion	147
12	Influence de l'environnement sur les niveaux d'énergie atomiques - Théorie du champ cristallin	148
12.1	Action de l'environnement sur les niveaux des ions	148
12.1.1	Champ très faible : exemple de l'euprium trivalent	149
12.1.2	Champ faible : exemple de l'ion vanadium trivalent	151
12.1.3	Champ fort	151
12.1.4	Champ faible, champ fort : un modèle simplifié	154
13	La formulation de Feynman de la mécanique quantique	156
13.1	Insuffisances de la formulation orthodoxe	156
13.2	L'expérience d'Young revue et corrigée par Feynman	159

13.3 Postulats de quantification de Feynman	161
A Deux particules en interaction, mouvement du centre de masse et mouvement relatif	166
A.1 Généralités	166
A.2 Hamiltonien	167
A.3 Cas d'un potentiel non dépendant de \vec{R} , séparation des variables	167
A.4 Cas d'un système comme l'hydrogène	168
B Moment cinétique, rappels, généralités et composition	170
B.1 Observable moment cinétique	170
B.1.1 Définition	170
B.1.2 Commutation et moment cinétique "général" J	171
B.1.3 États propres, valeurs propres	172
B.1.4 Quantification de j et m	174
B.2 Opérateur moment cinétique orbital, représentation en coordonnées sphériques	175
B.3 Composition de moments cinétique	177
B.3.1 Moment cinétique de spin	177
B.3.2 Cas d'un spin 1/2 et matrices de Pauli	178
B.3.3 Addition de deux moments cinétique	179
B.3.4 Base couplée, découplée et cas de deux spins 1/2	179
B.3.5 Représentation matricielle	180

Introduction et prérequis

Les trois premiers chapitres de ce cours constituent - à quelques exceptions près - une révision des notions vues en première année et à ce titre, ils n'ont pas pour vocation de remplacer l'intégralité du cours de 1A. Les élèves suivant ce module sont donc fortement encouragés à relire leurs notes de cours/polycopié du cours de mécanique quantique de première année pour plus de détails.

Les sections comportant un double astérisque ** peuvent être omises en première lecture et font office d'approfondissement du présent cours.

Une section de ce polycopié est issue (avec quelques modifications mineures) du cours donné précédemment par Christophe Celindano et Emilie Gaudry intitulé "Physique atomique : Au coeur de la matière, les atomes" que nous remercions pour leur travail.

Chapitre 1

Postulats et outils de base

1.1 Rappels sur les espaces de Hilbert

Généralités Un espace de Hilbert \mathbf{E}_H est un espace vectoriel complexe, de dimension finie ou infinie, complet (toute suite de Cauchy converge dans \mathbf{E}_H), séparable (existence d'une base orthonormée) et muni d'un produit scalaire hermitien. En Mécanique Quantique, on utilise une convention particulière de notation : la notation de Dirac.

— Tout vecteur élément de \mathbf{E}_H est appelé **ket** et noté $|\psi\rangle$.

— A tout ket correspond un vecteur de l'espace dual \mathbf{E}_H^* de \mathbf{E}_H , appelé **bra** et noté $\langle\phi|$.

Connaissant les composantes d'un bra dans une base donnée, on détermine son ket par conjugaison hermitique (transposition+conjugaison).

• Le produit scalaire sur \mathbf{E}_H est une forme hermitienne, i.e. une application qui associe à tout couple de vecteurs $|\phi\rangle, |\psi\rangle$ un nombre complexe noté $\langle\psi|\phi\rangle$ défini par les deux propriétés :

$$\langle\phi|\lambda\psi_1 + \mu\psi_2\rangle = \lambda\langle\phi|\psi_1\rangle + \mu\langle\phi|\psi_2\rangle \quad (1.1)$$

$$\langle\phi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\phi\rangle \quad (1.2)$$

Une forme hermitienne est positive ($\forall|\psi\rangle \in \mathbf{E}_H, \langle\psi|\psi\rangle \geq 0$) et définie ($\langle\psi|\psi\rangle = 0 \Leftrightarrow |\psi\rangle = 0$). Elle obéit à l'inégalité de Schwartz :

$$|\langle\psi|\phi\rangle|^2 \leq \langle\psi|\psi\rangle \langle\phi|\phi\rangle \quad (1.3)$$

De (1.1) et (1.2), il résulte que donc le produit hermitien est linéaire à droite et antilinéaire à gauche. La plupart du temps, les kets seront normés.

Exemple important dans la pratique : l'ensemble des fonctions de carré sommable $L^2(\mathbf{R})$ muni du produit hermitien

$$\langle f|g\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x)g(x)dx \quad (1.4)$$

forme un espace de Hilbert de dimension infinie. En particulier, on notera que *le produit scalaire de deux vecteurs coïncide avec celui des fonctions qui leurs sont associées.*

Opérateurs Un opérateur linéaire \hat{A} sur \mathbf{E}_H fait correspondre à tout ket $|\psi\rangle$ un ket $|\phi\rangle$ selon

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle \quad (1.5)$$

On appelle élément de matrice de \hat{A} entre $\langle\phi|$ et $|\psi\rangle$ le produit scalaire $\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle$. Le conjugué hermitique ou adjoint de \hat{A} est noté \hat{A}^+ et est défini par :

$$\langle\phi|\hat{A}^+|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle^* \quad (1.6)$$

Il faut bien noter que la conjugaison hermitique d'un produit d'opérateurs inverse l'ordre du produit selon la formule $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$.

Remarque : on trouve encore dans la littérature les notations ambiguës $|\hat{A}\psi\rangle$ ou encore $\langle\hat{A}\psi|$. Il s'agit d'un raccourci d'écriture qui sert juste à signifier de façon condensée :

$$\begin{aligned} |\hat{A}\psi\rangle &= \hat{A}|\psi\rangle \\ \langle\hat{A}\psi| &= \langle\psi|\hat{A}^+ \end{aligned}$$

• Un opérateur est **autoadjoint** (ou hermitique ou hermitien) si $\hat{A} = \hat{A}^+$. Il est unitaire si $\hat{A}^{-1} = \hat{A}^+$. Pour obtenir le conjugué hermitien d'une expression quelconque, il faut :

1. conjuguer les nombres complexes
2. remplacer les kets par les bras et vice-versa
3. remplacer les opérateurs par leurs adjoints
4. inverser l'ordre des différents symboles non scalaires

Exemple : Le conjugué hermitique de $\lambda|\phi\rangle\langle\psi|\hat{A}^+\hat{B}$ est donc $\lambda^\hat{B}^+\hat{A}|\psi\rangle\langle\phi|$.*

• Le nombre complexe a_n est une valeur propre de l'opérateur \hat{A} associée au vecteur propre $|\psi_n\rangle$ si :

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle \quad (1.7)$$

Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont toujours réelles et les sous-espaces propres associés à deux valeurs propres distinctes sont orthogonaux. Une valeur propre est dite dégénérée d'ordre g_n s'il existe g_n vecteurs indépendants qui sont tous vecteurs de \hat{A} avec la même valeur propre :

$$\hat{A}|\psi_n^i\rangle = a_n|\psi_n^i\rangle \text{ avec } i=1,2,..g_n \quad (1.8)$$

Dans ce cas, les vecteurs propres associés à la même valeur propre sont aussi orthogonaux entre eux, de sorte que :

$$\langle\psi_p^j|\psi_n^i\rangle = \delta_{np}\delta_{ij} \quad (1.9)$$

avec δ_{ij} le symbole de Kronecker qui vaut 1 si $i=j$ et 0 sinon. L'opérateur défini par

$$\hat{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (1.10)$$

est le **projecteur** sur le sous-espace propre de a_n . Il est hermitique et possède la propriété $\hat{P}_n^2 = \hat{P}_n$. Ses seules valeurs propres sont 0 et 1.

En dimension infinie, une propriété fondamentale des opérateurs autoadjoints est donnée par le **théorème de Riesz** : **on peut toujours décomposer de manière unique l'identité et un opérateur hermitique \hat{A} sur la base des vecteurs propres de cet opérateur (principe de décomposition spectrale)**. Autrement dit, on a (chaque fois qu'une valeur propre n'est pas dégénérée, on posera $g_n = 1$) :

$$\hat{I} = \sum_{n=1}^{+\infty} \hat{P}_n = \sum_{n=1}^{+\infty} \sum_{i=1}^{g_n} |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (\text{relation de fermeture}) \quad (1.11)$$

$$\hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n = \sum_{n=1}^{+\infty} \sum_{i=1}^{g_n} a_n |\psi_n^i\rangle \langle \psi_n^i| \quad (1.12)$$

Une conséquence importante de (1.11) est que tout ket $|\psi\rangle$ se décompose selon :

$$\forall |\psi\rangle, |\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} C_n^i |\psi_n^i\rangle \quad \text{avec } C_n^i = \langle \psi_n^i | \psi \rangle \quad (1.13)$$

Par conséquent, l'ensemble des vecteurs propres d'un opérateur autoadjoint forme un système complet pour l'espace de Hilbert \mathbf{E}_H .

Quelques fonctions d'opérateurs Le **commutateur** de deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} est défini par :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.14)$$

Lorsque deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent (on dit aussi qu'ils sont compatibles), i.e. $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, tout sous-espace propre de l'un est sous-espace propre de l'autre et on peut construire une base orthonormée de \mathbf{E}_H constituée des vecteurs propres communs à \hat{A} et \hat{B} .

La **trace** d'un opérateur \hat{A} est la somme de ses éléments de matrice diagonaux. Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base orthonormée discrète de l'espace de Hilbert, alors

$$Tr \hat{A} = \sum_n \langle u_n | \hat{A} | u_n \rangle \quad (1.15)$$

C'est un invariant : lorsque l'on change de base, la trace garde la même valeur. La trace d'un produit d'opérateurs est invariante par permutation circulaire sur le produit de ces opérateurs.

1.2 Premiers postulats de la Mécanique Quantique

La Mécanique Quantique peut se résumer en sept postulats de base, auxquels se rajouteront plus loin trois postulats sur le spin et un postulat de symétrisation. Historiquement, elle a été construite à partir de la *forme hamiltonienne* de la Mécanique Classique : il existe en effet un certain nombre de règles dites de correspondance (postulat 7) qui permettent d'obtenir les lois quantiques (par exemple l'équation de Schrödinger) à partir des équations de Hamilton décrivant une particule classique. Notons qu'il existe également des approches lagrangiennes de la Mécanique Quantique, l'une due à Richard Feynman (la formulation dite en "intégrale de chemin") et l'autre due à Julian Schwinger. Voyons maintenant les énoncés des premiers postulats :

Postulat 1 : à tout système physique correspond un espace de Hilbert \mathbf{E}_H . L'état du système est totalement défini à chaque instant par un ket normé $|\psi\rangle$ de cet espace.

Toute combinaison linéaire de kets constitue donc un état accessible pour le système : c'est le principe de superposition. Les coefficients de la combinaison sont des nombres complexes, ce qui explique nombre de phénomènes quantiques sans équivalents en physique classique¹.

Pour décrire un système quantique donné, il faut commencer par définir son espace de Hilbert en considérant les degrés de liberté du système. L'espace de Hilbert \mathbf{E}_H d'un système comprenant N degrés de liberté est le produit tensoriel des N espaces de Hilbert associés à chaque degré de liberté :

$$\mathbf{E}_H = E_1 \otimes E_2 \dots \otimes E_n$$

Par exemple, pour un système de deux particules P_1 et P_2 (espaces de Hilbert respectifs E_1 de dimension N_1 et E_2 de dimension N_2), l'espace de Hilbert des états à deux particules est le produit tensoriel de espaces de Hilbert de chaque particule $\mathbf{E}_H = E_1 \otimes E_2$ (dimension $N = N_1 N_2$) et les kets d'état sont les N produits $|\psi\rangle_{i_1} \otimes |\psi\rangle_{i_2}$.

Postulat 2 : à toute grandeur physique mesurable a est associée un opérateur linéaire hermitique \hat{A} agissant dans \mathbf{E}_H . Cet opérateur est appelé une observable.

Pour un système composé de deux particules (espace des états $\mathbf{E}_H = E_1 \otimes E_2$), l'observable liée à l'énergie totale du système s'écrit en toute rigueur $\hat{H} = \hat{H}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{H}_2$ pour pouvoir s'appliquer aux kets $|\psi\rangle_{i_1} \otimes |\psi\rangle_{i_2}$, mais dans la pratique, on omet les opérateurs identités et on écrit $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$.

1. En effet, étant des nombres complexes, les termes de la combinaison linéaire présentent des déphasages bien définis les uns vis-à-vis des autres, ce qui permet l'apparition d'interférences. C'est précisément la disparition de ces effets d'interférences à l'échelle macroscopique (décohérence) qui caractérise le passage du domaine quantique au domaine classique.

Postulat 3 (principe de quantification) : les seuls résultats possibles de la mesure de a sont les valeurs propres $\{a_n\}$ de l'observable \hat{A} .

C'est le postulat 3 qui impose l'hermiticité des observables (postulat 2) : en effet, les résultats de mesures sont toujours des valeurs propres d'observables et doivent donc être réels. Une condition nécessaire est effectivement que les opérateurs soient autoadjoints, mais ce n'est pas une condition suffisante. Il est possible de définir un critère moins strict, l'invariance PT (voir Carl M Bender. PT-symmetric quantum theory. 2015 J. Phys. : Conf. Ser. 631 012002).

Postulat 4 (principe de décomposition spectrale) : pour un système dans l'état $|\psi\rangle$, la probabilité d'obtenir comme résultat de la mesure de a la valeur a_n est

$$\mathcal{P}(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \psi | \psi_n^i \rangle|^2 = \langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle \quad (1.16)$$

Ce postulat est une conséquence du théorème de Riesz, qui suppose que chaque état $|\psi\rangle$ se décompose sur la base des sous-espaces propres d'une observable \hat{A} .

Postulat 5 (principe de réduction du paquet d'onde) : immédiatement après la mesure de a ayant donné la valeur a_n , l'état du système est la projection normée de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_n ^a :

$$\frac{\hat{P}_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_n | \psi \rangle}} = \frac{\hat{P}_n |\psi\rangle}{\sqrt{\mathcal{P}(a_n)}} \quad (1.17)$$

^a. Si la valeur propre est non-dégénérée, cet état est simplement $|\psi_n\rangle$.

Les postulats 4 et 5 indiquent que la notion de mesure en Mécanique Quantique acquiert un statut fondamentalement différent de celui en Mécanique Classique : elle ne correspond plus à la lecture passive de données préexistantes, mais il s'agit d'un **processus actif** de projection du système dans un état propre de l'observable associé à la mesure.

Postulat 6 (équation d'évolution) : soit $|\psi(t)\rangle$ l'état du système à un instant t , tant que le système n'est soumis à aucune observation, son évolution est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (1.18)$$

avec \hat{H} l'observable énergie ou *Hamiltonien* du système. C'est une équation différentielle du premier ordre en temps : la donnée d'un état initial $|\psi(t_0)\rangle$ suffit donc à déterminer $|\psi(t)\rangle$. **Un vecteur**

d'état évolue donc de façon déterministe, l'indéterminisme n'apparaît qu'au moment de la mesure (et après une relaxation suffisante du système, sinon on peut toujours appliquer le principe de réduction du paquet d'onde). En Mécanique Classique, l'équation d'évolution d'une grandeur (assortie de conditions initiales) permettait de prévoir les résultats d'une mesure sur cette grandeur. En Mécanique Quantique, ce n'est plus le cas : l'équation de Schrödinger ne permet aucune prédiction sur le résultat d'une mesure.

Postulat 7 (règles de correspondance) : pour obtenir une transcription quantique d'un problème de mécanique classique, on part généralement d'une formulation hamiltonienne et on applique les deux règles suivantes

- On construit l'observable \hat{A} en remplaçant dans l'expression classique de a convenablement symétrisée les vecteurs position \mathbf{r} et son moment conjugué \mathbf{p} (=impulsion, en l'absence de champ magnétique) par leurs observables $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$ (par exemple $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ devient $\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{r}})$).
- Pour deux grandeurs (a, b) associées aux observables (\hat{A}, \hat{B}) , on fait correspondre au crochet de Poisson de la mécanique classique $\{a, b\}$ le commutateur $\frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]$.

1.3 Quelques exemples d'observables

Une conséquence du postulat 4 est qu'il n'est possible de connaître simultanément deux grandeurs physiques a et b relatives à un système dans l'état $|\psi\rangle$ qu'à condition que leurs observables commutent. En effet, dans ce cas, appliquer successivement à ψ \hat{A} puis \hat{B} conduit au même résultat que la mesure de \hat{B} puis de \hat{A} , car le vecteur d'état résultant de la mesure est vecteur propre commun à \hat{A} et \hat{B} (cf. section 1.1).

De plus, dans la pratique, il peut arriver qu'on ait à faire à des observables possédant des valeurs propres dégénérées. On introduit alors la notion d'**ensemble complet d'observables qui commutent** (ECOC) : tous les opérateurs de l'ECOC commutent tous deux à deux, de sorte que l'on peut construire une base de l'espace des états unique et commune à tous (les valeurs propres ne sont pas dégénérées pour cette base). Tout le travail préparatoire à l'étude d'un problème quantique réside dans le choix d'une **représentation**, c'est-à-dire d'une base pertinente déduite d'un ECOC pour développer les kets d'état. Nous allons voir dans cette section quelques exemples d'observables, dont certaines permettent de définir assez naturellement des représentations.

1.3.1 Observable énergie

- D'après l'équation de Schrödinger, l'évolution de l'état $|\psi\rangle$ d'un système est entièrement déterminée par la donnée du **Hamiltonien** \hat{H} , qui est l'observable associée à l'énergie. On l'obtient à partir du Hamiltonien classique du système en appliquant le postulat 7.

Exemple : pour une particule dans un potentiel scalaire $V(\mathbf{r})$, le Hamiltonien classique s'écrit $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$. Comme aucun des deux termes ne fait intervenir de produit d'opérateurs ne commutant pas entre eux, aucune symétrisation n'est nécessaire et l'observable correspondant est $\hat{H}(\hat{r}, \hat{p}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r})$.

Comme \hat{H} est hermitique, la norme d'un ket est conservée :

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (1.19)$$

Démonstration :

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \left[\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \left[\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right]$$

Or, d'après (1.18), on a :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H} | \psi(t) \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | &= \frac{-1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H}^+ \\ \Rightarrow \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H} - \hat{H}^+ | \psi(t) \rangle = 0 \end{aligned}$$

• Les valeurs propres du Hamiltonien correspondent aux niveaux d'énergie mesurables du système : c'est l'origine de la quantification de l'énergie. Lorsque le Hamiltonien d'un système ne dépend pas explicitement du temps, on dit que le système est **conservatif** (ou isolé). Dans ce cas, les valeurs propres et vecteurs propres du Hamiltonien ne dépendent pas du temps. Elles sont déterminées par "l'équation de Schrödinger indépendante du temps" :

$$\hat{H} | \phi_n \rangle = E_n | \phi_n \rangle \quad (1.20)$$

L'évolution temporelle d'un état propre $| \phi_n \rangle$ du Hamiltonien est donnée par :

$$\boxed{| \psi_n(t) \rangle = e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} | \phi_n \rangle} \quad (1.21)$$

Démonstration : en multipliant chaque membre de (1.20) par $e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$, il vient :

$$\begin{aligned} e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \hat{H} | \phi_n \rangle &= E_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} | \phi_n \rangle \\ \Leftrightarrow \hat{H} \left[e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} | \phi_n \rangle \right] &= \frac{\hbar}{-i} \frac{d}{dt} \left[e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} | \phi_n \rangle \right] \\ \Leftrightarrow \hat{H} | \psi_n(t) \rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} | \psi_n(t) \rangle \end{aligned}$$

L'équation de Schrödinger (1.18) est donc vérifiée par un vecteur $|\psi_n(t)\rangle$ dont la valeur à l'instant initial est $|\psi_n(0)\rangle = |\phi_n\rangle$: $|\psi_n\rangle$ représente donc l'état à un instant $t > 0$ d'un système initialement dans l'état propre $|\phi_n\rangle$.

Les vecteurs $|\psi_n(t)\rangle$ et $|\phi_n\rangle$ ne diffèrent que d'un facteur de phase global et représentent donc le même état. Ceci est rendu encore plus évident à l'aide de la définition de la valeur moyenne d'une observable quelconque \hat{A} (ne dépendant pas du temps) :

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_n \rangle$$

Lorsqu'un système isolé se trouve dans un état propre de \hat{H} (par exemple après une mesure d'énergie), plus aucune grandeur physique n'évolue donc dans le temps (même en effectuant des mesures, car la réduction du paquet d'onde conduit à la valeur a_n avec une probabilité de 1). Pour cette raison, on appelle les états propres $|\phi_n\rangle$ du Hamiltonien des **états stationnaires**. La mesure de l'énergie d'un système conservatif fixe donc définitivement l'énergie du système à la valeur propre de \hat{H} ainsi mesurée. Comme \hat{H} est une observable, on peut en outre décomposer tout vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ selon sa base propre :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n A_n |\psi_n(t)\rangle = \sum_n A_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |\phi_n\rangle \quad (1.22)$$

Démonstration : la relation de fermeture conduit à :

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi(0)\rangle = \sum_n A_n |\phi_n\rangle \\ |\psi(t)\rangle &= \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi(t)\rangle \end{aligned}$$

Or, en multipliant l'équation de Schrödinger par $\langle \phi_n |$, on a :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi_n | \psi(t)\rangle &= \langle \phi_n | \hat{H} | \psi(t)\rangle = E_n \langle \phi_n | \psi(t)\rangle \\ \Rightarrow \frac{d \langle \phi_n | \psi(t)\rangle}{\langle \phi_n | \psi(t)\rangle} &= \frac{-iE_n}{\hbar} dt \\ \Rightarrow \langle \phi_n | \psi(t)\rangle &= \langle \phi_n | \psi(0)\rangle e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} = A_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \\ \Rightarrow |\psi(t)\rangle &= \sum_{n=0}^{+\infty} A_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |\phi_n\rangle \end{aligned}$$

Si on connaît complètement les kets propres $\{|\phi_n\rangle\}_n$ et l'ensemble des coefficients A_n de la combinaison linéaire dans l'état initial, on connaît l'état du système $\forall t$.

Cette propriété permet de comprendre les oscillations de saveur des neutrinos électroniques (émis en radioactivité β^+) : si on prépare à un instant $t = 0$ la saveur du neutrino dans un état $|\nu_e\rangle$ (que l'on admet ne pas être un état propre du Hamiltonien), alors il s'écrit comme une combinaison linéaire d'états stationnaires. A un instant ultérieur $t > 0$, il aura évolué selon (1.22) et on aura donc

$|\langle \nu_e | \nu(t) \rangle|^2 = |\sum_n |A_n|^2 \exp(-iE_n t/\hbar)|^2 \neq 1$. Une mesure ultérieure de la saveur du neutrino ne donnera pas avec certitude la saveur électronique, mais la saveur muonique ou tauique (ce phénomène a été vérifié avec l'expérience KamLAND).

1.3.2 Observable position - Représentation position

- Pour toute fonction f de carré sommable, on a la propriété :

$$f(\mathbf{u}) = \int d^3r \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

Avec la définition (1.4), on voit donc que la valeur prise par une fonction f en un point \mathbf{u} peut s'interpréter comme le produit scalaire d'un (contra)vecteur représentant cette fonction avec un (co)vecteur associé à la fonction delta de Dirac : en d'autres termes, le scalaire $f(\mathbf{u})$ est la composante de f sur la fonction $\xi_{\mathbf{r}}(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r})$. Plus généralement, la fonction f peut être développée sur la base continue des fonctions delta de Dirac : à chaque fonction $\xi_{\mathbf{r}}(\mathbf{u})$, on va donc associer un ket de base $|\mathbf{r}\rangle$ et ces kets de base vérifient les relations d'orthonormalisation et de fermeture suivantes :

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \int d^3u \xi_{\mathbf{r}'}^*(\mathbf{u}) \xi_{\mathbf{r}}(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (1.24)$$

$$\hat{I} = \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \quad (1.25)$$

- La décomposition de tout ket d'état $|\psi\rangle$ sur la base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ s'obtient directement à partir de la relation de fermeture :

$$|\psi\rangle = \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (1.26)$$

C'est la représentation $\{\hat{\mathbf{r}}\}$ ou représentation position d'un ket d'état. Dans cette expression, on appelle **fonction d'onde** au point $\mathbf{r} = (x, y, z)$ (et à l'instant t) la quantité notée $\psi(\mathbf{r}, t)$ et définie par :

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle} \quad (1.27)$$

$\psi(\mathbf{r}, t)$ est la grandeur fondamentale de la Mécanique Ondulatoire et c'est initialement par rapport à elle qu'a été établie l'équation de Schrödinger. On retiendra donc qu'on passe du formalisme de Dirac à celui de la Mécanique Ondulatoire juste en appliquant la relation de fermeture. En pratique, on considèrera la fonction d'onde toujours comme élément d'un espace de Schwartz, i.e. de classe C^∞ et à décroissance rapide (elles décroissent plus vite que tout polynôme en l'infini). Elle permet en fait de mieux visualiser ce qu'est un ket d'état : un ket est un vecteur d'un espace de Hilbert, et comme tout vecteur, il est donné par un ensemble de composantes qui varient d'un système de coordonnées (en Mécanique Quantique on parlera de représentation) à l'autre : ce sont les fonctions

d'ondes associées à une représentation donnée. Si on considère la base discrète $\{ |i\rangle \}$ définie par :

$$|i\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \text{ (ième ligne)} \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

alors les composantes d'un vecteur d'état $|\psi\rangle$ s'écrivent :

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi(1) \\ \psi(2) \\ \vdots \\ \psi(n) \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

En conjuguant hermitiquement le vecteur $|i\rangle$, on voit que le produit scalaire avec $|\psi\rangle$ donne :

$$\langle i|\psi\rangle = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0) \begin{pmatrix} \psi(1) \\ \psi(2) \\ \vdots \\ \psi(i) \\ \vdots \\ \psi(n) \end{pmatrix} = \psi(i)$$

ce qui concorde bien avec (1.27). Lorsque la base est continue (i.e. la base $\{ |i\rangle \}$ est remplacée par celle des fonctions de Dirac $\xi_{\mathbf{r}}(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r})$), on se retrouve avec un vecteur ayant un nombre infini dénombrable de composantes, mais on peut garder en tête l'image (1.28) : la fonction d'onde en un point \mathbf{r} est la composante du ket d'état $|\psi\rangle$ selon le vecteur $|\mathbf{r}\rangle$ de la base continue qui définit la représentation position. Dans l'interprétation de Born, la fonction d'onde est liée à la densité de probabilité de présence $\rho(\mathbf{r}, t)$ d'une particule au point \mathbf{r} et à l'instant t :

$$\boxed{d^3\mathcal{P} = \rho(\mathbf{r}, t)d^3\mathbf{r} \text{ où } \rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2} \quad (1.29)$$

Le sens exact de la fonction d'onde est donc une amplitude de probabilité : c'est l'interprétation de Born de la fonction d'onde. En pratique, il est très commode de recourir à la fonction d'onde pour exprimer simplement le produit scalaire de kets quelconques $|\phi\rangle$ et $|\psi\rangle$:

$$\langle \phi|\psi\rangle = \int d^3r \langle \phi|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \int d^3r \phi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (1.30)$$

Une conséquence de l'interprétation de Born est la condition de normalisation :

$$\langle \psi|\psi\rangle = 1 = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

En effet, si on considère une particule décrite par la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, alors comme cette particule existe, la probabilité de la trouver quelque part dans l'espace vaut 1. De plus, comme on l'a vu, l'équation de Schrödinger conserve la norme d'un ket d'état au cours du temps car le Hamiltonien est hermitique (cf. eq. (1.19)) : cela signifie qu'à chaque instant, la probabilité que la particule existe quelque part dans l'espace reste 1. Ainsi, **une évolution de type Schrödinger exclut l'annihilation de la particule** (ou sa création).

• L'opérateur vectoriel $\hat{\mathbf{r}}$ dont les composantes \hat{x}, \hat{y} et \hat{z} ont les kets $|\mathbf{r}\rangle$ pour vecteurs propres², c'est-à-dire :

$$\hat{x}|\mathbf{r}\rangle = x|\mathbf{r}\rangle \quad (1.32)$$

$$\hat{y}|\mathbf{r}\rangle = y|\mathbf{r}\rangle \quad (1.33)$$

$$\hat{z}|\mathbf{r}\rangle = z|\mathbf{r}\rangle \quad (1.34)$$

est une observable appelée **observable position**.

Démonstration : comme les vecteurs $|\mathbf{r}\rangle$ forment une base de l'espace des états, il ne reste qu'à démontrer l'hermiticité des composantes de $\hat{\mathbf{r}}$. $\forall |\phi\rangle, |\psi\rangle$, on a par exemple pour \hat{x} :

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{x} | \psi \rangle &= \int d^3r \langle \phi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{x} | \psi \rangle \\ &= \int d^3r' \int d^3r \langle \phi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{x} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \\ &= \int d^3r' \int d^3r x' \phi^*(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

D'après (1.24), cette dernière égalité devient :

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{x} | \psi \rangle &= \int d^3r x \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \\ &= \left[\int d^3r x \phi(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \right]^* \\ &= \langle \psi | \hat{x} | \phi \rangle^* \end{aligned}$$

On remarque que pour un ket $|\psi\rangle$, l'action en représentation $\{\hat{\mathbf{r}}\}$ de l'observable \hat{x} est la multiplication par x :

$$\langle \mathbf{r} | \hat{x} | \psi \rangle = x \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \Rightarrow \hat{x} \leftrightarrow x \times$$

Plus généralement, il est simple de démontrer que pour tout opérateur qui s'écrit comme une fonction réelle f des composantes de $\hat{\mathbf{r}}$, alors si f est développable en série entière, $f(\hat{\mathbf{r}})$ est hermitique et on a :

$$f(\hat{\mathbf{r}})|\mathbf{r}\rangle = f(\mathbf{r})|\mathbf{r}\rangle \quad (1.35)$$

Pour terminer, il faut ajouter que les opérateurs \hat{x}, \hat{y} et \hat{z} forment un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) dans l'espace des états.

2. En toute rigueur, les kets propres de l'observable \hat{x} sont les vecteurs $|x\rangle$. Le ket $|\mathbf{r}\rangle$ est en fait le produit tensoriel des kets propres des observables formant l'ECOC, c'est-à-dire $|\mathbf{r}\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle$

1.3.3 Observable impulsion - Représentation impulsion

- Cette fois-ci, le point départ est que toute fonction f de carré sommable admet une transformée de Fourier selon :

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \bar{f}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (1.36)$$

De façon similaire au paragraphe précédent, on voit donc que toute fonction suffisamment régulière peut être développée sur la base continue de fonctions $v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$ et à chaque fonction $v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, on va donc associer un ket de base $|\mathbf{p}\rangle$. L'ensemble de ces kets de base vérifie les relations d'orthonormalisation et de fermeture :

$$\langle \mathbf{p}' | \mathbf{p} \rangle = \int d^3u v_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad (1.37)$$

$$\hat{I} = \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \quad (1.38)$$

- La décomposition de tout ket d'état $|\psi\rangle$ sur la base $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ s'obtient alors à partir de la relation de fermeture :

$$|\psi\rangle = \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}|\psi\rangle \quad (1.39)$$

C'est la représentation $\{\hat{\mathbf{p}}\}$ d'un ket d'état. On définit également "une fonction d'onde dans l'espace des impulsions" $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ par :

$$\bar{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \quad (1.40)$$

Le produit scalaire de kets quelconques $|\phi\rangle$ et $|\psi\rangle$:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3p \langle \phi | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \int d^3p \bar{\phi}^*(\mathbf{p}) \bar{\psi}(\mathbf{p}) \quad (1.41)$$

- L'opérateur vectoriel $\hat{\mathbf{p}}$ dont les composantes \hat{p}_x, \hat{p}_y et \hat{p}_z ont les kets $|\mathbf{p}\rangle$ pour vecteurs propres, c'est-à-dire :

$$\hat{p}_x |\mathbf{p}\rangle = p_x |\mathbf{p}\rangle \quad (1.42)$$

$$\hat{p}_y |\mathbf{p}\rangle = p_y |\mathbf{p}\rangle \quad (1.43)$$

$$\hat{p}_z |\mathbf{p}\rangle = p_z |\mathbf{p}\rangle \quad (1.44)$$

est une observable appelée **observable impulsion**. Dans cette représentation, une relation analogue à (1.35) est obtenue pour tout opérateur qui serait une fonction réelle des composantes de $\hat{\mathbf{p}}$ développable en série entière :

$$f(\hat{\mathbf{p}}) |\mathbf{p}\rangle = f(\mathbf{p}) |\mathbf{p}\rangle \quad (1.45)$$

Les composantes \hat{p}_x, \hat{p}_y et \hat{p}_z forment également un ECOOC.

- Le passage de la représentation position à la représentation impulsion fait intervenir les produits scalaires des vecteurs de bases $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle$:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.46)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle &= \int d^3 r' \xi_{\mathbf{r}}^*(\mathbf{r}') v_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}') \\
&= \int d^3 r' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \\
&= \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \right]^* = \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle^*
\end{aligned}$$

En d'autres termes, les fonctions d'onde associées aux kets $|\mathbf{p}\rangle$ sont les ondes planes de vecteur d'onde $\mathbf{K} = \mathbf{p}/\hbar$. Par ailleurs, le lien entre la fonction d'onde en représentation position et la fonction d'onde en représentation impulsion peut être déterminée à partir de la relation de fermeture (1.38) et de (1.46) selon :

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi \rangle \\
&= \int d^3 p \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \bar{\psi}(\mathbf{p})
\end{aligned}$$

On voit donc que $\bar{\psi}(\mathbf{p})$ est la transformée de Fourier de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$: le passage de la représentation position d'un ket $|\psi\rangle$ à sa représentation impulsion se fait donc par une transformation de Fourier.

• Historiquement, on l'a rappelé, l'équation de Schrödinger a été écrite pour la fonction d'onde et il est utile de déterminer la forme prise par l'observable impulsion en représentation position. On va donc chercher à exprimer la quantité $\langle \mathbf{r} | \hat{p}_x | \psi \rangle$ à l'aide de la relation de fermeture :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r} | \hat{p}_x | \psi \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \hat{p}_x | \psi \rangle \\
&= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \int d^3 p' \langle \mathbf{p} | \hat{p}_x | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \psi \rangle \\
&= \int d^3 p \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \int d^3 p' p'_x \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \bar{\psi}(\mathbf{p}') \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p p_x e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \bar{\psi}(\mathbf{p}) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p \bar{\psi}(\mathbf{p}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \\
&= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p \bar{\psi}(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \right] \\
&= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle
\end{aligned}$$

La généralisation aux autres composantes est immédiate et on obtient donc :

$$\boxed{\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle} \quad (1.47)$$

En représentation $\{ \hat{\mathbf{r}} \}$, l'observable impulsion coïncide avec l'opérateur gradient, i.e. $\hat{\mathbf{p}} \leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}}$.

Remarque : il existe d'autres équivalences importantes entre observables et opérateurs différentiels. On en retiendra principalement deux :

1. De façon analogue à (1.47), on peut obtenir l'action de l'opérateur position en représentation $\{ \hat{\mathbf{p}} \}$:

$$\boxed{\langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = -\frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{p} | \psi \rangle} \quad (1.48)$$

2. L'équation de Schrödinger (1.18) indique également l'équivalence générale entre

$$\hat{H} \leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.49)$$

1.4 Opérations sur les observables et les opérateurs

1.4.1 Commutateur

• Les lois de commutation les plus utiles sont obtenues à partir du crochet de Poisson appliqué au couple coordonnée-impulsion. On rappelle que pour tout couple (u, v) , le crochet de Poisson est donné par :

$$\{u, v\} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u}{\partial q_k} \frac{\partial v}{\partial p_k} - \frac{\partial u}{\partial p_k} \frac{\partial v}{\partial q_k} \quad (1.50)$$

avec q_k et p_k les coordonnées et impulsions généralisées. En coordonnées cartésiennes, $q_k = (x, y, z)$, $p_k = (p_x, p_y, p_z)$. Pour deux indices donnés i et j , on obtient facilement :

$$\{x_i, p_j\} = \frac{\partial x_i}{\partial x_i} \frac{\partial p_j}{\partial p_i} = 1 \text{ si } i = j \quad (1.51)$$

$$= 0 \text{ sinon}$$

$$\{x_i, x_j\} = 0 \quad (1.52)$$

$$\{p_i, p_j\} = 0 \quad (1.53)$$

ce qui conduit aux relations de commutation entre les observables $\hat{r}_i = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ et $\hat{p}_i = \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ (cf. postulat 7) :

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \hat{I} \quad (1.54)$$

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_j] = 0 \quad (1.55)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad (1.56)$$

On appelle **observables conjuguées** des observables vérifiant ce type de relations de commutation.

- Ces relations se généralisent aisément aux puissances selon :

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_i^m] = m(i\hbar)\hat{p}_i^{m-1} \quad (1.57)$$

$$[\hat{r}_i^n, \hat{p}_i] = n(i\hbar)\hat{r}_i^{n-1} \quad (1.58)$$

avec $\hat{p}_i^0 = \hat{r}_i^0 = \hat{I}$.

Démonstration : par récurrence, Au rang 1, c'est l'équation (1.54). On suppose l'égalité vraie au rang m et on la montre au rang $m+1$:

$$\begin{aligned} \hat{r}_i \hat{p}_i^m - \hat{p}_i^m \hat{r}_i &= m(i\hbar)\hat{p}_i^{m-1} \\ [\hat{r}_i, \hat{p}_i^{m+1}] &= \hat{r}_i \hat{p}_i^{m+1} - \hat{p}_i^{m+1} \hat{r}_i \\ &= (mi\hbar\hat{p}_i^{m-1} + \hat{p}_i^m \hat{r}_i)\hat{p}_i - \hat{p}_i^{m+1} \hat{r}_i \\ &= mi\hbar\hat{p}_i^m + \hat{p}_i^m (\hat{r}_i \hat{p}_i) - \hat{p}_i^{m+1} \hat{r}_i \end{aligned}$$

Or, au rang 1, on sait d'après (1.54) que $\hat{r}_i \hat{p}_i = \hat{p}_i \hat{r}_i + i\hbar \hat{I}$ donc

$$\begin{aligned} [\hat{r}_i, \hat{p}_i^{m+1}] &= (mi\hbar\hat{p}_i^m + \hat{p}_i^m (\hat{p}_i \hat{r}_i + i\hbar \hat{I}) - \hat{p}_i^{m+1} \hat{r}_i) \\ &= (mi\hbar\hat{p}_i^m + \hat{p}_i^{m+1} \hat{r}_i + i\hbar\hat{p}_i^m - \hat{p}_i^{m+1} \hat{r}_i) \\ &= (m+1)i\hbar\hat{p}_i^m \end{aligned}$$

Une démonstration équivalente est obtenue pour (1.58).

Par conséquent pour toute fonction $\hat{F}(\hat{r}, \hat{p})$ développable en série entière (par exemple, le Hamiltonien), on a :

$$[\hat{r}_i, \hat{F}] = (i\hbar) \frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{p}_i} \quad (1.59)$$

$$[\hat{F}, \hat{p}_i] = (i\hbar) \frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{r}_i} \quad (1.60)$$

- Pour terminer, indiquons une relation de commutation importante dans la représentation position (la plus utilisée) :

$$[\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}})] = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{F} \quad (1.61)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}})] \psi &= [-i\hbar \nabla, \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}})] \psi = -i\hbar (\nabla \cdot (\mathbf{F}\psi) - (\mathbf{F} \cdot \nabla)\psi) \\ &= -i\hbar (\psi \nabla \cdot \mathbf{F} + \mathbf{F} \cdot \nabla \psi - \mathbf{F} \cdot \nabla \psi) \\ &= -i\hbar \psi \nabla \cdot \mathbf{F} \end{aligned}$$

1.4.2 Propriétés statistiques des observables

- Pour un système dans l'état $|\psi\rangle$, le postulat 4 donne la probabilité $p(a_n)$ que la mesure d'une grandeur a donne a_n . Mathématiquement, cela signifie que si on fait N mesures de a dans l'état $|\psi\rangle$, on retrouve que la fraction des expériences donnant a_n est $\mathcal{P}(a_n)$ lorsque $N \rightarrow +\infty$. Or en pratique, on ne réalise qu'un nombre fini d'expériences : on ne connaît donc qu'un grand nombre de résultats de mesures de a effectuées dans des conditions identiques (état du système $|\psi\rangle$). Il est donc très utile d'établir un certain nombre de propriétés statistiques (valeur moyenne, écart quadratique moyen...) sur les mesures de a afin d'interpréter au mieux les résultats expérimentaux.

- Pour un système dans l'état $|\psi\rangle$, la **valeur moyenne** $\langle \hat{A} \rangle$ de l'observable \hat{A} est définie par l'élément de matrice :

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle} \quad (1.62)$$

Physiquement, cette grandeur représente l'ordre de grandeur de la grandeur a lorsque le système est dans l'état $|\psi\rangle$. On peut expliciter cette définition à partir de la notion de fonction d'onde. Pour un problème monodimensionnel, si l'on cherche par exemple la position moyenne selon x d'une particule dans l'état $|\psi\rangle$, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx \langle \psi | x \rangle \langle x | \hat{x} | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x, t)^* x \psi(x, t) \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx x |\psi(x, t)|^2 = \int_{\mathbb{R}} dx x \rho(x, t) \end{aligned}$$

ce qui coïncide bien avec les définitions probabilistes usuelles. Pour l'impulsion moyenne, on a de la même façon en utilisant (1.47) et en représentation $\{ \hat{\mathbf{r}} \}$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x \rangle &= \langle \psi | \hat{p}_x | \psi \rangle \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx \langle \psi | x \rangle \langle x | \hat{p}_x | \psi \rangle \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x, t)^* \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \end{aligned}$$

- L'évolution au cours du temps de la valeur moyenne d'une observable dépendant explicitement du temps est régie par le **théorème d'Ehrenfest** :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle} \quad (1.63)$$

Démonstration : d'après la définition (1.62), on a :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \left[\frac{d}{dt} \langle \psi | \right] \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{A} \left[\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right] \end{aligned}$$

En utilisant l'équation de Schrödinger (1.18) et sa forme conjuguée hermitique, on obtient :

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

On voit donc que même si l'observable \hat{A} associée à une grandeur a ne dépend pas explicitement du temps, la valeur moyenne de a peut évoluer dans le temps dès que \hat{A} et \hat{H} ne commutent pas. Inversement, si \hat{A} ne dépend pas explicitement du temps et commute avec \hat{H} , la valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle$ n'évolue donc pas au cours du temps : \hat{A} est alors appelée **constante du mouvement**. Comme \hat{H} commute avec lui-même, le théorème d'Ehrenfest indique que l'énergie d'un système conservatif est une constante du mouvement.

• Les valeurs moyennes de la position et de l'impulsion d'une particule sont obtenues par application du théorème d'Ehrenfest (1.63) et de (1.59)-(1.60) selon :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{r}_i \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{r}_i, \hat{H}] \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_i} \right\rangle \quad (1.64)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_i \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}_i, \hat{H}] \rangle = - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{r}_i} \right\rangle \quad (1.65)$$

Physiquement, $\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \{ \langle \hat{x} \rangle, \langle \hat{y} \rangle, \langle \hat{z} \rangle \}$ représente la position à un instant donné du centre du paquet d'onde. Ces relations dites relations d'Ehrenfest sont très proches de celles de la mécanique classique hamiltonienne où l'on a :

$$\frac{dx_i}{dt} = \{ x_i, H \} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (1.66)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \{ p_i, H \} = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.67)$$

Il importe toutefois de bien comprendre que même si les équations (1.64)-(1.65) et (1.66)-(1.67) sont semblables, elles montrent toutefois que le mouvement du centre du paquet d'onde n'obéit généralement pas aux lois de la mécanique classique. On peut s'en convaincre facilement en considérant le cas d'une particule sans spin et plongée dans un potentiel stationnaire V . Le Hamiltonien s'écrit alors $H = \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$ et d'après le postulat 7, la forme opératorielle correspondante est $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x})$. D'après (1.64)-(1.65) et (1.59)-(1.60), on a :

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_x} \right\rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p}_x \rangle \\
\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle &= - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}} \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial \hat{x}} \right\rangle
\end{aligned}$$

La généralisation à trois dimensions est immédiate et conduit aux relations d'Ehrenfest :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle \quad (1.68)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = - \langle \nabla_{\hat{\mathbf{r}}} V \rangle \quad (1.69)$$

La combinaison de (1.68) et (1.69) conduit directement à l'équation d'Ehrenfest :

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = - \langle \nabla_{\hat{\mathbf{r}}} V \rangle \quad (1.70)$$

Si le mouvement du centre du paquet d'onde obéissait à des lois classiques, le second membre de (1.70) serait égal à la force classique au point où se situe le centre du paquet d'onde, i.e.

$$F_{cl} = - \nabla_{\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle} V \quad (1.71)$$

Ce n'est en général pas le cas, sauf dans les situations quasi-classiques (limite macroscopique, états cohérents) dans lesquelles le paquet d'onde est suffisamment localisé autour de $\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle$, car on a alors :

$$\begin{aligned} \langle \nabla_{\hat{\mathbf{r}}} V \rangle &= \langle \psi | \nabla_{\hat{\mathbf{r}}} V | \psi \rangle \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' \psi(\mathbf{r})^* \langle \mathbf{r} | \nabla_{\hat{\mathbf{r}}} V | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') \\ &= \int d^3 r |\psi(\mathbf{r})|^2 \nabla_{\mathbf{r}} V(r) \\ &\approx \int d^3 r \delta(\mathbf{r} - \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle) \nabla_{\mathbf{r}} V(r) = \nabla_{\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle} V(r) \end{aligned}$$

1.4.3 Inégalités de Heisenberg généralisées

- La valeur moyenne indique l'ordre de grandeur de a , mais elle ne contient aucune information sur la dispersion des résultats autour de cette valeur lors de mesures réelles. Pour cela, il faut utiliser une autre grandeur statistique, l'écart-type, défini par :

$$\Delta a = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \quad (1.72)$$

Par exemple, pour un système dans l'état $|\psi\rangle$, l'écart-type de la coordonnée x est donné en représentation $\{\hat{\mathbf{r}}\}$ par :

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2} \\ &= \sqrt{\int_{\mathbb{R}} dx x^2 |\psi(x, t)|^2 - \left(\int_{\mathbb{R}} dx x |\psi(x, t)|^2 \right)^2} \end{aligned}$$

Soit $|\psi\rangle$ l'état du système, on considère deux grandeurs a et b que l'on cherche à mesurer. Soient \hat{A} et \hat{B} les observables correspondantes, alors les écarts quadratiques Δa et Δb vérifient l'inégalité :

$$\boxed{\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} | \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle |} \quad (1.73)$$

Démonstration : On définit les observables centrées $\hat{A}' = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \hat{I}$ et $\hat{B}' = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle \hat{I}$. Dans ce cas, on a évidemment $[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}', \hat{B}']$. Par définition, $\Delta a^2 = \langle \psi | \hat{A}'^2 | \psi \rangle$ et $\Delta b^2 = \langle \psi | \hat{B}'^2 | \psi \rangle$. On considère alors le vecteur $(\hat{A}' + i\lambda\hat{B}') |\psi\rangle$ avec λ réel. La norme au carré de ce vecteur est donnée par :

$$\begin{aligned} \| (\hat{A}' + i\lambda\hat{B}') |\psi\rangle \|^2 &= \langle \psi | (\hat{A}' - i\lambda\hat{B}') (\hat{A}' + i\lambda\hat{B}') | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}'^2 + i\lambda\hat{A}'\hat{B}' - i\lambda\hat{B}'\hat{A}' + \lambda^2\hat{B}'^2 | \psi \rangle \\ &= \Delta a^2 + i\lambda \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \lambda^2 \Delta b^2 \end{aligned}$$

Or, puisque \hat{A} et \hat{B} sont autoadjoints, on a :

$$(i [\hat{A}, \hat{B}])^+ = -i(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) = i [\hat{A}, \hat{B}]$$

Donc l'opérateur $i [\hat{A}, \hat{B}]$ est hermitique et le terme $\langle \psi | (i [\hat{A}, \hat{B}]) | \psi \rangle$ est réel. Le carré de la norme d'un vecteur doit toujours être positif, donc le discriminant du polynôme en λ doit être négatif, d'où le résultat (1.73).

Une remarque de vocabulaire : lorsque les deux observables vérifient $\Delta a \Delta b = \frac{1}{2} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle |$, on dit que l'inégalité de Heisenberg est saturée ou encore que le paquet d'onde est minimum.

- A partir du postulat 7, on peut facilement calculer le commutateur et donc l'inégalité de Heisenberg pour tout couple de grandeurs physiques a et b . Pour $\hat{A} = \hat{x}$ et $\hat{B} = \hat{p}_x$, (1.54) donne $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{I}$ et l'application de (1.73) conduit à la célèbre relation :

$$\boxed{\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (1.74)$$

La généralisation aux autres composantes est immédiate. Dans la pratique, pour un système quantique dans son état d'énergie le plus bas (état fondamental), on retiendra que le produit des écarts quadratiques de deux observables conjuguées $\Delta x \Delta p_x$ a pour ordre de grandeur :

$$\Delta x \Delta p_x \approx \hbar \quad (1.75)$$

- Il existe une quatrième inégalité de Heisenberg, occupant un statut un peu à part, qui relie l'incertitude sur l'énergie ΔE à l'intervalle de temps Δt selon :

$$\boxed{\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (1.76)$$

Cette différence de traitement entre (1.74) et (1.76) provient du fait que les relations d'incertitudes spatiales concernent position et impulsion, qui sont des grandeurs auxquelles correspondent des

observables, tandis que le temps est un paramètre et ne possède pas d'observable associée. Une démonstration possible (parmi d'autres) de cette inégalité est la suivante :

Démonstration : l'application de la démonstration de (1.73) pour le Hamiltonien \hat{H} et une observable indépendante du temps \hat{A} conduit à

$$\Delta a \Delta E \geq \frac{1}{2} | \langle [\hat{A}, \hat{H}(t)] \rangle |$$

Or, l'application du théorème d'Ehrenfest conduit à :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{A}, \hat{H}(t)] \rangle$$

Donc on a

$$\Delta a \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle \right|$$

Or, le temps caractéristique d'évolution Δt_a de l'observable \hat{A} correspond à

$$\Delta t_a = \frac{\Delta a}{\left| \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle \right|} \quad (1.77)$$

Pour chacune des variables du système correspondant à une observable ne dépendant pas explicitement du temps, on peut donc définir un temps caractéristique d'évolution. Le plus petit d'entre eux, Δt , est caractéristique des variations du système quantique et il vérifie donc nécessairement $\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$.

Chapitre 2

Dynamique Quantique

2.1 Equation de Schrödinger en représentation position

• Pour une particule plongée dans un potentiel scalaire $V(\mathbf{r})$, l'opérateur Hamiltonien s'écrit (cf. postulat 7) :

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.1)$$

En projetant (1.18) sur $|\mathbf{r}\rangle$, on obtient :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle &= \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}}^2 | \psi(t) \rangle + \langle \mathbf{r} | V(\hat{\mathbf{r}}) | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

Or, en utilisant (1.47), on a :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \nabla \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle \\ &= -\hbar^2 \Delta \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \end{aligned}$$

Par ailleurs, en utilisant (1.35), comme $V(\hat{\mathbf{r}})$ est hermitique, on voit que :

$$\langle \mathbf{r} | V(\hat{\mathbf{r}}) | \psi \rangle = V(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

Au final, en utilisant la définition (1.27), l'équation de Schrödinger en représentation position s'écrit¹ :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t)} \quad (2.2)$$

1. il faut bien noter que pour le membre de gauche, le passage d'une dérivée droite pour (1.18) à une dérivée partielle pour (13.1) provient du passage d'un ket (=dépendance uniquement en t) à une fonction d'onde (=passage à la représentation $\{\hat{\mathbf{r}}\}$, d'où apparition de variables spatiales).

Précisons un corollaire de cette équation, très utile en pratique. Soit $\phi_n(\mathbf{r})$ la fonction d'onde associée à un état propre $|\phi_n\rangle$ du Hamiltonien, alors cette grandeur obéit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps (1.20), qui s'écrit en représentation position :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi_n(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r})} \quad (2.3)$$

2.2 Description en fluide de probabilité

• Soit la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ décrivant une particule sans spin, on a défini à la section 1.3.2 la **densité de probabilité** comme étant la quantité définie positive donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.4)$$

Elle est de plus normalisée à 1 (cf. (1.31)). Si l'on suppose que la particule est soumise à un potentiel scalaire, l'équation de Schrödinger qui régit l'évolution de la fonction d'onde s'écrit :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}, t)\right]\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.5)$$

L'équation complexe conjuguée est donnée par :

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}, t)\right]\psi(\mathbf{r}, t)^* \quad (2.6)$$

En multipliant (2.5) par ψ^* et (2.6) par $-\psi$, puis en ajoutant les deux équations obtenues, on obtient :

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}[\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*] \quad (2.7)$$

Si l'on pose

$$\boxed{\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2im}[\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*]} \quad (2.8)$$

alors

$$\begin{aligned} \nabla\cdot\mathbf{J} &= \nabla\cdot\left(\frac{\hbar}{2im}[\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*]\right) \\ &= \frac{\hbar}{2im}[\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi + \psi^*\Delta\psi - \nabla\psi\cdot\nabla\psi^* - \psi\Delta\psi^*] \\ &= \frac{\hbar}{2im}[\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*] \end{aligned}$$

On voit que l'équation (2.7) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) + \text{div}\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.9)$$

La dynamique d'une particule quantique de spin nul est équivalente à celle d'un fluide de probabilité, de densité ρ et de courant \mathbf{J} : dans un élément de volume $d^3\mathbf{r}$, les variations locales de la densité de probabilité de présence sont liées au flux de \mathbf{J} à travers la surface délimitant ce volume.

2.3 Une spécificité quantique : l'effet tunnel

• Dans ce paragraphe, on va montrer l'existence d'un phénomène purement quantique : la traversée d'une barrière de potentiel par effet tunnel. Dans le cas classique, lorsqu'une particule d'énergie E arrive sur une barrière de potentiel V_0 telle que $E < V_0$, les lois de Newton prédisent que la particule va rebondir sur la barrière de potentiel et repartir d'où elle venait (c'est l'exemple de la balle de tennis qui est lancée sur un mur) : la transmittivité de la barrière est donc nulle. Pour déterminer la transmittivité dans le cas d'une particule quantique, on va déterminer les états stationnaires (c'est-à-dire les fonctions propres du Hamiltonien) pour particule d'énergie E dans chacun des 3 domaines de potentiel :

— domaine I ($] -\infty, 0 [$) : $V(x) = 0$. Si on pose $K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, alors

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + K^2\phi(x) = 0 \quad (2.10)$$

$$\phi_I(x) = A_I e^{iKx} + B_I e^{-iKx} \quad (2.11)$$

— domaine II ($[0, L]$) : $V(x) = V_0$, avec $E < V_0$. Si on pose $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$, alors

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) - \kappa^2\phi(x) = 0 \quad (2.12)$$

$$\phi_{II}(x) = A_{II} e^{\kappa x} + B_{II} e^{-\kappa x} \quad (2.13)$$

— domaine III ($[L, +\infty [$) : $V(x) = 0$. On a comme pour le domaine I

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + K^2\phi(x) = 0 \quad (2.14)$$

$$\phi_{III}(x) = A_{III} e^{iKx} + B_{III} e^{-iKx} \quad (2.15)$$

A ces relations, il faut ajouter des conditions de raccordement permettant d'assurer la régularité de la fonction d'onde quand on passe d'un domaine à un autre. Ces conditions portent sur la continuité de ϕ et de sa dérivée. Si on considère une particule se propageant vers $+\infty$, alors $B_{III} = 0$ et les raccordements s'écrivent :

— en $x = 0$, on a :

$$A_I + B_I = A_{II} + B_{II} \quad (2.16)$$

$$iK(A_I - B_I) = \kappa(A_{II} - B_{II}) \quad (2.17)$$

c'est-à-dire :

$$A_I = \frac{(\kappa + iK)A_{II} + (-\kappa + iK)B_{II}}{2iK} \quad (2.18)$$

$$B_I = \frac{(-\kappa + iK)A_{II} + (\kappa + iK)B_{II}}{2iK} \quad (2.19)$$

— en $x = L$, on a :

$$A_{II} e^{\kappa L} + B_{II} e^{-\kappa L} = A_{III} e^{iKL} \quad (2.20)$$

$$\kappa(A_{II} e^{\kappa L} - B_{II} e^{-\kappa L}) = iK A_{III} e^{iKL} \quad (2.21)$$

c'est-à-dire :

$$A_{II} = \frac{(\kappa + iK)}{2\kappa} A_{III} e^{(-\kappa + iK)L} \quad (2.22)$$

$$B_{II} = \frac{(\kappa - iK)}{2\kappa} A_{III} e^{(\kappa + iK)L} \quad (2.23)$$

Au final, on peut donc exprimer A_I en fonction de A_{III} selon :

$$\begin{aligned} A_I &= \frac{(\kappa + iK)(\kappa + iK)e^{(-\kappa + iK)L} + (-\kappa + iK)(\kappa - iK)e^{(\kappa + iK)L}}{4i\kappa K} A_{III} \\ &= \frac{A_{III} e^{iKL}}{4iK\kappa} [2(K^2 - \kappa^2)sh(\kappa L) + 4iK\kappa ch(\kappa L)] \end{aligned} \quad (2.24)$$

La transmittivité de la barrière est définie comme le rapport des modules des courants de probabilité incident et transmis. A l'aide de la définition (2.8) et des fonctions d'onde obtenues, on obtient facilement :

— pour le courant incident :

$$\begin{aligned} \phi_I(x) &= A_I e^{iKx} \\ \Rightarrow \mathbf{J}_{incident} &= \frac{K\hbar}{m} |A_I|^2 \mathbf{e}_x \end{aligned} \quad (2.25)$$

— pour le courant transmis :

$$\begin{aligned} \phi_{III}(x) &= A_{III} e^{iKx} \\ \Rightarrow \mathbf{J}_{transmis} &= \frac{K\hbar}{m} |A_{III}|^2 \mathbf{e}_x \end{aligned} \quad (2.26)$$

Ainsi, la transmittivité de la barrière s'écrit :

$$T = \frac{|\mathbf{J}_{transmis}|}{|\mathbf{J}_{incident}|} = \left| \frac{A_{III}}{A_I} \right|^2 \quad (2.27)$$

En utilisant (2.24), on obtient donc :

$$\begin{aligned} T &= \frac{16K^2\kappa^2}{|2(K^2 - \kappa^2)sh(\kappa L) + 4iK\kappa ch(\kappa L)|^2} \\ &= \frac{4K^2\kappa^2}{[(K^2 + \kappa^2)sh(\kappa L)]^2 + 4K^2\kappa^2} \end{aligned}$$

En récrivant cette expression en fonction des énergies E et V_0 , on arrive finalement à :

$$T = \frac{4 E(V_0 - E)}{V_0^2 sh^2(\sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{L}{\hbar}) + 4 E(V_0 - E)} \quad (2.28)$$

La transmittivité n'est donc plus nulle : il existe donc une probabilité non nulle que la particule traverse la barrière de potentiel. Outre les dépendances attendues (énergie de la particule, hauteur de la barrière), la transmittivité dépend aussi très fortement de la largeur de la barrière et de la masse de la particule (arguments du sinus hyperbolique). Pour des objets macroscopiques (énergies de l'ordre du Joule, masse de l'ordre du gramme, largeur centimétrique), cette transmittivité est extrêmement faible (typiquement $e^{-10^{30}}$). L'effet tunnel possède de nombreuses conséquences en physique, tant sur le plan fondamental (explication de la liaison chimique, de la radioactivité α ...) que sur le plan technologique (microscopie à effet tunnel, le maser à ammoniac...).

2.4 Présence d'un champ gravitationnel**

Mise en équation Plaçons nous pour simplifier en représentation position et examinons le cas d'une particule de masse m en chute libre à l'altitude z dans le champ de gravitation terrestre. Soit M la masse de la Terre et R_T son rayon, alors l'énergie potentielle de la particule est donnée par :

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{\mathcal{G}mM}{r} = -\frac{\mathcal{G}mM}{R_T + z} = -\frac{\mathcal{G}mM}{R_T \left(1 + \frac{z}{R_T}\right)} \\ &\approx -\frac{\mathcal{G}mM}{R_T} \left(1 - \frac{z}{R_T}\right) = \underbrace{-\frac{\mathcal{G}mM}{R_T}}_{V_T=C^{st}} + m \underbrace{\frac{\mathcal{G}M}{R_T^2}}_{g \approx 9,81 \text{ m.s}^{-2}} z \end{aligned}$$

L'énergie potentielle étant toujours définie à une constante près, on peut éliminer le premier terme. Les niveaux d'énergie de la particule sont alors donnés par les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (2.3) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_n}{dz^2} + mgz \phi_n = E_n \phi_n \quad (2.29)$$

La mesure des niveaux d'énergie permet donc a priori de déterminer la masse des particules, car la masse m ne se simplifie pas dans (2.29). En effet, si l'on cherche les solutions de cette équation dans l'approximation WKB, on obtient² :

$$E_n^{WKB} = mg \left(\frac{3\pi}{2} \left(n - \frac{1}{4} \right) \right)^{\frac{2}{3}} = mgz_n \quad (2.30)$$

$$\phi_n^{WKB}(z) = \frac{1}{N} Ai \left(\frac{z - z_n}{\left(\frac{\hbar^2}{2m^2g} \right)^{1/3}} \right) \quad (z > 0) \quad (2.31)$$

Galilée ou Schrödinger ? La théorie de la gravitation est fondée sur le principe d'équivalence. Dans un cadre non-relativiste, les deux formulations (a priori équivalentes) de ce principe sont celle de Galilée et celle de Newton :

- *version galiléenne* : le mouvement de chute libre est universel, indépendant de la masse de l'objet.
- *version newtonienne ou principe d'équivalence faible* : masse grave m_g et masse inertielle m_i sont équivalentes.

Or, l'universalité de la chute des corps signifie qu'on ne devrait pas pouvoir mesurer la masse d'un objet en observant sa chute dans un champ de gravitation. Alors, le principe d'équivalence invalide-t-il l'équation de Schrödinger ? La réponse est non. En physique quantique, le principe d'équivalence faible n'implique plus l'universalité de la chute libre. En effet, c'est à partir du Principe Fondamental de la Dynamique (PFD) $m_i \mathbf{a} = m_g \mathbf{g}$ que l'on montre l'équivalence entre $m_i = m_g$ (Newton) et $\mathbf{a} = \mathbf{g}$

2. voir par exemple F. Ruess, Quantum States in the Gravitational Field, Diploma Thesis, Heidelberg (2000) ou G. Pignol, Préparation de l'expérience GRANIT et recherche de nouvelles interactions avec les neutrons, Université Joseph Fourier, Grenoble (2009)

(Galilée) : or la dynamique d'une particule quantique n'est plus régie par le PFD mais par l'équation de Schrödinger. Plusieurs expériences de mesure des états quantiques de neutrons ultra-froids dans le champ gravitationnel terrestre (expérience COW, projet GRANIT³) ont montré la validité du principe d'équivalence faible et la violation de l'universalité de la chute des corps.

2.5 Les trois points de vue de la dynamique quantique**

2.5.1 Point de vue de Schrödinger**

- Le postulat 6 est le seul concernant l'évolution d'un système quantique, hors de toute mesure. Connaissant le ket d'état du système à un instant initial t_0 , sa valeur à un instant ultérieur $t > t_0$ est déterminée par intégration de l'équation de Schrödinger (1.18). Ainsi, on est amené à considérer que l'évolution d'un système quantique est causale et qu'elle **s'identifie naturellement à celle de son vecteur d'état : ceci constitue la description de Schrödinger**. Comme (1.18) est linéaire en $|\psi\rangle$, on peut reformuler l'équation d'évolution d'un ket d'état en introduisant un opérateur d'évolution linéaire $\hat{U}(t, t_0)$ entre deux instants t_0 et t selon :

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle} \quad (2.32)$$

Aussi, il apparaît que :

$$\hat{U}(t, t) = \hat{I} \quad (2.33)$$

Pour un système évoluant de t_0 à t par l'intermédiaire d'un temps t_1 , on écrit en appliquant (2.32) que :

$$\begin{aligned} |\psi(t_1)\rangle &= \hat{U}(t_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\ |\psi(t)\rangle &= \hat{U}(t, t_1) |\psi(t_1)\rangle \end{aligned}$$

En comparant avec (2.32), on a donc la loi de transitivité :

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad (2.34)$$

De plus, pour $t = t_0$ et $t_1 = t$, on voit que (2.34) conduit à $\hat{U}(t_0, t)^{-1} = \hat{U}(t, t_0)$: l'opérateur d'évolution inverse est obtenu en inversant les temps initiaux et finaux.

- L'équation d'évolution de $\hat{U}(t, t_0)$ est obtenue en substituant (2.32) dans (1.18). En effet, comme $|\psi(t_0)\rangle$ est indépendant du temps, on obtient :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \quad (2.35)$$

3. Acronyme de GRAvity Neutron Induced Transitions

Pour une évolution infinitésimale, un développement de \hat{U} au premier ordre peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger (1.18) :

$$\begin{aligned} i\hbar(d|\psi(t)\rangle) &= i\hbar(|\psi(t+dt)\rangle - |\psi(t)\rangle) \\ &= i\hbar(\hat{U}(t+dt, t) - \hat{I})|\psi(t)\rangle \\ &= \hat{H}|\psi(t)\rangle dt \end{aligned}$$

soit au final :

$$\hat{U}(t+dt, t) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\hat{H}dt \quad (2.36)$$

Sous cette forme, \hat{U} est appelé générateur infinitésimal des translations dans le temps. Comme \hat{H} est hermitique, alors on a :

$$\hat{U}(t+dt, t)\hat{U}^\dagger(t+dt, t) = \hat{U}^\dagger(t+dt, t)\hat{U}(t+dt, t) = \hat{I} + o(dt^2)$$

Ce qui montre que $\hat{U}(t+dt, t)$ est unitaire au premier ordre. Comme tout intervalle de temps fini $[t_0, t]$ peut se découper en un grand nombre d'intervalles infinitésimaux, alors $\hat{U}(t, t_0)$ s'écrit comme un produit d'opérateurs unitaire et est donc unitaire :

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}(t_0, t) \quad (2.37)$$

Lorsque le Hamiltonien ne dépend pas du temps (système conservatif), on peut obtenir la forme complète de \hat{U} en cherchant une solution itérée de l'équation de Schrödinger. Le développement conduit alors à :

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \quad (2.38)$$

où l'exponentielle d'opérateur est définie par le développement en série entière :

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!} \quad (2.39)$$

2.5.2 Point de vue d'Heisenberg**

- Dans le point de vue d'Heisenberg, on prend le contre-pied du point de vue de Schrödinger : les vecteurs d'état $|\psi\rangle$ sont figés à leur valeur initiale et l'évolution au cours du temps est transférée aux observables (et à leurs états propres). Par souci de clarté, on va indiquer les opérateurs dans le point de vue d'Heisenberg par un $_H$. On va commencer par définir de représentant selon Heisenberg du ket d'état $|\psi(t)\rangle$ de Schrödinger. Soit t_0 l'instant initial, à l'aide de la définition (2.32), on voit que :

$$|\psi_H\rangle = |\psi(t_0)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t_0)|\psi(t)\rangle \quad (2.40)$$

$$\langle\psi_H| = \langle\psi(t_0)| = \langle\psi(t)|\hat{U}(t, t_0) \quad (2.41)$$

Le représentant d'Heisenberg $\hat{A}_H(t)$ correspondant à une observable naturelle \hat{A} (c'est-à-dire une observable dans le point de vue de Schrödinger) est obtenue à partir de la définition de la valeur

moyenne (1.62) :

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle (t) &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \\
&= \langle \psi(t_0) | \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \\
&= \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle
\end{aligned} \tag{2.42}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{\hat{A}_H(t) = \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0)} \tag{2.43}$$

Plus généralement, cette définition est vraie pour un opérateur quelconque dans le point de vue d'Heisenberg. On voit en particulier qu'à l'instant initial, on a coïncidence entre les représentants de Schrödinger et de Heisenberg. Lorsque le système est conservatif, on a avec (2.38) :

$$\hat{A}_H(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} \hat{A} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} \tag{2.44}$$

Comme le Hamiltonien commute avec lui-même, on voit en particulier que les représentants de Schrödinger et d'Heisenberg du Hamiltonien sont identiques, i.e. $\hat{H} = \hat{H}_H$.

- L'évolution au cours du temps de \hat{A}_H est régie par l'**équation d'Heisenberg** :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \hat{A}_H = \left[\frac{d}{dt} \hat{A} \right]_H + \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}]_H} \tag{2.45}$$

Démonstration : à partir de (2.43), on voit que

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H &= i\hbar \frac{d}{dt} [\hat{U}^+(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0)] = i\hbar \left[\left(\frac{d}{dt} \hat{U}^+(t, t_0) \right) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \right. \\
&\quad \left. + \hat{U}^+(t, t_0) \frac{d\hat{A}}{dt} \hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A} \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) \right] \\
&= -\hat{U}^+(t, t_0) \hat{H} \hat{A} \hat{U}(t, t_0) + i\hbar \hat{U}^+(t, t_0) \frac{d\hat{A}}{dt} \hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A} \hat{H} \hat{U}(t, t_0)
\end{aligned}$$

En insérant entre \hat{A} et \hat{H} le produit $\hat{I} = \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^+(t, t_0)$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H &= -\hat{H}_H \hat{A}_H + i\hbar \left[\frac{d\hat{A}}{dt} \right]_H + \hat{A}_H \hat{H}_H \\
&= [\hat{A}_H, \hat{H}_H] + i\hbar \left[\frac{d\hat{A}}{dt} \right]_H = [\hat{A}, \hat{H}]_H + i\hbar \left[\frac{d\hat{A}}{dt} \right]_H
\end{aligned}$$

L'équation d'Heisenberg permet donc d'obtenir très facilement le théorème d'Ehrenfest, dont elle est une généralisation. On voit donc facilement que pour une observable \hat{A} ne dépendant pas explicitement de t et qui commute avec \hat{H} , son représentant de Heisenberg n'évolue pas au cours du

temps. La valeur moyenne $\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi_H | \hat{A}_H | \psi_H \rangle$ ne varie donc pas et \hat{A} est donc une constante du mouvement.

• **Le point de vue d'Heisenberg a pour avantage de conduire à des équations formellement identiques aux équations de la mécanique classique.** En effet, en mécanique classique hamiltonienne, l'évolution d'une grandeur physique $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ s'écrit à partir des crochets de Poisson :

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t}$$

Comme indiqué au postulat 7, on peut obtenir les équations d'évolution quantiques à partir de celles en classique en effectuant la substitution :

$$\{., H\} \longmapsto \frac{1}{i\hbar} [\hat{., \hat{H}}]_H$$

Par exemple, pour une particule libre se propageant selon l'axe des x , on a $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x})$. Comme \hat{p}_x commute avec \hat{H} , (2.45) donne pour l'observable impulsion :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{p}_{x_H} &= [\hat{p}_x, \hat{H}]_H = \hat{0} \\ \Rightarrow \hat{p}_{x_H} &= \hat{p}_x = K \hat{I} \end{aligned}$$

Pour l'observable position, on obtient en utilisant (1.59) :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{x}_H &= [\hat{x}, \hat{H}]_H = \frac{1}{2m} 2i\hbar \hat{p}_{x_H} \\ \Rightarrow \frac{d}{dt} \hat{x}_H &= \frac{\hat{p}_{x_H}}{m} \\ \Rightarrow \hat{x}_H &= \left(\frac{K}{m} t + K' \right) \hat{I} \end{aligned}$$

Ces équations sont les analogues quantiques des lois de Newton pour la particule libre : on voit que \hat{p}_x est bien une constante du mouvement et que l'opérateur position augmente linéairement avec le temps (mouvement rectiligne uniforme).

2.5.3 Point de vue de l'interaction**

Kets et opérateurs Le point de vue de l'interaction (ou de Dirac) est utile lorsqu'on étudie un système initialement conservatif et que l'on soumet à l'instant t_0 à de petites perturbations dépendant du temps (ce qui sera souvent le cas en théorie quantique des champs). Dans ce type de situation, on peut décomposer le Hamiltonien (en représentation de Schrödinger) selon :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \tag{2.46}$$

\hat{H}_0 est le Hamiltonien indépendant du temps du système quantique non perturbé⁴. On rappelle que pour les systèmes conservatifs, son représentant de Heisenberg est égal à \hat{H}_0 . $\hat{V}(t)$ est le Hamiltonien d'interaction représentant une perturbation de faible amplitude, et telle que $\hat{V}(t < t_0) = 0$.

4. En pratique, \hat{H}_0 est le Hamiltonien d'un système dont on connaît des solutions exactes, comme la particule libre, l'oscillateur harmonique ou l'atome d'hydrogène

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, on introduit deux opérateurs d'évolution : $\hat{U}_0(t, t_0)$ correspondant au Hamiltonien libre \hat{H}_0 (c'est-à-dire (2.38)) et $\hat{U}(t, t_0)$ correspondant au Hamiltonien perturbé \hat{H} (la forme exacte de \hat{U} en fonction de \hat{V} sera établie plus loin). A partir de l'équation de Schrödinger, on obtient donc les deux relations :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_0(t, t_0) = \hat{H}_0 \hat{U}_0(t, t_0) \quad \text{avec} \quad \hat{U}_0(t_0, t_0) = \hat{I} \quad (2.47)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) \hat{U}(t, t_0) \quad \text{avec} \quad \hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I} \quad (2.48)$$

Par souci de clarté, on indice les opérateurs et les vecteurs d'état dans le point de vue de l'interaction par un I . On définit alors l'opérateur dans la représentation interaction \hat{U}_I par :

$$\boxed{\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} \hat{U}_I(t, t_0)} \quad (2.49)$$

ainsi que le représentant selon l'interaction du ket d'état $|\psi(t)\rangle$ de Schrödinger par :

$$\boxed{|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_0^+(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle} \quad (2.50)$$

On remarque en particulier que

$$|\psi(t_0)\rangle_I = \hat{U}_0^+(t_0, t_0) |\psi(t_0)\rangle = |\psi(t_0)\rangle$$

Or, d'après (2.32), cette relation peut s'écrire également :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= \hat{U}_0^+(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\ &= \hat{U}_0^+(t, t_0) \left(\hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) \right) |\psi(t_0)\rangle \\ &= \hat{U}_I(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$|\psi(t)\rangle_I = \hat{U}_I(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_I \quad (2.51)$$

$${}_I \langle \psi(t) | = {}_I \langle \psi(t_0) | \hat{U}_I^+(t, t_0) \quad (2.52)$$

Lorsque $\hat{V} = 0$, $\hat{U}_I = \hat{I}$ et $|\psi(t)\rangle_I = |\psi(t_0)\rangle$: le point de vue de l'interaction coïncide alors avec celui de Heisenberg.

De plus, on obtient $\hat{A}_I(t)$ le représentant de l'opérateur \hat{A} en représentation de Schrödinger à partir de la valeur moyenne (1.62) :

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle(t) &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{U}_I^+(t, t_0) \hat{U}_0^+(t, t_0) \hat{A} \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ &= {}_I \langle \psi(t) | \hat{U}_0^+(t, t_0) \hat{A} \hat{U}_0(t, t_0) | \psi(t) \rangle_I \\ &= {}_I \langle \psi(t) | \hat{A}_I | \psi(t) \rangle_I \end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{\hat{A}_I(t) = \hat{U}_0^+(t, t_0) \hat{A} \hat{U}_0(t, t_0) = \hat{A}_H(t)} \quad (2.53)$$

Formule de Dyson En particulier, (2.53) permet d'obtenir $V(t)$ dans le point de vue de l'interaction :

$$\hat{V}_I(t) = \hat{U}_0^+(t, t_0) \hat{V}(t) \hat{U}_0(t, t_0) \quad (2.54)$$

En représentation de Schrödinger, l'évolution du système s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= \hat{H} |\psi(t)\rangle \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} |\psi(t)\rangle_I \right] &= \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} |\psi(t)\rangle_I \\ \Rightarrow i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 + \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I \right] &= \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} |\psi(t)\rangle_I \\ \Rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} \hat{H}_0 + i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I &= \\ \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} |\psi(t)\rangle_I & \\ \Rightarrow i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I &= \hat{V}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} |\psi(t)\rangle_I \end{aligned}$$

soit au final

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = \hat{V}_I(t) |\psi(t)\rangle_I \quad (2.55)$$

On constate que le point de vue de l'interaction est hybride entre celui de Schrödinger et celui de Heisenberg. L'évolution temporelle concerne à la fois opérateurs et vecteurs d'états. L'évolution des opérateurs est régie par le Hamiltonien libre \hat{H}_0 et celle des kets d'états par le Hamiltonien d'interaction \hat{V} .

En substituant (2.51) dans (2.55), on obtient l'équation différentielle gouvernant \hat{U}_I :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) = \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) \quad (2.56)$$

L'intégration formelle de cette relation conduit à l'équation intégrale suivante :

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= \hat{U}_I(t_0, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t', t_0) dt' \\ &= \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t', t_0) dt' \end{aligned} \quad (2.57)$$

Un calcul itératif permet alors d'obtenir la solution complète de (2.56) : c'est la **formule de Dyson** donnée par

$$\boxed{\hat{U}_I(t, t_0) = \mathbf{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' \right)} \quad (2.58)$$

où \mathbf{T} est le produit ordonné dans le temps (ou produit- \mathbf{T}) défini par :

$$\begin{aligned} \mathbf{T} \left(\hat{A}(t_1) \hat{A}(t_2) \right) &= \hat{A}(t_1) \hat{A}(t_2) \quad \text{si } t_1 > t_2 \\ &= \hat{A}(t_2) \hat{A}(t_1) \quad \text{si } t_2 > t_1 \end{aligned}$$

Démonstration : on remarque d'abord que, d'après la définition qui vient d'être donnée, tous les produits d'opérateurs sous un produit- \mathbf{T} commutent. Ainsi,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' \right) = i\hbar \mathbf{T} \frac{\partial}{\partial t} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' \right) \\ &= \mathbf{T} \left(\hat{V}_I(t) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' \right) \right) \end{aligned}$$

Or comme t est la borne supérieure de l'intégrale, $\hat{V}_I(t)$ doit être rangé complètement à gauche des termes exponentiels, de sorte que :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) = \hat{V}_I(t) \mathbf{T} \left(\exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' \right) \right) = \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0)$$

Chapitre 3

Le moment cinétique

3.1 Groupes $SO(3)$ et $SU(2)**$

Groupe $SO(3)$ On rappelle qu'un groupe est un ensemble d'éléments \mathbf{G} muni d'une loi interne associative, possédant un élément neutre et tel que tout élément du groupe admet un inverse. La forme générale d'une matrice de rotation \mathbf{R}_z d'un angle θ autour de l'axe $\mathbf{u} = \mathbf{e}_z$ est donnée par :

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

L'ensemble des matrices 3×3 telles que $\mathbf{R}^T \mathbf{R} = \mathbf{R} \mathbf{R}^T = \mathbf{I}$ (matrice orthogonale) et $\det \mathbf{R} = 1$ forme un groupe non-commutatif noté $SO(3)$ (S pour spécial, i.e. $\det \mathbf{R} = 1$, O pour orthogonal réel, 3 pour matrice 3×3). Ces matrices de rotation agissent sur les vecteurs de \mathbb{R}^3 , l'espace euclidien. C'est de plus un groupe de Lie, i.e. ses éléments sont en nombre infini et paramétrés par des variables continues (ici, les angles d'Euler de la rotation). Comme on peut toujours exprimer tout élément d'un groupe à partir de ses générateurs, il est très utile de chercher ceux de $SO(3)$ et d'en déterminer les principales propriétés algébriques (en pratique, leurs relations de commutation). Pour cela, on considère une rotation infinitésimale d'angle ($\delta\theta \ll 1$). La matrice de rotation autour de \mathbf{e}_z devient alors :

$$R_z(\delta\theta) = \begin{pmatrix} 1 & \delta\theta & 0 \\ -\delta\theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{I}_3 + i \delta\theta \hat{\mathcal{J}}_3 \quad (3.2)$$

avec

$$\hat{\mathcal{J}}_3 = \hat{\mathcal{J}}_z = \frac{1}{i} \frac{dR_z}{d\theta} \Big|_{\theta=0} = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

En considérant des rotations selon \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y , on définit de la même façon deux autres matrices $\hat{\mathcal{J}}_1$ et $\hat{\mathcal{J}}_2$ selon :

$$\hat{\mathcal{J}}_1 = \hat{\mathcal{J}}_x = \left. \frac{1}{i} \frac{dR_x}{d\phi} \right)_{\phi=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$$\hat{\mathcal{J}}_2 = \hat{\mathcal{J}}_y = \left. \frac{1}{i} \frac{dR_y}{d\psi} \right)_{\psi=0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

On remarque que $\hat{\mathcal{J}}_1, \hat{\mathcal{J}}_2, \hat{\mathcal{J}}_3$ sont hermitiennes. On va maintenant montrer qu'on peut reconstruire les rotations finies à partir des matrices $\hat{\mathcal{J}}_1, \hat{\mathcal{J}}_2, \hat{\mathcal{J}}_3$. En effet, considérons une succession de N rotations d'angle θ/N . Si $N \rightarrow \infty$, alors ces rotations sont infinitésimales et s'écrivent avec (3.2). Appliquons la formule du binôme¹ :

$$R_z(\theta/N)^N = \left(\mathbf{I}_3 + i \frac{\theta}{N} \hat{\mathcal{J}}_3 \right)^N = \sum_{k=0}^N C_k^N \left(i \frac{\theta}{N} \hat{\mathcal{J}}_3 \right)^k$$

Quand on fait tendre $N \rightarrow \infty$, cette relation devient :

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} R_z(\theta/N)^N &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\theta)^k}{k!} \left(\hat{\mathcal{J}}_3 \right)^k = e^{i\theta \hat{\mathcal{J}}_3} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \theta & 0 \\ -\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\theta^2/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\theta^2/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \dots \\ &= \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = R_z(\theta) \end{aligned}$$

De façon plus générale, toute rotation va s'écrire comme la composée de trois rotations autour d'axes $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ et \mathbf{e}_z et d'angles θ_x, θ_y et θ_z (angles d'Euler) :

$$R(\theta_x, \theta_y, \theta_z) = e^{i(\theta_x \hat{\mathcal{J}}_x + \theta_y \hat{\mathcal{J}}_y + \theta_z \hat{\mathcal{J}}_z)} \quad (3.6)$$

ce que l'on note symboliquement² :

$$R(\Theta) = e^{i\Theta \cdot \hat{\mathcal{J}}} = e^{i\theta \mathbf{n} \cdot \hat{\mathcal{J}}} \quad (3.7)$$

avec $\Theta = (\theta_x, \theta_y, \theta_z) = \theta \mathbf{n}$: θ est l'angle de la rotation et \mathbf{n} est le vecteur unitaire suivant l'axe de la rotation.

1. On rappelle que la formule du binôme est donnée par $(x + y)^n = \sum_{k=0}^n C_k^n x^{n-k} y^k$

2. On fera attention au fait qu'il s'agit ici d'une exponentielle de matrices et que si l'on effectue un produit, les arguments d'un produit d'exponentielles ne s'ajoutent pas comme pour de simples réels. Il faut alors utiliser la relation de Campbell-Hausdorff : $e^A e^B = e^{A+B+1/2[A,B]+\dots}$

Algèbre de Lie du groupe des rotations $\hat{\mathcal{J}}_1, \hat{\mathcal{J}}_2, \hat{\mathcal{J}}_3$ sont donc les générateurs infinitésimaux³ de SO(3). A partir de leurs définitions (3.3)-(3.5), on voit que ces matrices vérifient les relations de commutation :

$$[\hat{\mathcal{J}}_x, \hat{\mathcal{J}}_y] = i\hat{\mathcal{J}}_z \quad (3.8)$$

$$[\hat{\mathcal{J}}_y, \hat{\mathcal{J}}_z] = i\hat{\mathcal{J}}_x \quad (3.9)$$

$$[\hat{\mathcal{J}}_z, \hat{\mathcal{J}}_x] = i\hat{\mathcal{J}}_y \quad (3.10)$$

ce qui peut s'exprimer sous la forme plus compacte :

$$[\hat{\mathcal{J}}_\alpha, \hat{\mathcal{J}}_\beta] = i \sum_{\gamma=1}^3 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\mathcal{J}}_\gamma \quad (3.11)$$

avec $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ le tenseur totalement antisymétrique de Lévi-Civita défini par $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = 1$ pour toute permutation circulaire de 123, $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = -1$ si on échange une paire d'indice et $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = 0$ si deux indices sont identiques. Les matrices 3×3 notées $\hat{\mathcal{J}}_1, \hat{\mathcal{J}}_2, \hat{\mathcal{J}}_3$ assorties des relations de commutation précédentes forment une représentation de l'algèbre de Lie du groupe SO(3). **Plus généralement, pour avoir une représentation de dimension N (=en termes de matrices $N \times N$) du groupe des rotations, il faut et il suffit d'obtenir 3 matrices $N \times N$ hermitiennes et qui vérifient l'algèbre de Lie du groupe (3.11).**

Groupe SU(2) On peut également chercher quelle est la représentation du groupe des rotations en termes de matrices 2×2 . Soient les **matrices de Pauli** définies par

$$\hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

$$\hat{\sigma}_2 = \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

$$\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

alors on vérifie facilement que les matrices $\hat{\sigma}_1/2, \hat{\sigma}_2/2, \hat{\sigma}_3/2$ sont hermitiennes et vérifient l'algèbre de Lie du groupe des rotations (3.11) :

$$[\hat{\sigma}_x/2, \hat{\sigma}_y/2] = i\hat{\sigma}_z/2 \quad (3.15)$$

$$[\hat{\sigma}_y/2, \hat{\sigma}_z/2] = i\hat{\sigma}_x/2 \quad (3.16)$$

$$[\hat{\sigma}_z/2, \hat{\sigma}_x/2] = i\hat{\sigma}_y/2 \quad (3.17)$$

Ce sont donc les générateurs de la représentation de dimension 2 du groupe des rotations. Dans cette représentation, toute matrice de rotation s'écrit alors selon (3.7). Notons

$$\hat{\sigma} = \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_z \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

3. En théorie des groupes continus (ou groupes de Lie), lorsqu'on effectue un développement de Taylor d'un élément du groupe au voisinage de l'identité, le générateur infinitésimal correspond au premier terme du développement.

de sorte que pour tout vecteur \mathbf{A} , le produit $\hat{\sigma} \cdot \mathbf{A}$ est défini par :

$$\hat{\sigma} \cdot \mathbf{A} = \hat{\sigma}_x \cdot A_x + \hat{\sigma}_y \cdot A_y + \hat{\sigma}_z \cdot A_z \quad (3.19)$$

La notation \cdot utilisée habituellement pour le produit scalaire est ici ambiguë puisque $\hat{\sigma} \cdot \mathbf{A}$ est une matrice 2×2 . En utilisant la propriété $(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{I}_2 + i \hat{\sigma} \cdot [\mathbf{A} \wedge \mathbf{B}]$, on obtient en groupant en termes pairs et termes impairs :

$$\begin{aligned} e^{i\theta \mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} / 2} &= \mathbf{I}_2 + i \frac{\theta}{2} \mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} + \frac{1}{2!} \left(i \frac{\theta}{2} \right)^2 [\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}]^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left(i \frac{\theta}{2} \right)^n [\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}]^n + \dots \\ &= \cos(\theta/2) \mathbf{I}_2 + i \sin(\theta/2) \mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} + i n_z \sin \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} (n_y + i n_x) \\ \sin \frac{\theta}{2} (-n_y + i n_x) & \cos \frac{\theta}{2} - i n_z \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Cette matrice de rotation est une matrice à coefficients complexes de la forme :

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} a & b \\ -\bar{b} & \bar{a} \end{pmatrix}$$

qui vérifie les deux propriétés suivantes :

$$\det \hat{U} = a\bar{a} + b\bar{b} = 1 \quad (3.21)$$

$$\hat{U}\hat{U}^+ = \hat{U}^+\hat{U} = \mathbf{I}_2 \quad (3.22)$$

L'ensemble des matrices 2×2 qui satisfont (3.21)-(3.22) forme le groupe $SU(2)$ (S pour spécial, U pour unitaire $\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$). Les matrices de rotation de $SU(2)$ agissent sur des spineurs à deux composantes. Pour résumer, la correspondance entre $SU(2)$ et $SO(3)$ lors d'une rotation d'angle θ autour d'un axe \mathbf{n} s'écrit :

$$\hat{U} = \cos(\theta/2) \mathbf{I}_2 + i \sin(\theta/2) \mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} \leftrightarrow R = e^{i\theta \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}} \quad (3.23)$$

Quand on augmente l'angle de rotation de 2π , la matrice R de $SO(3)$ reste inchangée tandis que pour $SU(2)$, \hat{U} est transformée en son opposée $-\hat{U}$. On voit donc qu'à une matrice de rotation R de $SO(3)$ correspond deux matrices de rotation dans $SU(2)$: aussi, $SO(3)$ et $SU(2)$ ne sont pas isomorphes.

3.2 Quantification canonique du moment cinétique

Définition On appelle moment cinétique $\hat{\mathbf{J}} = \hbar \hat{\mathcal{J}}$ le triplet de trois observables \hat{J}_x, \hat{J}_y et \hat{J}_z vérifiant l'algèbre de Lie du groupe des rotations (3.8)-(3.10) :

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i\hbar \sum_{\gamma=1}^3 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{J}_\gamma \quad (3.24)$$

ce que l'on trouve parfois sous la forme condensée :

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}} \quad (3.25)$$

Cette relation est inhabituelle : pour un vecteur ordinaire, on a normalement $\mathbf{J} \times \mathbf{J} = \mathbf{0}$. Cela permet donc de souligner une différence importante entre la version classique et la version quantique du moment cinétique : contrairement à ce que suggère certaines notations (notamment pour le spin de l'électron avec \uparrow, \downarrow), le moment cinétique n'est pas un vecteur au sens ordinaire : ses composantes ne sont pas des nombres mais des matrices.

Comme les composantes de $\hat{\mathbf{J}}$ ne sont pas compatibles, il n'est donc pas possible de connaître simultanément les trois composantes du moment cinétique. De plus, on ne peut pas définir un ECOC à partir des trois observables \hat{J}_x, \hat{J}_y et \hat{J}_z . En revanche, on peut déterminer à partir de ces définitions un opérateur commutant avec chacune des composantes du moment cinétique : c'est l'opérateur carré du moment cinétique \hat{J}^2 (en théorie des groupes, c'est l'opérateur de Casimir de $\text{SO}(3)$) défini par

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2 \quad (3.26)$$

Il est hermitien et commute avec les trois composantes du moment cinétique :

$$[\hat{J}^2, \hat{\mathbf{J}}] = 0 \quad (3.27)$$

Démonstration :

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x]$$

D'après (3.8) et (3.10), il vient :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x] &= \hat{J}_y^2 \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_y^2 \\ &= \hat{J}_y^2 \hat{J}_x - (i\hbar \hat{J}_z + \hat{J}_y \hat{J}_x) \hat{J}_y \\ &= \hat{J}_y [\hat{J}_y, \hat{J}_x] - i\hbar \hat{J}_z \hat{J}_y = \hat{J}_y (-i\hbar \hat{J}_z) - i\hbar \hat{J}_z \hat{J}_y \\ &= -i\hbar (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) \\ [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x] &= \hat{J}_z^2 \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_z^2 \\ &= \hat{J}_z (i\hbar \hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_z) - \hat{J}_x \hat{J}_z^2 \\ &= i\hbar \hat{J}_z \hat{J}_y + [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \hat{J}_z = i\hbar (\hat{J}_z \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_z) \end{aligned}$$

Donc on a :

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x] = 0$$

Des calculs analogues avec \hat{J}_y et \hat{J}_z conduisent à la relation cherchée. L'hermiticité de \hat{J}^2 provient de celle de \hat{J}_x, \hat{J}_y et \hat{J}_z .

Opérateurs d'échelle On peut donc espérer pouvoir former un ECOC avec par exemple \hat{J}^2 et \hat{J}_z (et si nécessaire des observables autres que les composantes \hat{J}_x et \hat{J}_y). Il est donc judicieux de déterminer les vecteurs propres communs à \hat{J}^2 et \hat{J}_z afin de définir une représentation adaptée à la description d'un problème faisant intervenir le moment cinétique. Pour cela, on va suivre la

démarche due à Elie Cartan et introduire, comme dans le cas de l'oscillateur harmonique, des opérateurs intermédiaires \hat{J}_+ et \hat{J}_- (appelés opérateurs d'échelle) définis par :

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad (3.28)$$

$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad (3.29)$$

Comme pour les opérateurs de création et d'annihilation de l'oscillateur harmonique, \hat{J}_+ et \hat{J}_- ne sont pas hermitiques mais conjugués l'un de l'autre. On peut montrer facilement à partir de (3.8)-(3.10) et (3.27) que ces deux opérateurs vérifient les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hbar\hat{J}_+ \quad (3.30)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_-] = -\hbar\hat{J}_- \quad (3.31)$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z \quad (3.32)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_+] = [\hat{J}^2, \hat{J}_-] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (3.33)$$

Problème aux valeurs propres On choisit comme base standard de la représentation la base orthonormée de vecteurs propres communs à \hat{J}_z et \hat{J}^2 , notée $|j, m\rangle$ (m , resp. j sont les indices caractérisant les valeurs propres de \hat{J}_z et \hat{J}^2) et définie par :

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = a_j |j, m\rangle \quad (3.34)$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = a_m |j, m\rangle \quad (3.35)$$

On pose $a_m = m\hbar$ et $a_j = j(j+1)\hbar^2$ (équation du second degré en j possédant toujours une unique solution positive ou nulle). La détermination du spectre des opérateurs \hat{J}_z et \hat{J}^2 se fait à l'aide de 3 lemmes :

1. **Lemme 1 : les valeurs propres de \hat{J}_z et \hat{J}^2 vérifient $-j \leq m \leq j$.** *Démonstration :*

$$\begin{aligned} \left\| \hat{J}_+ |j, m\rangle \right\|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_+^\dagger \hat{J}_+ |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + i \times i\hbar\hat{J}_z |j, m\rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m(m+1)] \geq 0 \\ &\Rightarrow j \geq m \end{aligned}$$

De la même façon, on considère

$$\begin{aligned} \left\| \hat{J}_- |j, m\rangle \right\|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_-^\dagger \hat{J}_- |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] |j, m\rangle \\ &= \langle j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - i \times i\hbar\hat{J}_z |j, m\rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m(m-1)] \geq 0 \end{aligned}$$

C'est un polynôme du second degré en m . L'étude de ses racines montre que l'inégalité est vraie pour $-j \leq m \leq j+1$. En combinant avec ce qui précède, on obtient le premier lemme.

2. **Lemme 2 : soit le vecteur $\hat{J}_+ |j, m\rangle$, alors deux cas se présentent : a) si $m = j$, alors $\hat{J}_+ |j, j\rangle = 0$ et b) si $m < j$, alors $\hat{J}_+ |j, m\rangle$ est proportionnel à $|j, m+1\rangle$.**

Démonstration : le cas a) se déduit directement de l'expression de la norme de $\|\hat{J}_+ |j, m\rangle\|$ obtenue dans le lemme précédent. Pour le cas b), les relations de commutation (3.30) et (3.33) montrent que $\hat{J}_+ |j, m\rangle$ est un vecteur propre commun à \hat{J}^2 et \hat{J}_z :

$$\begin{aligned} \bullet \hat{J}^2 \hat{J}_+ |j, m\rangle &= \hat{J}_+ \hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 \hat{J}_+ |j, m\rangle \\ \bullet \hat{J}_z \hat{J}_+ |j, m\rangle &= (\hat{J}_+ \hat{J}_z + \hbar \hat{J}_+) |j, m\rangle = (m+1)\hbar \hat{J}_+ |j, m\rangle \end{aligned}$$

En résumé, $\hat{J}_+ |j, m\rangle$ est vecteur propre pour \hat{J}^2 associé à la valeur propre j et vecteur propre pour \hat{J}_z associé à la valeur propre $m+1$: il est donc proportionnel à $|j, m+1\rangle$.

Par le même type de raisonnement, on obtient le lemme 3 :

3. **Lemme 3 : soit le vecteur $\hat{J}_- |j, m\rangle$, alors deux cas se présentent : a) si $m = -j$, alors $\hat{J}_- |j, -j\rangle = 0$ et b) si $m > -j$, alors $\hat{J}_- |j, m\rangle$ est proportionnel à $|j, m-1\rangle$.**

De plus, on retiendra des démonstrations précédentes les deux relations importantes :

$$\hat{J}_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \quad (3.36)$$

$$\hat{J}_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle \quad (3.37)$$

(le choix du signe + correspond au choix de phase le plus simple)

On voit donc que l'action des opérateurs \hat{J}_+ et \hat{J}_- est d'augmenter/de diminuer d'un nombre entier de fois \hbar la valeur propre associée à \hat{J}_z : en ce sens, \hat{J}_+ et \hat{J}_- sont les analogues des opérateurs \hat{a}^+ et \hat{a} de l'oscillateur harmonique, dont l'effet était de créer/annihiler par valeur entière des quanta d'énergie $\hbar\omega$. Le spectre de \hat{J}_z est donc construit à partir des valeurs extrémales que peut prendre m et en progressant par pas entier : les seules valeurs possibles de m sont les $2j+1$ nombres $-j, -j+1, \dots, j-1, j$. Pour déterminer le spectre de \hat{J}_z (et de facto celui de \hat{J}^2), il faut donc déterminer les valeurs possibles de j . On procède simplement de la façon suivante :

- Soit $m = m_{max} = j$, alors par application répétée de \hat{J}_- sur le vecteur $|j, m_{max}\rangle = |j, j\rangle$, on va engendrer une suite de vecteurs propres de \hat{J}_z associés aux valeurs propres $\hbar(j-1)$, $\hbar(j-2)$...
- Ces valeurs propres sont bornées inférieurement par $m_{min} = -j$ et il existe donc un entier N tel que $j - N = -j$, c'est-à-dire $j = \frac{N}{2}$. En conséquence, les quantités j sont des entiers ou des demi-entiers.

A j fixé, il existe un nombre impair d'entiers m si j est entier et un nombre pair de demi-entiers m sinon.

Conservation du moment cinétique L'opérateur de rotation, noté $\hat{\mathcal{R}}$ et associé à une rotation géométrique \mathbf{R} , est l'opérateur linéaire et unitaire qui agit sur un état avant rotation $|\psi\rangle$ pour donner un état après rotation $|\psi'\rangle = \hat{\mathcal{R}} |\psi\rangle$. Sous l'effet d'une rotation, une observable \hat{A} se transforme selon :

$$\hat{A}' = \hat{\mathcal{R}}\hat{A}\hat{\mathcal{R}}^+ \quad (3.38)$$

Démonstration : soit une observable \hat{A} (par exemple l'énergie), on suppose que le système est dans un état propre $|\psi_n\rangle$ de \hat{A} , alors le résultat d'une mesure sur A donne nécessairement :

$$a_n = \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle$$

Sous l'effet d'une rotation du système, la même mesure conduit à :

$$a'_n = \langle \psi'_n | \hat{A}' | \psi'_n \rangle \quad (3.39)$$

Or comme a_n est un scalaire, il est invariant par rotation et donc :

$$\begin{aligned} a'_n &= a_n \\ \Rightarrow \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n | \hat{\mathcal{R}}^+ \hat{A}' \hat{\mathcal{R}} | \psi_n \rangle \\ \Rightarrow \hat{A} &= \hat{\mathcal{R}}^+ \hat{A}' \hat{\mathcal{R}} \\ \Rightarrow \hat{A}' &= \hat{\mathcal{R}} \hat{A} \hat{\mathcal{R}}^+ \quad \text{car } \hat{\mathcal{R}} \text{ est unitaire.} \end{aligned}$$

Lorqu'une observable est invariante sous l'effet d'une rotation, elle est dite **scalaire** et elle commute avec les trois composantes du moments cinétique :

$$[\hat{A}, \hat{\mathbf{J}}] = \mathbf{0} \quad (3.40)$$

Par exemple, l'opérateur carré du moment cinétique \hat{J}^2 est une observable scalaire, invariante par rotation.

Démonstration : par définition, puisque \hat{A} est invariante par rotation, alors $\hat{A} = \hat{A}'$. Pour vérifier la propriété, on prend le cas simple des rotations infinitésimales. A partir de (3.7) et de (3.38), on a :

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{A}' = \hat{\mathcal{R}} \hat{A} \hat{\mathcal{R}}^+ \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} \delta \theta \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \delta \theta \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}} \\ &= \left(\hat{I} + \frac{i \delta \theta}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}} \right) \hat{A} \left(\hat{I} + \frac{i \delta \theta}{\hbar} \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}} \right) \\ &= \hat{A} + \frac{i \delta \theta}{\hbar} [\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}, \hat{A}] \Rightarrow [\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{J}}, \hat{A}] = 0 \end{aligned}$$

soit au final $[\hat{\mathbf{J}}, \hat{A}] = 0$.

Généralement, les composantes de l'opérateur moment cinétique ne dépendent pas explicitement du temps. Ainsi, si le Hamiltonien est invariant par rotation, alors en vertu du théorème d'Ehrenfest

(1.63), le moment cinétique total est une constante du mouvement (c'est toujours le cas des systèmes isolés).

RESUME

L'opérateur moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$ est défini uniquement à partir des relations de commutation canonique (3.8)-(3.10). Les valeurs propres de \hat{J}^2 et \hat{J}_z sont respectivement $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ avec $j = \{0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots\}$ et $m = \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$.

3.3 Moment cinétique orbital

3.3.1 Equations aux valeurs propres en représentation position

• Dans cette section, on va déterminer les principales propriétés de l'opérateur moment cinétique orbital, qui est la transcription quantique du moment cinétique de la mécanique classique :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} = \begin{bmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

Pour construire l'observable correspondante, il est utile de regarder l'expression des composantes de \mathbf{L} : en coordonnées cartésiennes, on voit par exemple que lorsqu'on remplace les variables des différentes composantes par leurs observables correspondantes, les différents produits intervenant correspondent à des couples de variables qui commutent (cf. (1.54)-(1.56)) : il n'est donc pas nécessaire de procéder à des symétrisations particulières. On construit donc l'opérateur moment cinétique orbital selon :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \wedge \hat{\mathbf{p}} \quad (3.42)$$

Il est facile de vérifier que les composantes de $\hat{\mathbf{L}}$ vérifient les relations de commutation (3.8)-(3.10). Par exemple, pour le commutateur $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, on a :

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x + \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y \\ &= -i\hbar\hat{y}\hat{p}_x + i\hbar\hat{x}\hat{p}_y = i\hbar\hat{L}_z \end{aligned}$$

Par conséquent, d'après ce qui précède, les valeurs propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z sont respectivement $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$.

• En représentation position, on peut écrire l'observable moment cinétique orbital sous une forme simple et déduire des propriétés supplémentaires sur ses valeurs propres. A l'aide des règles de

correspondance, on a pour chacune des composantes :

$$\hat{L}_x \leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right] \quad (3.43)$$

$$\hat{L}_y \leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \left[z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right] \quad (3.44)$$

$$\hat{L}_z \leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \quad (3.45)$$

Démonstration : on va démontrer le résultat pour la composante \hat{L}_x

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{L}_x | \psi \rangle &= \langle \mathbf{r} | \hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y | \psi \rangle \\ &= y \langle \mathbf{r} | \hat{p}_z | \psi \rangle - z \langle \mathbf{r} | \hat{p}_y | \psi \rangle \\ &= \left[y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \right] \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

soit au final

$$\hat{L}_x \leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right]$$

En coordonnées sphériques, les opérateurs définis par (3.43)-(3.45) s'écrivent⁴ :

$$\hat{L}_x \leftrightarrow i\hbar \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (3.46)$$

$$\hat{L}_y \leftrightarrow i\hbar \left[-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (3.47)$$

$$\hat{L}_z \leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.48)$$

On en déduit alors l'écriture des opérateurs \hat{L}_+ , \hat{L}_- et \hat{L}^2 :

$$\hat{L}_+ \leftrightarrow \hbar e^{i\phi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (3.49)$$

$$\hat{L}_- \leftrightarrow \hbar e^{-i\phi} \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (3.50)$$

$$\hat{L}^2 \leftrightarrow -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (3.51)$$

On voit dès à présent sur (3.48) et (3.51) que les équations ne vont comporter aucune dérivée partielle en r et t . Par conséquent, on peut séparer la fonction d'onde en produit d'une fonction de r et t d'une part, et d'une fonction des variables angulaires d'autre part⁵. Si on note $Y_l^m(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | l, m \rangle$

4. On notera bien que les composantes du moment cinétique ne dépendent que des variables angulaires et pas de la variable radiale.

5. Les équations du moment cinétiques vont fixer les dépendances angulaires, tandis que la partie radiale (et temporelle) sera fixée par le Hamiltonien.

cette dernière, alors les équations aux valeurs propres (3.34) et (3.35) s'écrivent en représentation position :

$$-\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_j^m(\theta, \phi) = j(j+1)Y_j^m(\theta, \phi) \quad (3.52)$$

$$-i\frac{\partial}{\partial\phi}Y_j^m(\theta, \phi) = mY_j^m(\theta, \phi) \quad (3.53)$$

3.3.2 Valeurs propres - Harmoniques sphériques

• L'équation (3.53) possède une forme particulière simple et implique que la dépendance de la fonction $Y_j^m(\theta, \phi)$ vis-à-vis de ϕ est exponentielle :

$$Y_j^m(\theta, \phi) = F_j^m(\theta)e^{im\phi} \quad (3.54)$$

Comme la fonction d'onde doit être continue en tout point de l'espace, alors nécessairement $Y_j^m(\theta, \phi) = Y_j^m(\theta, \phi+2\pi)$, **ce qui impose à m de ne prendre que des valeurs entières**. Comme $m = \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$, alors on en déduit que **j est également entier et qu'il y a donc toujours un nombre impair de valeurs possibles de m** .

• Les fonctions propres $Y_j^m(\theta, \phi)$ de l'opérateur moment cinétique orbital qui sont solutions de (3.52)-(3.53) sont appelées **harmoniques sphériques** (=ce sont des fonctions à Laplacien nul, comme on le voit sur (3.52)) et elles forment une base hilbertienne orthonormée de l'espace des fonctions de carré sommable sur la sphère de rayon unité (=toute fonction harmonique $f(\theta, \phi)$ admet une décomposition en harmoniques sphériques). On voit en particulier à partir de la démonstration du lemme 1 et des lemmes 2-3 du paragraphe précédent qu'elles vérifient également les relations de récurrence :

$$\hat{L}_{\pm}Y_j^m(\theta, \phi) = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}Y_j^{m\pm 1}(\theta, \phi) \quad (3.55)$$

Cette formule très importante permet de générer à partir de Y_j^j l'ensemble des harmoniques sphériques Y_j^m pour lesquelles $-j \leq m \leq j$. L'expression semi-explicite des harmoniques sphériques est donnée par :

$$Y_j^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^j}{2^j j!} \sqrt{\frac{(j+m)!(2j+1)}{4\pi(j-m)!}} (\sin\theta)^{-m} e^{i(m\phi)} \frac{d^{j-m}}{d(\cos\theta)^{j-m}} (\sin\theta)^{2j} \quad (3.56)$$

avec le cas particulier remarquable

$$Y_j^j(\theta, \phi) = \frac{(-1)^j}{2^j j!} \sqrt{\frac{(2j+1)!}{4\pi}} (\sin\theta)^j e^{i(j\phi)} \quad (3.57)$$

Démonstration : comme lorsque $m = j$, on a $\hat{L}_+Y_j^j(\theta, \phi) = 0$ (lemme 2), alors d'après (3.49) il

vient :

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] Y_j^j(\theta, \phi) = 0 \\
& \Rightarrow \frac{d}{d\theta} F_j^j(\theta) - \frac{j}{\tan \theta} F_j^j(\theta) = 0 \\
& \Rightarrow \frac{dF_j^j(\theta)}{F_j^j(\theta)} = j \frac{d\theta}{\tan \theta} = j \frac{d \sin \theta}{\sin \theta} \\
& \Rightarrow d \ln F_j^j(\theta) = d \ln(\sin^j \theta) \\
& \Rightarrow F_j^j(\theta) = C_j (\sin \theta)^j
\end{aligned}$$

Le module de C_j est fixé par la condition de normalisation :

$$\begin{aligned}
& \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left| Y_j^j(\theta, \phi) \right|^2 = 1 \\
& \Rightarrow 2\pi |C|^2 \int_0^\pi d\theta (\sin \theta)^{2j} = 1 \\
& \Rightarrow 4\pi |C|^2 \int_0^{\pi/2} d\theta (\sin \theta)^{2j+1} = 1
\end{aligned}$$

Le terme intégral est une intégrale de Wallis pour un entier impair et vaut donc

$$W^{2j+1} = \frac{2^{2j} (j!)^2}{(2j+1)!}$$

Avec pour la phase de C_j le choix $\phi = j\pi$, la constante de normalisation C s'écrit donc :

$$C_j = \frac{(-1)^j}{2^j (j!)} \sqrt{\frac{(2j+1)!}{4\pi}}$$

Et donc, au final, on obtient pour $Y_j^j(\theta, \phi)$:

$$Y_j^j(\theta, \phi) = \frac{(-1)^j}{2^j (j!)} \sqrt{\frac{(2j+1)!}{4\pi}} (\sin \theta)^j e^{i(j\phi)}$$

En appliquant de façon répétée l'opérateur \hat{L}_- sur Y_j^j , on obtient alors successivement $Y_j^{j-1}, Y_j^{j-2}, \dots, Y_j^{-j+1}, Y_j^{-j}$, c'est-à-dire Y_j^m pour $-j \leq m \leq j$ et $\forall j$. Pour obtenir un Y_j^m pour un entier m donné, il faut donc appliquer à Y_j^j l'opérateur \hat{L}_- $j - m$ fois. Comme

$$\begin{aligned}
\hat{L}_- Y_j^m &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} Y_j^{m-1} \\
&= \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} Y_j^{m-1}
\end{aligned}$$

alors on obtient :

$$\begin{aligned}
(\hat{L}_-)^{j-m} Y_j^j &= \hbar \sqrt{2j \cdot 1} (\hat{L}_-)^{j-m-1} Y_j^{j-1} \\
&= \hbar^2 \sqrt{2j \cdot (2j-1) \cdot 2 \cdot 1} (\hat{L}_-)^{j-m-2} Y_j^{j-2} \\
&= \hbar^{j-m} \sqrt{(2j \cdot (2j-1) \cdot \dots \cdot (j+m+2)(j+m+1)) ((j-m)(j-m-1) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1)} Y_j^m \\
&= \hbar^{j-m} \sqrt{\frac{(2j)!(j-m)!}{(j+m)!}} Y_j^m
\end{aligned}$$

Au final, on a donc la formule :

$$Y_j^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^j}{2^j(j!)^2} \sqrt{\frac{(2j+1)(j+m)!}{4\pi(j-m)!}} \left[\frac{1}{\hbar} \hat{L}_- \right]^{j-m} \left(\sin^j \theta e^{i(j\phi)} \right)$$

Ce qui s'écrit après quelques réarrangements sous la forme :

$$Y_j^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^j}{2^j(j!)^2} \sqrt{\frac{(2j+1)(j+m)!}{4\pi(j-m)!}} e^{im\phi} (\sin \theta)^{-m} \frac{d^{j-m}}{d(\cos \theta)^{j-m}} (\sin \theta)^{2j}$$

Pour les premières valeurs de j , les expressions explicites des harmoniques sphériques sont :

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (3.58)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (3.59)$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (3.60)$$

• Au final, la fonction d'onde représentant l'état d'un objet quantique possédant un moment cinétique orbital s'écrit comme le produit :

$$\psi_{j,m}(r, \theta, \phi) = R(r) Y_j^m(\theta, \phi) \quad (3.61)$$

La partie radiale est fixée par le Hamiltonien. Lorsque le moment cinétique est nul, alors $j = m = 0$ et la fonction d'onde ne dépend que de la variable radiale (c'est le cas avec Y_0^0). En spectroscopie, de tels états à symétrie sphérique sont notés s . De même, les états de moment cinétique orbital $j = 1$ sont notés p .

3.4 Moment cinétique de spin

3.4.1 Propriétés générales de l'opérateur de spin

Dans les deux sections précédentes, nous avons construit l'opérateur moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}$, au sens le plus général, puis la version quantique $\hat{\mathbf{L}}$ du moment cinétique de la mécanique classique. On peut donc introduire a priori un nouvel opérateur, le spin $\hat{\mathbf{S}}$, défini comme la différence entre $\hat{\mathbf{J}}$ et $\hat{\mathbf{L}}$, c'est-à-dire ne possédant aucun analogue classique :

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}} \quad (3.62)$$

Le spin est donc un opérateur vectoriel puisqu'il est une combinaison linéaire d'opérateurs vectoriels. Il vérifie les postulats suivants :

Postulat 8 : Les relations de commutation auxquelles obéissent les composantes du spin sont les relations de commutation canoniques d'un moment cinétique (3.8)-(3.10) :

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z \quad (3.63)$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x \quad (3.64)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \quad (3.65)$$

Postulat 9 : les opérateurs de spin agissent dans un nouvel espace, l'espace des états de spin, dans lequel $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z sont des ECOC. On peut définir une base des états de spin à partir des états propres de $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z , soit $|s, m_s\rangle$, qui vérifient :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^2 |j, m\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \\ \hat{S}_z |s, m_s\rangle &= m_s\hbar |s, m_s\rangle \end{aligned}$$

Du fait des relations de commutation du moment cinétique et de la décomposition (3.62), il est facile de voir que le spin commute avec les opérateurs position et impulsion : il est donc compatible avec toute combinaison de ces deux grandeurs, comme par exemple $\hat{\mathbf{L}}$. Ainsi, on peut construire une base de vecteurs propres communs à $\hat{\mathbf{S}}^2$, \hat{S}_z et au choix $\hat{\mathbf{r}}/\hat{\mathbf{p}}$ ou encore $\hat{\mathbf{L}}$. Un choix simple et commode est d'écrire l'espace des états comme le produit tensoriel d'un espace de Hilbert "externe" (construit à partir des vecteurs propres de $\hat{\mathbf{r}}$, donc de dimension infinie, et dans lequel l'état spatial d'une particule est défini par une fonction d'onde) et d'un espace de Hilbert des états de spin correspondant aux degrés de libertés internes (construit à partir des états propres communs à $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z , donc de dimension $2s+1$). C'est ce que résume le troisième postulat :

Postulat 10 : l'espace des états de la particule quantique est $\mathbf{E}_{\text{externe}} \otimes \mathbf{E}_{\text{spin}}$, produit tensoriel entre l'espace de Hilbert de dimension infinie lié aux degrés de liberté externe, $\mathbf{E}_{\text{externe}}$, et l'espace de Hilbert de dimension finie \mathbf{E}_{spin} .

Dans ce cas, les vecteurs de base de l'espace des états sont les quantités $|\mathbf{r}\rangle \otimes |s, m_s\rangle$, que l'on note de façon compacte $|\mathbf{r}; s, m_s\rangle$, et qui sont définis par :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}; s, m_s\rangle &= \hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}; s, m_s\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}^2 |\mathbf{r}; s, m_s\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |\mathbf{r}; s, m_s\rangle \\ \hat{S}_z |\mathbf{r}; s, m_s\rangle &= m_s\hbar |\mathbf{r}; s, m_s\rangle \end{aligned}$$

Pour une particule, le fait de posséder un spin entier ou demi-entier conduit à des propriétés individuelles et collectives très différentes. Selon la valeur du spin, on verra (chapitre 11) que l'on définit deux grandes familles de particules : les bosons (photons, polaritons, gluons de l'interaction forte, paires de Cooper...), de spin entier, et les fermions (électrons, quarks, neutrinos...), de spin demi-entier. Les bosons peuvent adopter un comportement collectif grégaire et se mettre tous dans le même état (c'est la "condensation", responsable par exemple de la superfluidité de l'Helium 4), tandis que les fermions ne le peuvent pas.

3.4.2 Spin $\frac{1}{2}$

Expérience de Stern et Gerlach Dans le cas où $s = 1/2$, $\hat{\mathbf{S}}$ ne peut correspondre à un opérateur de moment orbital angulaire, pour lequel on a vu que les valeurs propres ne pouvaient être que demi-entières et en nombre impair. La théorie du moment cinétique prévoit que les seules valeurs propres possibles pour \hat{S}_z sont alors $m_s = \pm 1/2$, ce qui a été mesuré lors de l'expérience de Stern et Gerlach en 1922. Dans cette expérience, on cherche à mesurer le moment magnétique d'atomes d'argent (1 seul électron sur la couche externe) en les envoyant dans un champ magnétique non uniforme. Pour les électrons tournant autour des noyaux, le moment magnétique est proportionnel au moment cinétique, $\mu_z = \gamma_e J_z$, où γ_e est le rapport gyromagnétique de l'électron. Après passage dans le champ magnétique, le faisceau se divise en deux parties, associées aux valeurs de moment magnétique $\pm e\hbar/(2m_e)$. Comme J_z ne prend qu'un nombre pair de valeurs, il ne correspond donc pas à un moment cinétique orbital. J_z est donc un moment de spin \hat{S}_z , associé aux valeurs $\pm\hbar/2$ (hypothèse d'Uhlenbeck et Goudsmit pour l'électron, formulée en 1925). On postule généralement que les opérateurs moment magnétique et moment de spin sont reliés selon :

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{\mathbf{S}} \quad (3.66)$$

On définit également à partir de γ le facteur de Landé g par :

$$g = \frac{2\gamma M}{|e|} \quad (3.67)$$

et le magnéton de Bohr par :

$$\mu_B = \frac{\hbar |e|}{2m} \quad (3.68)$$

avec $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ (charge élémentaire) et M masse de la particule. Selon le type de particule considérée, on obtient donc différentes valeurs pour ces paramètres :

- pour l'électron, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg, $g_e = -2$ et $\gamma_e = -\frac{|e|}{m_e} = -1,76 \cdot 10^{11}$ C/kg⁶.
- pour le proton, $M_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, $g_p = 5,59$ et $\gamma_p = \frac{|e|}{M_p} = 2,67 \cdot 10^8$ C/kg.
- pour le neutron (charge nulle), $M_n \approx 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, $g_n = -3,83$ et $\gamma_n = -\frac{|e|}{M_n} = -1,83 \cdot 10^8$ C/kg.

L'espace des états de spin correspondant à $s = 1/2$ est donc un espace de Hilbert de dimension 2, que l'on notera \mathbf{E}_{spin} . Par ailleurs, les composantes de l'opérateur de spin vérifient les équations aux valeurs propres :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \left| \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \left| \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.69)$$

$$\hat{S}_z \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.70)$$

$$\hat{S}_z \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.71)$$

6. On remarque qu'en mécanique quantique, le rapport gyromagnétique de l'électron vaut le double de sa valeur classique, où il est pris égal à $\gamma_0 = \frac{-e}{2m_e}$.

Dans la suite, on adoptera souvent la notation simplifiée

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= |+\rangle \quad (= \text{le spin pointe vers le haut}) \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= |-\rangle \quad (= \text{le spin pointe vers le bas}) \end{aligned}$$

A ce stade, il est important de bien comprendre ce qu'impliquent les égalités (3.69) à (3.71). Pour un système dans un état quelconque $|\psi\rangle$,

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \alpha |+\rangle + \beta |-\rangle \\ |\alpha|^2 + |\beta|^2 &= 1 \end{aligned}$$

toute mesure du module du spin donne toujours $\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$, tandis que pour la mesure de S_z , la probabilité d'obtenir $\hbar/2$ vaut $|\alpha|^2$ et celle d'obtenir $-\hbar/2$ vaut $|\beta|^2$: il existe donc un degré de liberté sur la composante selon z du spin. Avec le choix de la base $|\mathbf{r}; j, m\rangle$, on voit que l'état complet d'une particule de spin 1/2 est défini par le couple de variables aléatoires $\{\mathbf{r}, S_z\}$.

Représentation dans SU(2) Les opérateurs $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z peuvent être représentés par des matrices de rotation d'ordre 2, c'est-à-dire des éléments de SU(2). Rappelons que pour représenter un endomorphisme par une matrice connaissant sa base propre, il suffit 1) d'étiqueter les vecteurs propres, 2) d'appliquer l'opérateur sur chaque vecteur propre et 3) de reporter en colonne les coefficients de la combinaison linéaire du transformé du vecteur de base ayant le même numéro que la colonne considérée. En clair, si pour un opérateur \hat{A} , on a dans la base $\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2$ le système :

$$\begin{aligned} \hat{A}\mathbf{V}_1 &= \alpha\mathbf{V}_1 + \beta\mathbf{V}_2 \\ \hat{A}\mathbf{V}_2 &= \delta\mathbf{V}_1 + \gamma\mathbf{V}_2 \end{aligned}$$

La matrice représentant \hat{A} dans la base $\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2$ est donnée par :

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \alpha & \delta \\ \beta & \gamma \end{pmatrix}$$

Dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, on a évidemment :

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.72)$$

$$|-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.73)$$

Pour l'opérateur $\hat{\mathbf{S}}^2$, on obtient donc directement :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \mathbf{I}_2 \quad (3.74)$$

tandis que pour \hat{S}_z , il vient :

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

Les matrices représentant les opérateurs \hat{S}_x et \hat{S}_y sont quant à elles données par :

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.76)$$

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.77)$$

Démonstration : pour obtenir les matrices représentant les opérateurs \hat{S}_x et \hat{S}_y , le moyen le plus simple est d'utiliser les opérateurs d'échelle \hat{S}_+ et \hat{S}_- . Pour \hat{S}_- , en appliquant la relation (3.36) et le lemme 3)a., on obtient facilement le système :

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

ce qui conduit à la matrice :

$$\hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

L'opérateur \hat{S}_+ étant conjugué hermitique de \hat{S}_- , il est représenté par la matrice :

$$\hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Comme par définition, $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ et $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$, on déduit facilement des équations recherchées.

En résumé, pour le spin 1/2, l'action des différents opérateurs sur les kets de base est donnée par :

$$\begin{aligned} \hat{S}_x |+\rangle &= \frac{\hbar}{2} |-\rangle & \hat{S}_x |-\rangle &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle \\ \hat{S}_y |+\rangle &= \frac{i\hbar}{2} |-\rangle & \hat{S}_y |-\rangle &= \frac{-i\hbar}{2} |+\rangle \\ \hat{S}_z |+\rangle &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle & \hat{S}_z |-\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |-\rangle \end{aligned} \quad (3.78)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |+\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |+\rangle \quad \hat{\mathbf{S}}^2 |-\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |-\rangle \quad (3.79)$$

On obtient une forme plus compacte pour les composantes du spin en remarquant que ces dernières s'écrivent très simplement avec les matrices de Pauli (3.12)-(3.14) :

$$\boxed{\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}} \quad (3.80)$$

Ce résultat était prévisible dans la mesure où les matrices de Pauli sont les générateurs de SU(2). Ainsi, conformément au postulat 3 sur le spin, l'espace des états décrivant complètement une particule quantique de spin 1/2 est le produit tensoriel entre l'espace de Hilbert de dimension infinie

lié aux degrés de liberté externe, $\mathbf{E}_{externe}$, et de l'espace de Hilbert de dimension 2, \mathbf{E}_{spin} . Tout ket d'état $|\psi\rangle$ s'écrit donc :

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle \otimes |+\rangle + |\psi_-\rangle \otimes |-\rangle \quad (3.81)$$

En représentation position, la dégénérescence liée au spin 1/2 implique d'utiliser une fonction d'onde différente pour chaque valeur discrète de S_z . Suivant la terminologie de Cartan, l'état complet d'une particule sera donc défini par une fonction d'onde à deux composantes ou **spineur**, défini par :

$$\begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi_+ \rangle \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi_- \rangle \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

Lors d'une rotation d'angle θ , un spineur se transforme selon :

$$\begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \rightarrow [\cos(\theta/2) \mathbf{I}_2 + i \sin(\theta/2) \mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}] \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (3.83)$$

A la différence des vecteurs, un spineur n'est pas invariant par rotation d'angle 2π , mais il est transformé en son opposé. Il faut effectuer une rotation de 4π pour revenir à l'état initial. On voit donc qu'en toute rigueur, la dynamique d'un objet quantique de spin non-nul doit porter non sur une fonction d'onde mais sur un spineur, ce qui implique de modifier l'équation de Schrödinger afin d'incorporer les effets de spin.

3.4.3 Composition de spins 1/2

Spin total Que se passe-t-il lorsque l'on considère un système composé de deux particules de spin 1/2? C'est par exemple le cas de l'atome d'hydrogène, composé d'un électron et un proton, ou du noyau de deutérium, composé d'un neutron et d'un proton. On désigne par $\hat{\mathbf{S}}_1$ et $\hat{\mathbf{S}}_2$ les opérateurs de spin de chaque particule. L'espace des états d'un tel système est l'espace produit tensoriel $\mathbf{E}_{spin} = \mathbf{E}_{spin1} \otimes \mathbf{E}_{spin2}$, espace de dimension 4 dont une base orthonormée est donnée par :

$$\begin{aligned} \{|\sigma_1; \sigma_2\rangle\} &= \{|\sigma_1 = \pm\rangle \otimes |\sigma_2 = \pm\rangle\} \\ &= \{|+; +\rangle, |+; -\rangle, |-; +\rangle, |-; -\rangle\} \end{aligned} \quad (3.84)$$

Lorsqu'on fait agir les opérateurs de spin sur ces kets d'état, on est conduit d'après (3.69)-(3.71) à⁷ :

$$\hat{S}_{1z} |\sigma_1; \sigma_2\rangle = \sigma_1 \frac{\hbar}{2} |\sigma_1; \sigma_2\rangle \quad (3.85)$$

$$\hat{S}_{2z} |\sigma_1; \sigma_2\rangle = \sigma_2 \frac{\hbar}{2} |\sigma_1; \sigma_2\rangle \quad (3.86)$$

$$\hat{S}_1^2 |\sigma_1; \sigma_2\rangle = \hat{S}_2^2 |\sigma_1; \sigma_2\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\sigma_1; \sigma_2\rangle \quad (3.87)$$

7. En toute rigueur, dans \mathbf{E}_{spin} , il faudrait écrire non pas \hat{S}_{1z} mais $\hat{S}_{1z} \otimes \hat{I}_2$, non pas \hat{S}_{2z} mais $\hat{I}_1 \otimes \hat{S}_{2z}$ etc... Pour alléger les écritures, on omet généralement cette précision.

On définit l'opérateur spin total $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$. C'est un opérateur de moment cinétique qui vérifie les relations de commutation canoniques (3.25) :

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar\hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar\hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar\hat{S}_y \end{aligned}$$

Démonstration : c'est immédiat compte-tenu du fait que $\hat{\mathbf{S}}_1$ et $\hat{\mathbf{S}}_2$ commutent entre eux et vérifient (3.25) :

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= [\hat{S}_{1x} + \hat{S}_{2x}, \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{2y}] \\ &= [\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}] + [\hat{S}_{2x}, \hat{S}_{2y}] \\ &= i\hbar\hat{S}_{1z} + i\hbar\hat{S}_{2z} \\ &= i\hbar\hat{S}_z \end{aligned}$$

\hat{S}_z et $\hat{\mathbf{S}}^2$ forment un ECOC de \mathbf{E}_{spin} . En raison des propriétés des moments cinétiques, les vecteurs propres communs à ces deux opérateurs, que l'on notera $|J, M\rangle$ (avec J entier ou demi-entier, et M compris entre $-J$ et J par progression de 1), doivent vérifier :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |J, M\rangle = \hbar^2 S(S+1) |J, M\rangle \quad (3.88)$$

$$\hat{S}_z |J, M\rangle = \hbar M |J, M\rangle \quad (3.89)$$

L'objectif est de trouver pour le système de deux particules à spin 1/2 les valeurs propres J et M possibles, ainsi que leurs vecteurs propres.

Action de \hat{S}_z et $\hat{\mathbf{S}}^2$ L'action de \hat{S}_z sur la base de \mathbf{E}_{spin} conduit facilement à :

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\sigma_1; \sigma_2\rangle &= \hat{S}_{1z} |\sigma_1; \sigma_2\rangle + \hat{S}_{2z} |\sigma_1; \sigma_2\rangle = \sigma_1 \frac{\hbar}{2} |\sigma_1; \sigma_2\rangle + \sigma_2 \frac{\hbar}{2} |\sigma_1; \sigma_2\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) |\sigma_1; \sigma_2\rangle \end{aligned} \quad (3.90)$$

Les kets $\{|\sigma_1; \sigma_2\rangle\}$ sont donc kets propres pour \hat{S}_z associés aux valeurs propres $\frac{\hbar}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) = \{-\hbar, 0, \hbar\}$. En résumé, on a :

$$\hat{S}_z |++; +\rangle = \hbar |++; +\rangle \quad (3.91)$$

$$\hat{S}_z |++; -\rangle = 0 \quad (3.92)$$

$$\hat{S}_z |--; +\rangle = 0 \quad (3.93)$$

$$\hat{S}_z |--; -\rangle = -\hbar |--; -\rangle \quad (3.94)$$

Cela suggère que le spin de l'ensemble formé par les deux particules est un spin 1 : les valeurs \hbar et $-\hbar$ sont non dégénérées tandis que la valeur 0 est deux fois dégénérée. La matrice représentant \hat{S}_z

est donc diagonale et s'exprime dans la base de \mathbf{E}_{spin} par :

$$\hat{S}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.95)$$

Pour voir si les $\{|\sigma_1; \sigma_2\rangle\}$ s'identifient aux $\{|J, M\rangle\}$, on regarde l'action de $\hat{\mathbf{S}}^2$ sur les kets de base de \mathbf{E}_{spin} . Le développement de l'opérateur conduit à :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{\mathbf{S}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + 2\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + 2\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}$$

L'effet des trois premiers termes est simple à déterminer à partir de (3.85)-(3.87) :

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{S}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}) |\sigma_1; \sigma_2\rangle &= \left(\frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4} + 2\frac{\hbar^2}{4}\sigma_1\sigma_2 \right) |\sigma_1; \sigma_2\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (3 + \sigma_1\sigma_2) |\sigma_1; \sigma_2\rangle \end{aligned}$$

L'effet des deux derniers termes se calcule à partir des relations (3.78)-(3.79) pour chaque particule :

$$\begin{aligned} (2\hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + 2\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x}) |\sigma_1; \sigma_2\rangle &= 2\frac{\hbar^2}{4} |-\sigma_1; -\sigma_2\rangle + 2\sigma_1\sigma_2 \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^2 |-\sigma_1; -\sigma_2\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (1 - \sigma_1\sigma_2) |-\sigma_1; -\sigma_2\rangle \end{aligned}$$

de sorte que l'action de $\hat{\mathbf{S}}^2$ sur les kets de base de \mathbf{E}_{spin} se résume à :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |+; +\rangle = 2\hbar^2 |+; +\rangle \quad (3.96)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |+; -\rangle = \hbar^2 (|+; -\rangle + |-\; +\rangle) \quad (3.97)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |-\; +\rangle = \hbar^2 (|+; -\rangle + |-\; +\rangle) \quad (3.98)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |-\; -\rangle = 2\hbar^2 |-\; -\rangle \quad (3.99)$$

La matrice représentant $\hat{\mathbf{S}}^2$ s'exprime donc dans la base de \mathbf{E}_{spin} par :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.100)$$

Ce n'est pas une matrice diagonale, ce qui signifie que les kets $\{|\sigma_1; \sigma_2\rangle\}$ ne forment pas une base propre de $\hat{\mathbf{S}}^2$. En fait, on voit grâce à (3.96) et (3.99) que les états $|+; +\rangle$ et $|-\; -\rangle$ sont des vecteurs propres de $\hat{\mathbf{S}}^2$, de sorte que pour trouver une base diagonalisante pour cet opérateur, il suffit de diagonaliser la sous-matrice :

$$[M] = \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres se trouvent facilement en formant le polynôme caractéristique de $[M]$:

$$[M] = \hbar^2 \det \begin{pmatrix} 1 - \lambda & 1 \\ 1 & 1 - \lambda \end{pmatrix} = \hbar^2((1 - \lambda)^2 - 1) \Rightarrow \lambda_1 = 0 \text{ ou } \lambda_2 = 2\hbar^2$$

Les vecteurs propres associés sont :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|+; -\rangle + |-; +\rangle) \text{ pour la valeur propre } 2\hbar^2 \quad (3.101)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|+; -\rangle - |-; +\rangle) \text{ pour la valeur propre } 0 \quad (3.102)$$

Démonstration : c'est de la diagonalisation de matrice très élémentaire. Pour le vecteur propre $|V_1\rangle$ associé à 0, on a

$$\begin{aligned} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow a_1 = -a_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ (normalisation)} \\ \Rightarrow |V_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+; -\rangle - |-; +\rangle) \end{aligned}$$

Pour le vecteur propre $|V_2\rangle$ associé à $2\hbar^2$, on a

$$\begin{aligned} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} &= 2\hbar^2 \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \alpha_1 = \alpha_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ (normalisation)} \\ \Rightarrow |V_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+; -\rangle + |-; +\rangle) \end{aligned}$$

En résumé, les valeurs possibles de spin total J pour un ensemble formé de deux particules de spin $1/2$ sont 0 et 1. A chacune de ces valeurs sont associées $2J + 1$ valeurs M compatibles avec S :

— le sous-espace propre associé à $J = 0$ est de dimension $2J + 1 = 1$ et correspond à l'état singulet :

$$|0; M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+; -\rangle - |-; +\rangle) \quad (3.103)$$

— le sous-espace propre associé à $J = 1$ est de dimension $2J + 1 = 3$ et correspond aux états triplets :

$$|1; M = 1\rangle = |+; +\rangle \quad (3.104)$$

$$|1; M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+; -\rangle + |-; +\rangle) \quad (3.105)$$

$$|1; M = -1\rangle = |-; -\rangle \quad (3.106)$$

3.5 Composition de moments cinétiques quelconques**

Coefficients de Clebsch-Gordan On considère un système physique formé par la réunion de deux sous-systèmes (par exemple, deux particules). On note \mathbf{E}_1 l'espace des états du premier sous-système et $|j_1, m_1\rangle$ les kets propres pour $\hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}$:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}_1^2 |j_1, m_1\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, m_1\rangle \\ \hat{J}_{1z} |j_1, m_1\rangle &= m_1\hbar |j_1, m_1\rangle\end{aligned}\quad (3.107)$$

De même, on note \mathbf{E}_2 l'espace des états du premier sous-système et $|j_2, m_2\rangle$ les kets propres pour $\hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}$:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}_2^2 |j_2, m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_2, m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} |j_2, m_2\rangle &= m_2\hbar |j_2, m_2\rangle\end{aligned}\quad (3.108)$$

Un ECOC est constitué par les opérateurs $\{\hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$. Comme précédemment, le nouvel espace des états du système est $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 \otimes \mathbf{E}_2$, dont les kets d'états sont les éléments :

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \quad (3.109)$$

Le moment cinétique total est défini par $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$. Il est évident que les composantes de $\hat{\mathbf{J}}$ vérifient bien les relations de commutation d'un moment cinétique (même principe de démonstration qu'au paragraphe précédent). Par ailleurs, $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2\}$ forment un ECOC.

Démonstration : en utilisant le fait que $\hat{\mathbf{J}}_{1/2}$ commute avec son Casimir et que d'autre part $\hat{\mathbf{J}}_1$ commute avec $\hat{\mathbf{J}}_2$, on voit de plus aisément que :

$$\begin{aligned}[\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_1^2] &= [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_2^2] = 0 \\ [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_1^2] &= [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2] = 0\end{aligned}$$

Comme $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2\}$ forment un ECOC, il existe donc une base de vecteurs propres communs à ces opérateurs, vérifiant :

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |J, M, j_1, j_2\rangle = \hbar^2 S(S + 1) |J, M, j_1, j_2\rangle \quad (3.110)$$

$$\hat{J}_z |J, M, j_1, j_2\rangle = \hbar M |J, M, j_1, j_2\rangle \quad (3.111)$$

accompagnées des relations usuelles entre J et M . Comme au paragraphe précédent, on va chercher les valeurs propres et vecteurs propres possibles dans le cas où les moments cinétiques des sous-systèmes sont quelconques. Nous avons vu pour des spins 1/2 que les vecteurs propres cherchés pour le nouvel ECOC (incluant $\hat{\mathbf{S}}$) étaient des combinaisons linéaires des vecteurs propres du premier ECOC (celui comportant seulement $\hat{\mathbf{S}}_1$ et $\hat{\mathbf{S}}_2$). Existe-t-il une formule générale reliant les $\{|J, M, j_1, j_2\rangle\}$ aux $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$? Comme ce sont deux bases orthonormées de $\mathbf{E}_1 \otimes \mathbf{E}_2$, alors

il existe une transformation unitaire qui les relie. En utilisant la relation de fermeture (1.11) pour les $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$, on obtient directement :

$$|J, M, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M, j_1, j_2\rangle \quad (3.112)$$

Les coefficients $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M, j_1, j_2\rangle$ sont appelés **coefficients de Clebsch-Gordan**. Il n'est pas possible de donner une formule générale, simple à manipuler, permettant de déterminer ces coefficients, et en pratique on utilise des tables donnant leurs valeurs (voir par exemple [1], p. 221). On peut toutefois présenter la méthode permettant leur calcul, à condition d'établir au préalable les règles de sélection suivantes (admis) :

$$M = m_1 + m_2 \quad (3.113)$$

$$|j_1 - j_2 - 2| \leq J \leq j_1 + j_2 \quad (\text{r\`egle du triangle}) \quad (3.114)$$

Chapitre 4

L'oscillateur harmonique à une dimension

L'oscillateur harmonique est l'un des rares systèmes dont le traitement quantique conduit à des solutions analytiques et il possède de plus de nombreux champs d'application. Tout d'abord, il décrit assez correctement les petites oscillations mécaniques d'un système au voisinage d'une position d'équilibre (minimum de potentiel). Appliqué à l'étude des vibrations des atomes d'un réseau cristallin, il conduit à la notion de phonons. Autre exemple : le champ électromagnétique. On peut montrer que le champ électromagnétique dans une cavité est formellement équivalent à une ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants, chaque oscillateur étant associé à un mode propre de la cavité. Enfin, on verra que l'étude de l'oscillateur harmonique requiert l'introduction de nouveaux outils qui seront les ingrédients de base de la Seconde Quantification et de l'Electrodynamique Quantique.

Il existe principalement deux méthodes pour traiter le problème de l'oscillateur harmonique :

- La première, due à Sommerfeld, consiste à ramener l'équation de Schrödinger (en représentation position) à une équation de Weber et à en rechercher les solutions sous forme de polynômes d'Hermite.
- La seconde, due à Dirac, consiste à expliciter les sous-espaces propres du Hamiltonien en introduisant les opérateurs de création et d'annihilation. En raison de son importance, c'est essentiellement cette procédure qui va être exposée dans la suite.

4.1 Opérateurs de création et d'annihilation

- Pour l'oscillateur classique vibrant selon l'axe des x , le Hamiltonien fait intervenir une fonction potentiel $V(X) = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$. A partir du principe de correspondance, on obtient donc facilement

l'observable correspondante :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_X^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2 \quad (4.1)$$

Comme \hat{H} est indépendant du temps, le système est donc conservatif. Ainsi, pour déterminer l'état du système à un instant t connaissant son état à $t = 0$, il suffit de déterminer les états stationnaires et d'appliquer (1.22). On introduit alors les deux opérateurs sans dimension :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X} \quad (4.2)$$

$$\hat{p} = \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\hat{p}_X \quad (4.3)$$

Afin d'alléger les notations, on pose dans la suite $\hat{p}_X = \hat{p}$. La relation de commutation canonique (1.54) s'écrit alors :

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hat{I} \quad (4.4)$$

et le Hamiltonien (4.1) devient :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2) \quad (4.5)$$

• Afin de déterminer les valeurs propres de \hat{H} , on définit trois nouveaux opérateurs \hat{a}^+ , \hat{a} et \hat{N} selon :

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{p}) \quad (4.6)$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}) \quad (4.7)$$

$$\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a} \quad (4.8)$$

\hat{a}^+ et \hat{a} sont respectivement appelés **opérateurs de création et d'annihilation** bosoniques et \hat{N} est l'opérateur **nombre d'occupation** (l'origine de ces dénominations sera éclaircie plus loin). Plusieurs propriétés se déduisent aisément des définitions (4.6)-(4.8) :

— **Sur les opérateurs \hat{a}^+ et \hat{a} :**

1. $(\hat{a}^+)^+ = \hat{a}$, donc ces deux opérateurs ne sont pas hermitiques mais adjoints l'un de l'autre.
2. Le commutateur de \hat{a}^+ et \hat{a} est donné par :

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{I} \quad (4.9)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^+] &= \frac{1}{2} [(\hat{x} + i\hat{p})(\hat{x} - i\hat{p}) - (\hat{x} - i\hat{p})(\hat{x} + i\hat{p})] \\ &= \frac{1}{2} [(\hat{x}^2 - i\hat{x}\hat{p} + i\hat{p}\hat{x} + \hat{p}^2) - (\hat{x}^2 + i\hat{x}\hat{p} - i\hat{p}\hat{x} + \hat{p}^2)] \\ &= i[\hat{p}, \hat{x}] = \hat{I} \text{ d'après (4.4)} \end{aligned}$$

3. Un corollaire de cette relation, utile pour les calculs, est

$$[\hat{a}, f(\hat{a}^+)] = \frac{\partial}{\partial \hat{a}^+} f(\hat{a}^+) \quad (4.10)$$

où l'opération de dérivée partielle traite \hat{a}^+ comme une variable de dérivation standard. Cette relation est analogue à (1.61).

— **Sur l'opérateur nombre de particule \hat{N} :**

1. $\hat{N}^+ = (\hat{a}^+ \hat{a})^+ = \hat{a}^+ (\hat{a}^+)^+ = \hat{a}^+ \hat{a} = \hat{N}$, donc \hat{N} est hermitique.
2. Le commutateur de \hat{N} avec \hat{a} est donné par :

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (4.11)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^+ \hat{a} \\ &= [\hat{a}^+, \hat{a}] \hat{a} \\ &= -\hat{a} \text{ d'après (4.9)} \end{aligned}$$

3. Le commutateur de \hat{N} avec \hat{a}^+ est donné par :

$$[\hat{N}, \hat{a}^+] = \hat{a}^+ \quad (4.12)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}^+] &= \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^+ - \hat{a}^+ \hat{a}^+ \hat{a} \\ &= \hat{a}^+ [\hat{a}, \hat{a}^+] \\ &= \hat{a}^+ \text{ d'après (4.9)} \end{aligned}$$

• Inversement, on a donc facilement :

$$\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad (4.13)$$

$$\hat{p} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (4.14)$$

ou encore pour les observables \hat{x} et \hat{p} :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad (4.15)$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (4.16)$$

Ainsi en substituant (4.13)-(4.14) dans (4.5) et en utilisant (4.9), on obtient une troisième forme du Hamiltonien de l'oscillateur harmonique :

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{I})} \quad (4.17)$$

Démonstration : en substituant (4.13)-(4.14) d'après la définition (4.5), on a

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2) \\ &= \frac{\hbar\omega}{4}(-(\hat{a}^+ - \hat{a})^2 + (\hat{a}^+ + \hat{a})^2) \\ &= \frac{\hbar\omega}{4}(-(\hat{a}^+)^2 - \hat{a}^2 + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+ + (\hat{a}^+)^2 + \hat{a}^2 + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+) \end{aligned}$$

En utilisant la relation de commutation (4.9) et la définition (4.8), il vient :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{I}) \\ &= \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{I}) \end{aligned}$$

En particulier, on remarque que \hat{H} et \hat{N} ont les mêmes vecteurs propres.

4.2 Etude des états propres

4.2.1 Spectre du Hamiltonien

• On va montrer à l'aide de 4 lemmes que les valeurs propres de l'opérateur nombre de particules sont des entiers et on en déduira ensuite le spectre de \hat{H} .

1. **Lemme 1 : les valeurs propres de \hat{N} sont toujours positives ou nulles.**

Démonstration : soit $|\nu\rangle$ un vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre ν , on considère alors la norme du vecteur $\hat{a}|\nu\rangle$

$$\begin{aligned} \|\hat{a}|\nu\rangle\|^2 &= \langle\nu|\hat{a}^+\hat{a}|\nu\rangle \\ &= \langle\nu|\hat{N}|\nu\rangle = \nu\|\nu\rangle\|^2 \end{aligned}$$

Par conséquent, on a toujours $\nu \geq 0$ avec $\nu = 0 \Leftrightarrow \hat{a}|\nu\rangle = 0$.

2. **Lemme 2 : le vecteur $\hat{a}|\nu\rangle$ est soit vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre $\nu - 1$, soit le vecteur nul.**

Démonstration :

$$\begin{aligned}\hat{N}\hat{a}|\nu\rangle &= (-\hat{a} + \hat{a}\hat{N})|\nu\rangle \\ &= (\nu - 1)\hat{a}|\nu\rangle \text{ en utilisant (4.11)}\end{aligned}$$

Deux cas se présentent : soit $\nu - 1$ n'est pas valeur propre de \hat{N} et $\hat{a}|\nu\rangle$ est le vecteur nul, soit $\nu - 1$ est valeur propre associée au vecteur propre $\hat{a}|\nu\rangle$.

3. **Lemme 3 : le vecteur $\hat{a}^+|\nu\rangle$ est soit vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre $\nu + 1$, soit le vecteur nul.**

La démonstration est analogue à celle du lemme 2.

4. **Lemme 4 : les valeurs propres de \hat{N} sont les entiers naturels. Ces valeurs propres sont non-dégénérées.**

Démonstration : Puisque les valeurs propres sont positives ou nulles, le spectre possède donc une borne inférieure. Soit ν_{min} cette borne inférieure, alors $\nu_{min} - 1 \notin Sp\{\hat{N}\}$. Donc d'après le lemme 2, $\hat{a}|\nu_{min}\rangle$ est le vecteur nul. Sa norme est donc nulle, donc

$$\begin{aligned}\langle \nu_{min} | \hat{a}^+ \hat{a} | \nu_{min} \rangle &= 0 \\ &= \nu_{min} \langle \nu_{min} | \nu_{min} \rangle\end{aligned}$$

et donc $\nu_{min} = 0$. Soit $|0\rangle$ le vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre 0. D'après le lemme 3, l'application de \hat{a}^+ sur ce vecteur conduit à un nouveau vecteur propre $\hat{a}^+|0\rangle$ associé à la valeur 1. On note $|1\rangle$ ce nouveau vecteur. En appliquant de façon répétée cette procédure, on engendre tous les vecteurs propres et tout le spectre de \hat{N} , c'est-à-dire \mathbb{N} . La propriété de non-dégénérescence se démontre facilement par récurrence.

- Si l'on reporte le résultat du lemme 4 dans (4.17), l'équation aux valeurs propres du Hamiltonien s'écrit donc :

$$\hat{H}|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle \text{ avec } n=0,1,2,\dots \quad (4.18)$$

Donc les valeurs propres du Hamiltonien sont les $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$: les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique sont donc quantifiés. Cette expression permet de donner une interprétation physique aux opérateurs \hat{a} et \hat{a}^+ . En effet, lorsqu'on applique par exemple \hat{a} sur un ket propre $|n\rangle$, la définition (4.5) et le lemme 2 indiquent que l'on a alors :

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{a}|n\rangle) &= \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{I}\right)\hat{a}|n\rangle \\ &= \hbar\omega\left(n - 1 + \frac{1}{2}\right)\hat{a}|n\rangle\end{aligned}$$

La valeur propre du Hamiltonien est alors $E_{n-1} = E_n - \hbar\omega$: l'application de \hat{a} a donc fait passer d'un état d'énergie E_n à un état d'énergie E_{n-1} . Il y a donc eu annihilation d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$. De même, \hat{N} représente le nombre de quanta dans l'état $|n\rangle$. De plus, contrairement au cas classique, l'énergie accessible la plus basse est non-nulle ($E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$). Ce résultat est à l'origine de nombreux champs d'investigation en physique, comme les problèmes liés à la constante cosmologique, l'énergie noire ou encore la renormalisation en Electrodynamique Quantique.

4.2.2 Kets propres

• Ayant déterminé le spectre de \hat{H} , on va maintenant chercher à exprimer le ket propre $|n\rangle$ en fonction de l'état $|0\rangle$ ou **état fondamental**. On suppose les kets $|n\rangle$ normalisés. La procédure à mettre en oeuvre est donnée par le lemme 3. Tout d'abord, puisque $\hat{a}^+ |n\rangle$ est vecteur propre de \hat{N} associé à la valeur propre $n+1$, alors par unicité, il existe un nombre complexe c tel que $\hat{a}^+ |n\rangle = c |n+1\rangle$. Si on forme la norme de ce vecteur, on obtient :

$$\|\hat{a}^+ |n\rangle\|^2 = |c|^2 \langle n+1 | n+1 \rangle = |c|^2$$

Or, en utilisant la relation de commutation (4.9) dans la définition de la norme, on a :

$$\begin{aligned} \|\hat{a}^+ |n\rangle\|^2 &= \langle n | \hat{a} \hat{a}^+ |n\rangle \\ &= \langle n | \hat{I} + \hat{N} |n\rangle \\ &= (n+1) \langle n | n \rangle = n+1 \end{aligned}$$

Donc à un facteur de phase près, on a

$$\hat{a}^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (4.19)$$

Remarque : on montre de même que l'action de l'opérateur d'annihilation sur un ket propre de \hat{N} est donnée par

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (4.20)$$

On a donc, par application répétée de (4.19) :

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \hat{a}^+ |0\rangle \\ |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{a}^+ |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 \times 2}} (\hat{a}^+)^2 |0\rangle \\ &\dots \\ &\dots \\ |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n |0\rangle \end{aligned} \quad (4.21)$$

Les vecteurs $\{|n\rangle\}_{n>0}$ sont appelés **états excités**. Comme kets propres de l'observable \hat{H} , ils forment une base orthonormée. De plus, comme les valeurs propres sont non-dégénérées, alors \hat{H} forme un ECOC et les kets propres (appelés états de Fock) définissent donc une représentation : la représentation en nombre d'occupation. Comme le système est conservatif, tout ket d'état de l'oscillateur harmonique s'écrit donc d'après (1.22) selon :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n A_n e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle = \sum_n \frac{A_n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} (\hat{a}^+)^n |0\rangle \quad (4.22)$$

4.2.3 Fonctions d'onde

• Dans la pratique, il est commode de raisonner directement sur les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique de façon à obtenir les densités de probabilité associées aux différents niveaux d'énergie. Pour le niveau fondamental de l'oscillateur harmonique, la fonction d'onde est donnée par :

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} \quad (4.23)$$

Démonstration : on se place en représentation position. D'après (4.20), on a $\hat{a}|0\rangle = 0$. Par définition de l'opérateur d'annihilation en fonction des observables \hat{x} et \hat{p} , il vient alors que :

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x} + \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{p}\right)|0\rangle = 0$$

Or en multipliant cette égalité par $\langle x|$ et en utilisant (1.47), on obtient en représentation position :

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\langle x|0\rangle + \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}}\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right]\langle x|0\rangle &= 0 \\ \Rightarrow \psi_0'(x) + \frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0(x) &= 0 \end{aligned}$$

On a donc à résoudre une équation différentielle du premier ordre dont la solution est donnée par :

$$\psi_0(x) = Ce^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

La constante d'intégration est fixée par la normalisation de la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_0(x)^*\psi_0(x) = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} \\ &= |C|^2 \sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}} \text{ (intégrale de Gauss)} \\ \Rightarrow C &= \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \text{ à une phase près} \end{aligned}$$

Pour obtenir la fonction d'onde associée à un niveau $|n\rangle$ quelconque, on applique simplement la formule (4.21) :

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{n!}} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^n \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}} \quad (4.25)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned}
\langle x | n \rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | (\hat{a}^+)^n | 0 \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \langle x | \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p} \right)^n | 0 \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \langle x | \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p} \right)^{n-1} | 0 \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \langle x | - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \right) \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p} \right)^{n-1} | 0 \rangle \\
&= \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right) \left(\frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle x | \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p} \right)^{n-1} | 0 \rangle
\end{aligned}$$

Par action répétée de \hat{a}^+ sur le bra $\langle x |$, il vient au final :

$$\begin{aligned}
\psi_n(x) &= \sqrt{\frac{1}{n!}} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^n \left(\frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{d}{dx} \right)^n \langle x | 0 \rangle \\
&= \sqrt{\frac{1}{n!}} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^n \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}
\end{aligned}$$

Par récurrence, on montre de plus que :

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} = (-1)^n e^{\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x)$$

qui est la définition usuelle des fonctions d'Hermite.

Le développement de cette expression montre que $\psi_n(x)$ est toujours le produit de $e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$ par un **polynôme d'Hermite**, comme obtenu directement dans l'approche de Sommerfeld

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{\frac{1}{4}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}} \quad (4.26)$$

Les premiers polynômes d'Hermite sont donnés par : $H_0(x) = 1$, $H_1(x) = 2x$, $H_2(x) = 4x^2 - 2$, $H_3(x) = 8x^3 - 12x$.

4.3 Propriétés statistiques de l'oscillateur harmonique

- Pour un état $|\psi\rangle$ quelconque, le comportement mécanique de l'oscillateur harmonique présente certaines similitudes avec le cas classique. Pour le mettre en évidence, on part de l'équation de

Heisenberg (2.45) écrite pour les opérateurs de création et d'annihilation. Comme les états cohérents sont caractérisés par des vecteurs propres et des valeurs propres ne dépendant pas explicitement du temps, le représentant de Schrödinger de \hat{a} ne dépend pas de t et de même pour \hat{a}^+ en vertu de la relation de commutation (4.9). Les équations d'évolution des représentants de Heisenberg de \hat{a}^+ et \hat{a} s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{a}_H^+ &= [\hat{a}^+, \hat{H}]_H = -\hbar\omega \hat{a}_H^+ \\ i\hbar \frac{d}{dt} \hat{a}_H &= [\hat{a}, \hat{H}]_H = \hbar\omega \hat{a}_H \end{aligned}$$

Par intégration, on obtient donc directement :

$$\begin{aligned} \hat{a}_H^+(t) &= \hat{a}_H^+(0) e^{i\omega t} = \frac{e^{i\omega t}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}_H(0) - \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}} \hat{p}_H(0) \right) \\ \hat{a}_H(t) &= \hat{a}_H(0) e^{-i\omega t} = \frac{e^{-i\omega t}}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}_H(0) + \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}} \hat{p}_H(0) \right) \end{aligned}$$

avec les conditions initiales :

$$\hat{a}_H^+(0) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x}_H(0) - \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \hat{p}_H(0) \quad (4.27)$$

$$\hat{a}_H(0) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x}_H(0) + \frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \hat{p}_H(0) \quad (4.28)$$

En substituant, on obtient les expressions intégrées des observables position et impulsion selon :

$$\hat{x}_H(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_H^+(0) e^{i\omega t} + \hat{a}_H(0) e^{-i\omega t}) \quad (4.29)$$

$$\hat{p}_H(t) = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a}_H^+(0) e^{i\omega t} - \hat{a}_H(0) e^{-i\omega t}) \quad (4.30)$$

On retrouve des formes analogues aux équations classiques en faisant intervenir les conditions initiales (4.27)-(4.28) dans ces égalités :

$$\hat{x}_H(t) = \hat{x}_H(0) \cos \omega t + \frac{\hat{p}_H(0)}{m\omega} \sin \omega t \quad (4.31)$$

$$\hat{p}_H(t) = \hat{p}_H(0) \cos \omega t - m\omega \hat{x}_H(0) \sin \omega t \quad (4.32)$$

• On considère l'oscillateur dans un état stationnaire $|n\rangle$ (par exemple après une mesure d'énergie). Dans ce cas, les valeurs moyennes des observables \hat{x} et \hat{p} sont nulles :

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{x} | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | (\hat{a}^+ + \hat{a}) | n \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1} \delta_{n,n+1} + \sqrt{n} \delta_{n,n-1}) = 0 \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{p} | n \rangle &= i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | (\hat{a}^+ - \hat{a}) | n \rangle \\ &= i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1} \delta_{n,n+1} - \sqrt{n} \delta_{n,n-1}) = 0 \end{aligned} \quad (4.34)$$

La dispersion autour de ces valeurs moyennes est donnée par les écarts-types :

$$\Delta x^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{m\omega} \quad (4.35)$$

$$\Delta p^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) m\hbar\omega \quad (4.36)$$

Démonstration : comme la valeur moyenne de \hat{x} est nulle, on a

$$\begin{aligned} \Delta x^2 &= \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}^+ + \hat{a})^2 | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}^{+2} + \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a} + \hat{a}^2) | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a}) | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{I} + 2\hat{a}^+\hat{a}) | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{I} + 2\hat{N}) | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Le même type de démonstration pour \hat{p} conduit à (4.36).

On voit en particulier que

$$\Delta x \Delta p = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \quad (4.37)$$

L'inégalité spatiale de Heisenberg n'est donc saturée que pour le mode fondamental. Par ailleurs, l'oscillateur harmonique quantique vérifie en moyenne la propriété d'équipartition de l'énergie puisque

$$\langle \hat{V}(\hat{x}) \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \frac{1}{2} E_n \quad (4.38)$$

$$\left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2m} \left(n + \frac{1}{2}\right) m\hbar\omega = \frac{1}{2} E_n \quad (4.39)$$

4.4 Etats cohérents

• Soit $\alpha \in \mathbb{C}$, les états propres de l'opérateur d'annihilation, notés $|\alpha\rangle$ et appelés **états cohérents**, sont les kets définis par :

$$\boxed{|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{n!} (\hat{a}^+)^n |0\rangle} \quad (4.40)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned}
\hat{a}|\alpha\rangle &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \hat{a}|n\rangle \\
&= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n}|n-1\rangle \text{ d'après (4.20)} \\
&= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle
\end{aligned}$$

On pose $n' = n - 1$ et on obtient alors :

$$\hat{a}|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n'=0}^{+\infty} \frac{\alpha^{n'+1}}{\sqrt{n'!}} |n'\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

Comme tout état cohérent $|\alpha\rangle$ est une combinaison linéaire d'états stationnaires, son évolution au cours du temps est donnée par (1.22)

$$|\psi_\alpha(t)\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle = e^{-i\frac{\omega}{2}t} e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (4.41)$$

ce qui se réécrit simplement comme :

$$|\psi_\alpha(t)\rangle = e^{-i\frac{\omega}{2}t} |\alpha e^{-i\omega t}\rangle \quad (4.42)$$

On voit donc qu'à un facteur de phase global près (sans conséquence physique), $|\psi_\alpha(t)\rangle$ est également un état cohérent.

• La spécificité des états cohérents se comprend en déterminant les valeurs moyennes et écarts-types pour les observables position et impulsion. Pour les valeurs moyennes, on obtient directement avec (4.15)-(4.16) :

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \alpha | \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^+ + \hat{a}) | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\alpha^* + \alpha) \quad (4.43)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = i \langle \alpha | \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}) | \alpha \rangle = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\alpha^* - \alpha) \quad (4.44)$$

En utilisant (4.42) pour un système initialement dans l'état $|\alpha_0\rangle$ avec $\alpha_0 = |\alpha_0| e^{-i\phi}$, ces relations s'écrivent alors à un instant t ultérieur :

$$\langle \hat{x} \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} |\alpha_0| \cos(\omega t + \phi) \quad (4.45)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = -\sqrt{2m\omega\hbar} |\alpha_0| \sin(\omega t + \phi) \quad (4.46)$$

Ces relations sont formellement analogues à celles de l'oscillateur harmonique classique :

$$x_{cl}(t) = X_M \cos(\omega t + \phi) \quad (4.47)$$

$$p_{cl}(t) = -X_M m \omega \sin(\omega t + \phi) = P_M \sin(\omega t + \phi) \quad (4.48)$$

si l'on pose :

$$X_M = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} |\alpha_0| \quad (4.49)$$

• Pour les écarts quadratiques, on obtient facilement :

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \quad (4.50)$$

$$\Delta p = \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \quad (4.51)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} \langle \hat{x}^2 \rangle &= \langle \alpha | \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}^+ + \hat{a})^2 | \alpha \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}^{+2} + 2\hat{a}^+ \hat{a} + \hat{I} + \hat{a}^2) | \alpha \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} [(\alpha^* + \alpha)^2 + 1] \end{aligned}$$

En utilisant (4.44), par définition de l'écart-type, on a finalement :

$$\Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

Le même type de démonstration pour l'observable impulsion conduit à 4.51.

Ainsi, comme Δx ne dépend pas du temps, on voit que le paquet d'onde ne s'élargit pas au cours du temps, et plus généralement, comme $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ à tout instant, le paquet d'onde dans un état cohérent reste minimal. Enfin, en formant les rapports $\Delta x / \langle \hat{x} \rangle$ et $\Delta p / \langle \hat{p} \rangle$, il apparaît que si $|\alpha| \gg 1$, alors :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x}{\langle \hat{x} \rangle} &= \frac{\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}}{\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\alpha^* + \alpha)} = \frac{1}{2\text{Re}(\alpha)} \approx \frac{1}{2|\alpha|} \ll 1 \\ \frac{\Delta p}{\langle \hat{p} \rangle} &\approx \frac{1}{2|\alpha|} \ll 1 \end{aligned}$$

En résumé, on constate que pour un oscillateur harmonique dans un état cohérent $|\alpha\rangle$ (avec $|\alpha| \gg 1$), on a un mouvement quantique pour lequel

- les valeurs moyennes de la position et de l'impulsion sont les mêmes que celle de l'oscillateur classique (modulo l'ajustement (4.49)).
- position et impulsion sont déterminées avec une très bonne précision.
- le paquet d'onde se propage sans se déformer.

Les états $|\alpha\rangle$ sont donc tels que l'oscillateur harmonique présente un comportement mécanique analogue à celui d'un oscillateur classique, d'où leur appellation d'**états quasi-classiques**. Ils ont été introduits par R. Glauber en 1963 et lui ont valu le prix Nobel de Physique en 2005 pour leur importance en optique quantique cohérente. Ce sont les seuls états à plusieurs photons conduisant à un comportement en onde électromagnétique classique et en pratique, ce sont ces états que l'on retrouve en sortie des lasers monomodes.

4.5 Application : la spectroscopie vibrationnelle

4.5.1 Réduction au centre de masse

On considère une molécule diatomique A–B, dont les atomes A et B, de masses respectives m_A et m_B , sont repérés par leurs positions $X_A = x_A + X_{Aeq}$ et $X_B = x_B + X_{Beq}$ le long de l'axe horizontal. En première approximation, on représente la liaison entre ces atomes par un potentiel harmonique :

$$V(x_A, x_B) = \frac{1}{2}k(x_B - x_A)^2 \quad (4.52)$$

où k est la raideur de la liaison (typiquement : $k_{C-C} = 1018,16$ N/m, $k_{C=C} = 1924,96$ N/m , $k_{C\equiv C} = 3422,16$ N/m).

L'énergie totale de la molécule s'écrit classiquement :

$$E = \frac{1}{2}m_A\dot{x}_A^2 + \frac{1}{2}m_B\dot{x}_B^2 + \frac{1}{2}k(x_B - x_A)^2 \quad (4.53)$$

On découple les degrés de liberté barycentriques et vibrationnels en faisant le changement de variable :

$$\begin{cases} x_G = \frac{m_A x_A + m_B x_B}{m_A + m_B} \\ x = x_B - x_A \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_A = x_G - \frac{m_B}{m_A + m_B} x \\ x_B = x_G + \frac{m_A}{m_A + m_B} x \end{cases} \quad (4.54)$$

On remplace ensuite dans (4.53) et on regroupe judicieusement les termes :

$$E = \underbrace{\frac{1}{2}M\dot{x}_G^2}_{\text{ddl barycentrique}} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2}_{\text{ddl vibrationnel}} \quad (4.55)$$

avec $M = m_A + m_B$ et $\mu = m_A m_B / M$. Les effets barycentriques se résumant à des décalages Doppler, on va se restreindre aux effets vibrationnels.

4.5.2 Traitement quantique

L'énergie vibrationnelle a une expression identique à celle de l'oscillateur harmonique. On peut donc appliquer le traitement de Dirac. Dans la représentation position, l'équation de Schrödinger correspondante s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\phi_n}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \phi_n = E_n \phi_n \quad (4.56)$$

avec $\phi_n(x) = \langle x|n\rangle$ et $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$.

Cette équation est un grand classique des mathématiques du XIX^{ème} siècle. On la résoud en faisant le changement de variable :

$$\epsilon_n = \frac{E_n}{\hbar\omega} \quad a = \frac{\hbar}{\mu\omega} \quad y = \frac{x}{\sqrt{a}} \quad (4.57)$$

On obtient alors une équation de Weber :

$$\frac{1}{2} \left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right) \phi_n = \epsilon_n \phi_n \quad (4.58)$$

Pour $n = 0$, $\epsilon_0 = 1/2$ et une solution élémentaire est de la forme

$$\phi_0(y) = e^{-y^2/2} \quad (4.59)$$

On génère les fonctions d'onde pour $n > 0$ par application successive de (4.19) :

$$\hat{a}^+ \phi_0 = 2y \phi_0 = \sqrt{1} \phi_1 \Rightarrow \phi_1(y) = (2y) e^{-y^2/2} \quad (4.60)$$

$$\hat{a}^+ \phi_1 = \sqrt{2} \phi_2 \Rightarrow \phi_2(y) = (4y^2 - 2) e^{-y^2/2} \quad (4.61)$$

$$\dots$$

$$\hat{a}^+ \phi_n = \sqrt{n+1} \phi_{n+1} \Rightarrow \phi_n(y) = H_n(y) e^{-y^2/2} \quad (4.62)$$

Les $H_n(y)$ sont les polynômes d'Hermite. En rajoutant une condition de normalisation, on montre par récurrence que les fonctions d'ondes propres sont :

$$\phi_n \left(y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) = \frac{1}{\pi^{1/4} 2^{n/2} \sqrt{n!}} e^{y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}) \quad (4.63)$$

Toute transition entre deux niveaux vibrationnels est donc telle que :

$$\Delta E_{vib} = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.64)$$

Plus la molécule a une masse réduite grande, plus la fréquence de vibration est faible : ainsi pour C-H, on a $\mu = 0,923$ et on mesure $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, tandis que pour C-Cl, $\mu = 8,968$ et on mesure $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$. De même, (4.64) indique que plus la liaison est forte, plus la fréquence est élevée : pour C-C, on mesure $\nu = 1200 \text{ cm}^{-1}$, contre $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ pour C=C et $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ pour C≡C. Donner des valeurs de fréquence en cm^{-1} peut sembler surprenant : c'est parce qu'en spectroscopie, on travaille conventionnellement avec un système d'unité un peu particulier dans lequel

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu(\text{Hz})}{c(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})} \quad (4.65)$$

4.5.3 Aspects pratiques de la spectroscopie IR

D'après ce qui précède, on peut a priori espérer détecter la présence de molécules à partir du spectre d'émission/absorption dû aux degrés de liberté vibrationnels : c'est l'idée de base de la spectroscopie vibrationnelle (gamme de fréquence = infrarouge). Ces degrés de liberté vibrationnels sont excités thermiquement, la probabilité que la molécule soit de la microétat d'énergie E_n étant donnée par (ensemble canonique)

$$p_n(T) = \frac{\exp\left(-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}\right)}{Z} \quad (4.66)$$

où Z est la fonction de partition du système.

Pour qu'un photon soit absorbé, il faut que la vibration excitée s'accompagne d'une variation du moment dipolaire : une condition suffisante est donc que les molécules portent un dipôle permanent. En pratique,

- Les molécules diatomiques sans moment dipolaire permanent (molécules de type A_2) sont inactives en IR (on peut néanmoins les observer en spectroscopie Raman). C'est la raison pour laquelle les principaux constituants de l'atmosphère terrestre O_2 et N_2 ne présentent pas d'effet de serre.
- Les molécules diatomiques avec un moment dipolaire permanent sont susceptibles d'interagir avec la lumière si les oscillations du champ électromagnétique sont en phase avec un des modes de vibration de la molécule : on a alors émission/absorption d'un spectre de raies. Par exemple, le monoxyde de carbone CO (gaz asphyxiant incolore et inodore, première cause de décès par intoxication en France) est une molécule dissymétrique, polaire et qui absorbe dans l'infrarouge.
- On peut étendre le raisonnement à des molécules triatomiques comme CO_2 : en raison de l'angle entre les liaisons et comme les liaisons C=O peuvent ne pas vibrer de façon symétrique, la molécule excitée peut avoir un moment dipolaire par rapport à la molécule symétrique initiale et présenter des pics dans l'IR.

Pour C=O, avec $k_{CO} = 18,7$ N/cm, on trouve théoriquement un pic d'absorption à $\nu = 2150$ cm^{-1} (IR moyen) : c'est ce pic qui est recherché dans les systèmes de détection des habitations.

Expérimentalement, on constate que les niveaux d'énergie vibrationnels ne sont pas parfaitement équidistants : les niveaux les plus élevés se rapprochent et les transitions vibrationnelles correspondantes ont des énergies plus faibles que prévu. L'approximation des interactions entre deux atomes A et B par un potentiel harmonique symétrique n'est donc manifestement pas réaliste : si les potentiels réels sont quasi-harmoniques près de leur minimum, ils présentent des déviations notables pour des énergies élevées.

Un modèle plus précis et largement utilisé est le potentiel de Morse :

$$V_M(r) = D_e \left(e^{-\alpha(r-r_e)} - 1 \right)^2 - D_e = D_e e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2D_e e^{-\alpha(r-r_e)} \quad (4.67)$$

avec r_e la distance à l'équilibre et D_e le paramètre définissant la profondeur du puits de potentiel :

pour une molécule comme HCl, on a $D_e = 4,81\text{eV}$ et $r_e = 1,275\text{\AA}$. Le premier terme est un effet répulsif à courte distance (répulsion des noyaux) tandis que le second est attractif à grande distance.

Les fonctions d'ondes régulières correspondant aux états stationnaires sont de la forme¹ :

$$\psi(r) = e^{-k(r-r_e) - \frac{k_0}{\alpha} e^{-\alpha(r-r_e)}} \Phi\left(\frac{k-k_0}{\alpha} + \frac{1}{2}, 1 + \frac{2k}{\alpha}, \frac{2k_0}{\alpha} e^{-\alpha(r-r_e)}\right) \quad (4.68)$$

avec $k_0 = \sqrt{2\mu D_e}/\hbar$ et où les fonctions hypergéométriques confluentes (ou fonctions de Kummer) sont données par

$$\Phi(\alpha, \gamma, z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\Gamma(\alpha+n)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma+n)} \frac{z^n}{n!} \quad (4.69)$$

Les énergies de liaison ont pour expression (Landau, 1980) :

$$E_n = -D_e \left(1 - \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2\mu D_e}} \left(n + \frac{1}{2}\right)\right)^2 \quad (4.70)$$

L'absorption ou l'émission de lumière doivent être accompagnées d'un changement du moment angulaire de la molécule afin de compenser le gain ou la perte de moment angulaire du photon. Un modèle spectroscopique complet doit donc inclure les degrés de liberté vibrationnels et rotationnels. La rotation d'un groupe d'atomes autour d'un axe (par exemple les deux atomes d'hydrogène d'un groupement méthylène) peut être représentée par un modèle de rotateur rigide : les deux masses ponctuelles m_1 et m_2 sont séparées par une distance fixe d (image d'un "petit haltère"). Le rotateur est animé d'un mouvement de rotation autour du centre de gravité G de ce système. On note respectivement d_1 et d_2 les distances de chacune des masses par rapport à ce centre d'inertie. Dans ce cas, l'énergie cinétique de rotation s'écrit classiquement en fonction du moment cinétique :

$$E = \frac{L_z^2}{2I} \quad \text{avec } I = m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2 = \text{moment d'inertie de la molécule selon } z$$

Le Hamiltonien quantique s'écrit donc $\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I}$ et les états propres correspondants sont donnés par :

$$E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} \quad \psi_m(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta} \quad (4.71)$$

Les degrés de liberté de rotation viennent rajouter des sous-niveaux aux degrés de liberté vibrationnels et de façon générale, les différences d'énergie rotationnelles $E_{m+1} - E_m$ sont toujours plus faibles celles des niveaux d'énergie de vibration.

1. Pour plus de détails, on pourra consulter C. Aslangul. Mécanique quantique Tome 3. De Boeck (2015), pp. 1099-1103 et H Taseli. Exact solutions for vibrational levels of the Morse potential. J. Phys. A : Math. Gen. 31 (1998) 779-788.

Chapitre 5

Atome d'hydrogène et systèmes hydrogénoïdes

L'atome d'hydrogène est le premier élément chimique de la classification périodique, et est simplement composé d'un proton et d'un électron. La compréhension fine de la physique mise en jeu dans ce système relativement "simple" a permis ensuite de développer la théorie de systèmes plus complexes, tels que les atomes à N électrons, et son approfondissement a servi également à jeter par exemple les bases de la physique quantique relativiste mais aussi de la théorie quantique des champs. Dans le cadre qui nous intéresse ici (la mécanique quantique non relativiste), le problème de l'atome d'hydrogène est analytiquement soluble, et il devient ainsi possible d'en déduire les niveaux d'énergie pour les comparer aux mesures des raies spectrales. De la même façon, cette étude permet ensuite de comprendre directement les spectres des ions dit hydrogénoïdes, c'est-à-dire qui ont perdu tous leurs électrons sauf un (tels que He^+ ou Li^{2+}) mais aussi d'aborder des concepts tels que les modèles à électrons indépendants qui sont souvent mis à profit pour traiter les édifices multiélectroniques.

Les premières observations expérimentales, telles que les mesures des séries de raies (Balmer etc.), et les premières théories associées, telle que le modèle de Bohr, ne seront pas reprises ici. Le lecteur ou la lectrice est invité à consulter le cours de 1A et le polycopié correspondant.

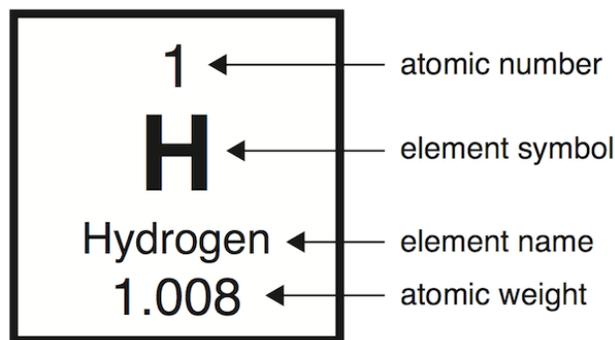


FIGURE 5.1 – L'atome d'hydrogène dans le tableau périodique

5.1 Traitement de l'atome d'hydrogène

5.1.1 Cas "classique" pour l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène se ramène au traitement d'une particule fictive (dite réduite)¹ dans un potentiel central (celui du proton). On recherche ici l'expression de l'énergie pour le système classique. L'Hamiltonien quantique devra ensuite avoir la même expression que dans le cas classique mais cette fois, en utilisant des opérateurs.

On considère une particule fictive de masse réduite μ se déplaçant dans un potentiel qui dépend de $r = \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|$ où \vec{r}_1 (resp. \vec{r}_2) est le vecteur position par rapport à une origine arbitraire du proton (resp. électron). Son énergie est donnée par :

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 + V(r) = \frac{1}{2}\mu v_r^2 + \frac{1}{2}\mu v_\theta^2 + V(r) \quad (5.1)$$

Le moment cinétique vaut $\vec{L}_O = \vec{r} \wedge \mu \vec{v} = \mu v_\theta \vec{e}_\varphi$. La force centrale qui s'applique à la particule fictive est :

$$\vec{F}(r) = -\vec{\nabla}(V(r)) = -\frac{dV}{dr} \times \frac{\vec{r}}{r} \quad (5.2)$$

Si l'on applique le théorème du moment cinétique par rapport à l'origine O , on obtient :

$$\frac{d\vec{L}_O}{dt} = M_O(\vec{F}) = O\vec{M} \wedge \vec{F} = -\frac{dV}{dr} O\vec{M} \wedge \frac{O\vec{M}}{r} = \vec{0} \quad (5.3)$$

Nous pouvons en déduire que $\vec{L}_O = C\vec{ste} \Rightarrow$ la trajectoire est incluse dans le plan $(M, \vec{e}_r, \vec{\theta})$. Si nous remplaçons v_θ^2 par sa valeur $v_\theta^2 = \frac{L^2}{\mu^2 r^2}$ dans l'expression de l'énergie :

$$E = \frac{1}{2}\mu v_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{eff} \quad (5.4)$$

Le problème revient donc à traiter le cas d'une particule se déplaçant dans un potentiel effectif ne dépendant que r .

5.1.2 Cas quantique pour l'atome d'hydrogène

Par un soucis de simplicité, il est possible que le signe " \wedge " soit omis lors de l'utilisation d'opérateurs.

1. La mise en équation pour un système de deux particules en interaction est présentée en annexe A.

Équation de Schrödinger

Dans l'annexe A, on montre que l'étude du système de deux particules en interaction se réduit à l'étude de deux équations de Schrödinger :

$$\text{à savoir : } \begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E_1 \Psi(\vec{r}) & \text{pour l'évolution d'une particule fictive,} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\Delta_R \right] \chi(\vec{R}) = E_2 \chi(\vec{R}) & \text{pour l'évolution du centre de masse du système.} \end{cases}$$

où la fonction d'onde totale peut s'écrire comme un produit : $\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r})\chi(\vec{R})$ puisque l'énergie totale est $E = E_1 + E_2$.

E_1 correspond à l'énergie du système composé des deux particules en interaction (niveaux quantifiés si états liés) alors que E_2 représente l'énergie (cinétique) d'une particule libre (car il n'y a pas de présence de potentiel donc elle n'est pas quantifiée) qui n'est autre que celle du centre de masse du système. E_2 est en conséquence continue et pas nécessaire pour la suite du problème. On peut s'en affranchir en se plaçant dans le référentiel du centre de masse pour l'étude, où ce dernier est fixe et donc son énergie cinétique, nulle. Dans ce cas $E = E_1$ et pour la suite, nous pouvons nous concentrer sur la recherche et l'utilisation de $\Psi(\vec{r})$ exclusivement.

Développement et états propres

La suite consiste donc à rechercher les états propres puis les niveaux d'énergie pour

$$H\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (5.5)$$

Dans l'annexe A, nous développons l'expression du moment cinétique L^2 en coordonnées sphériques et en particulier nous pouvons constater que :

$$\Delta = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (5.6)$$

Ainsi on se ramène à une expression analogue à celle que l'on obtiendrait en classique :

$$H\Psi(r, \theta, \varphi) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi) \quad (5.7)$$

On sait d'ores et déjà que L^2 et L_z^2 commutent. Si l'on calcule $[H, L^2]$ ou $[H, L_z]$, on s'aperçoit que ces observables commutent \Rightarrow on peut former un ensemble d'observables qui commutent qui est en réalité complet car la base d'états propres communs est unique.

Remarque : On peut noter d'après l'annexe B que L^2 et L_z ne dépendent que de θ et φ en coordonnées sphériques mais on décrit bien tous les degrés de liberté du système grâce à H qui

2. On peut également utiliser L_x ou L_y mais par convention on choisit L_z .

lui dépend de r . En conséquence, on peut séparer un état propre commun en un produit de deux fonctions ; l'une dépendant de r et l'autre de θ et φ .

Valeurs propres

Désormais on considère $\Psi(\vec{r}) = \Psi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$ comme état propre commun à H , L^2 et L_z , où l et m désignent respectivement les nombres quantiques associés aux valeurs propres de L^2 et L_z . On obtient :

$$\begin{cases} H\Psi_{l,m}(r, \theta, \varphi) = E\Psi_{l,m}(r, \theta, \varphi) \\ L^2\Psi_{l,m}(r, \theta, \varphi) = L^2[R_{lm}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)] = R_{lm}(r)L^2Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \times R_{lm}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ L_z\Psi_{l,m}(r, \theta, \varphi) = L_z[R_{lm}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)] = R_{lm}(r)L_zY_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar \times R_{lm}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

où l'on a séparé $\Psi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$ en deux fonctions, L^2 et L_z n'intervenant sur θ et φ .

On appelle $\begin{cases} R_{lm}(r) & \text{fonction radiale,} \\ Y_{lm}(\theta, \varphi) & \text{harmonique sphérique.} \end{cases}$

Allure des harmoniques sphériques, orbitales atomiques

On sait déjà qu'elles doivent vérifier :

$$\begin{cases} L^2Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \times Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ L_zY_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar \times Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

L_z s'écrit ³ $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$, ce qui motive à chercher $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sous la forme :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = F_{lm}(\theta) \times e^{im\varphi}$$

On a bien $L_zY_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar \times Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Le problème est périodique $\Rightarrow \varphi \rightarrow \varphi' = \varphi + 2\pi$ doit laisser Y_{lm} inchangée, soit $e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \times e^{im2\pi} = e^{im\varphi}$, ce qui est possible pour m entier. En annexe B nous montrons que si m est entier alors l l'est aussi. Alors :

$$\boxed{l \text{ et } m \text{ sont des nombres entiers (quantification), avec } l \geq 0}$$

3. Voir annexe B.

Les $\{Y_{lm}\}$ doivent être de carré sommable pour former une base Hilbertienne. Les harmoniques sphériques sont normalisées et orthogonales

$$\int \int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{l',l} \delta_{m',m} \quad (5.8)$$

On peut les calculer simplement dans le cas $m = l$, les expressions de L_x et L_y en coordonnées sphériques étant données en annexe B. En effet :

$$L_+ Y_{ll}(\theta, \varphi) = 0 = [L_x + iL_y] Y_{ll}(\theta, \varphi) = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial F_{ll}(\theta)}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} (il) F_{ll}(\theta) \right) e^{il\varphi} = 0 \quad (5.9)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial F_{ll}(\theta)}{\partial \theta} - \frac{l}{\tan \theta} F_{ll}(\theta) = 0 \quad (5.10)$$

On peut montrer que $F_{ll}(\theta) = C(\sin \theta)^l$. Ainsi :

$$\text{Pour } m = l \quad \boxed{Y_{l,m=l}(\theta, \varphi) = C(\sin \theta)^l e^{il\varphi}} \quad (5.11)$$

où C est déterminé par normalisation. Dans le cas général, on peut montrer que :

$$\boxed{Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \times \frac{(l-m)!}{(l+m)!} e^{im\varphi} \left[\frac{d^{l+m}}{dy^{l+m}} (1-y^2)^l \right]_{y=\cos \theta}} \quad (5.12)$$

$$\text{Quelques exemples : } \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \quad Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ l = 1 \quad Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\frac{3}{\sqrt{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\ \quad \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta \\ \quad \quad Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \frac{3}{\sqrt{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \end{array} \right.$$

Sur la figure 5.2, nous traçons $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$ pour différentes valeurs de l et m . On appelle $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ orbitale atomique car $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$ représente la probabilité de présence de l'électron dans un angle solide élémentaire $d\Omega$. Nous en reparlerons par la suite.

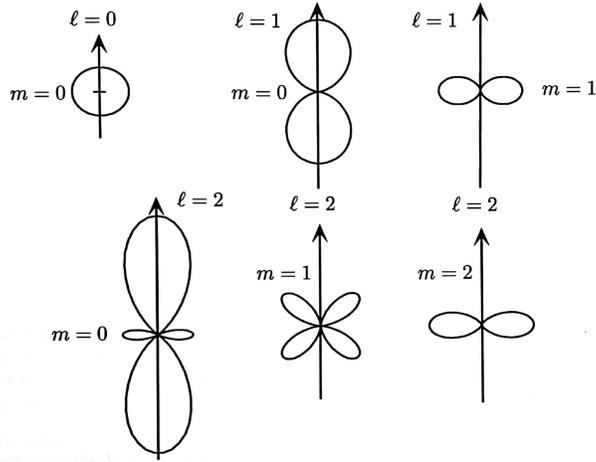


FIGURE 5.2 – Tracés de différents $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$ qui ne dépendent pas de φ . Image provenant de [2]

Partie radiale

Désormais, nous recherchons la forme de la fonction $R_{lm}(r)$. Dans l'équation de Schrödinger pour la particule fictive, il faut remplacer L^2 par ses valeurs propres :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = E R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_l(r) = E R_l(r)$$

On se ramène à une équation radiale qui ne dépend plus de θ et φ . De plus m n'intervenant pas dans l'équation, on peut le supprimer dans R_{lm} .

Par la suite, on s'intéresse aux états liés ($E < 0$), pour lesquels R_l est de carré sommable, ce qui se produit pour un nombre fini ou infini n' discret de l'énergie $E_{n'l}$. On écrit désormais $R : R_{n'l}(r)$.

Pour l'atome d'hydrogène le potentiel central (Coulombien) s'écrit $V(r) = -\frac{e^2}{r}$. L'équation à résoudre devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 \times l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e}{r^2} \right] R_{n'l}(r) = E_{n'l} R_{n'l}(r) \quad (5.13)$$

Nous cherchons ensuite à obtenir une équation adimensionnée et pour cela on introduit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} & \text{la constante de structure fine,} \\ a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{\mu c} \approx 0,53 \text{ \AA} & \text{le rayon de Bohr (rappel avec } \mu \text{ masse réduite),} \\ E_I = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \approx 13,6 \text{ eV} & \text{l'énergie de première ionisation.} \end{array} \right.$$

En fait α donne l'ordre de grandeur de $\frac{1}{137}$, et ici $\alpha \ll 1$, ce qui explique l'utilisation d'une équation non relativiste. En posant $f = \frac{r}{a_0}$ et $\varepsilon = \frac{E}{E_I}$, on obtient :

$$\left(\frac{1}{f} \frac{d^2}{df^2} f - \frac{l(l+1)}{f^2} + \frac{2}{f} - \varepsilon \right) R_{n'l}(r) = 0 \quad (5.14)$$

On peut montrer (ce que l'on ne cherche pas à faire ici) que :

- Pour chaque valeur de l , il existe un nombre infini de solutions

$$R_{n'l}(f) = e^{-\sqrt{\varepsilon} f} f^l Q_{n'l}(f) \quad \text{avec } n' \in \mathbb{N}$$

où $Q_{n'l}(f) = C_0 + C_1 f + \dots + C_{n'} f^{n'}$ est un polynôme de degré n' appelé polynôme de Laguerre de degré n' .

- ε est solution et $E = -E_I \times \varepsilon = -\frac{E_I}{(n'+l+1)^2}$ où $E_I = 13,6 \text{ eV}$. On peut poser $n = n' + l + 1$, que l'on appelle nombre quantique principal.
- $l = n - n' - 1 < n$ car $n' \geq 0$ et de plus on doit trouver $l \geq 0$.

Niveaux d'énergie et fonctions d'ondes

On vient de voir que l'on retrouve $E = -\frac{E_I}{n^2}$ comme dans cas du modèle de Bohr de l'hydrogène (ce que l'on cherchait justement à vérifier).

Il est légitime de se demander quelle est la dégénérescence de ces niveaux d'énergie. On sait que :

- Pour chaque valeur de l , m varie entre $[| -l, l |]$, autrement dit m peut prendre $(2l + 1)$ valeurs qui donnent la même énergie. c'est ce que l'on appelle **dégénérescence essentielle**, qui provient du fait que la valeur propre de L_z n'intervient pas dans l'Hamiltonien.
- l peut varier entre 0 et $n - 1$ et comme n' varie aussi, on peut retrouver pour chaque couple $n'_1 l_1$, un couple $n'_2 l_2$, tel que $E_{n'_1 l_1} = E_{n'_2 l_2}$. Il y a autant de possibilités que de valeurs possibles pour l et l'on appelle cette dégénérescence, **dégénérescence accidentelle**.

Pour conclure, si l'on appelle g_n la dégénérescence du niveau E_n :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (5.15)$$

NB : Nous verrons que si l'on tient compte du spin de l'électron (égal à $\pm \frac{1}{2}$ soit deux possibilités), cela multiplie la dégénérescence par deux.

$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver un électron dans un volume élémentaire autour d'un point M :

$$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 d\vec{r}^3 = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr + |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (5.16)$$

On remarque que $r^2|R_{n,l}(r)|^2$ représente la densité de probabilité radiale de trouver un électron dans la coquille située entre la sphère centrée en 0 et de rayon r et celle de rayon $r + dr$. De même⁴ $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2$ est la densité de probabilité de trouver l'électron dans un angle solide $d\Omega$. Lorsque l'on regarde le tracé de la densité de probabilité $r^2|R_{k,l}(r)|^2$ (figure 5.3), on s'aperçoit

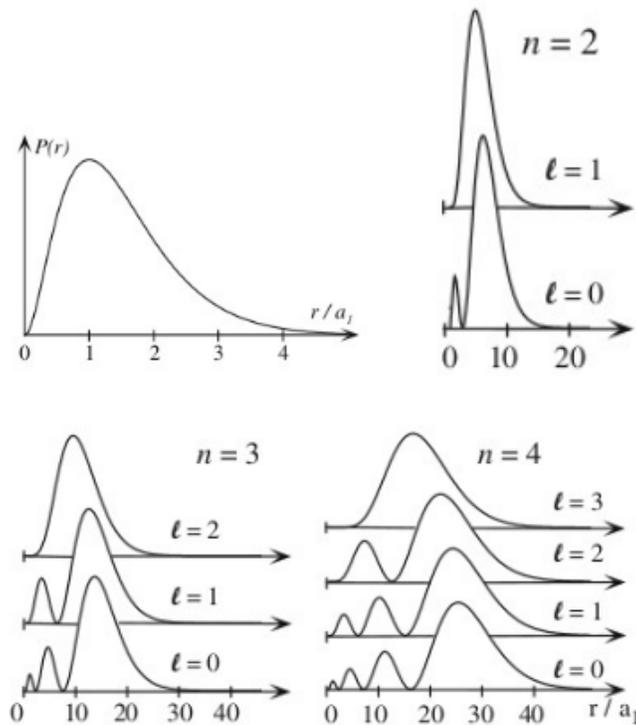


FIGURE 5.3 – Tracés de différents $r^2|R_{n,l}(r)|^2$. Sur l'image, a_1 est le rayon de Bohr. Image provenant de [2].

clairement de la différence entre le modèle quantique exact et celui de Bohr, où il supposait une orbite bien définie. Cependant, dans le cas $n = 1$ la valeur la plus probable pour la distance de la particule fictive est celle du rayon de Bohr. C'est ainsi qu'il prend sens, en ayant une signification dans le modèle exact.

4. Comme déjà explicité plus tôt.

5.2 Systèmes hydrogénéoïdes

L'intérêt du modèle établi pour l'atome d'hydrogène est non seulement de permettre d'ouvrir la voie aux systèmes polyélectroniques, qui eux nécessitent des approximations mais également de permettre de bonnes estimations pour des niveaux d'énergie de systèmes plus compliqués mais dans lesquels on peut en réalité se ramener à une particule chargée négativement dans un potentiel central.

5.2.1 Isotopes de l'hydrogène

Les isotopes sont des atomes qui possèdent le même nombre d'électrons et donc de protons (pour rester neutre), mais un nombre différent de neutrons. L'atome d'hydrogène possède deux isotopes, le deuterium (dont le noyau comporte un neutron supplémentaire) et le tritium (dont le noyau comporte deux neutrons supplémentaires).

Dans l'annexe A, il est montré que la masse réduite du système de deux particules en interaction s'écrit :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.17)$$

soit pour le système electron-proton :

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \quad (5.18)$$

Si l'on considère que la masse du noyau de deuterium est approximativement $2m_p$ et celle du noyau de tritium est approximativement $3m_p$, on obtient :

$$\mu(\text{deuterium}) \simeq m_e \left(1 - \frac{m_e}{2m_p}\right) \quad (5.19)$$

$$\mu(\text{tritium}) \simeq m_e \left(1 - \frac{m_e}{3m_p}\right) \quad (5.20)$$

puisque $\frac{m_e}{m_p} \ll 1$, les masses réduites relatives à l'hydrogène, au deuterium, et au tritium sont très proches, ainsi que leurs rayons de Bohr et leurs énergies. Néanmoins ces différences peuvent être vues expérimentalement, par exemple en mesurant les longueurs d'ondes des raies lumineuses correspondantes.

5.2.2 Cas d'ions hydrogénéoïdes

Les ions hydrogénéoïdes sont de ions dont la structure électronique est proche de l'hydrogène. On peut citer parmi les plus courants, les ions :

- He^+ configuration : $1s^1$, noyau de charge $Zq = +2q$ et un électron
- Li^{2+} configuration : $1s^1$, noyau de charge $Zq = +3q$ et un électron
- Be^{3+} configuration : $1s^1$, noyau de charge $Zq = +4q$ et un électron

Pour ces ions, à partir des résultats de l'hydrogène, il a été proposé de modifier le potentiel

$V(r) = -\frac{e^2}{r} \rightarrow \boxed{V_{eff} = -\frac{Ze^2}{r}}$ en tenant compte des Z protons du noyau. Il y a une modification par rapport à l'hydrogène du rayon de Bohr et des niveaux d'énergie :

$$\text{En effet : } \begin{cases} a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \rightarrow \boxed{a_{0,Z} = \frac{\hbar^2}{Z\mu e^2}} \\ E_n = -\frac{E_I}{n^2} \rightarrow \boxed{E_{n,Z} = -\frac{Z^2 E_I}{n^2}} \end{cases}$$

On peut comprendre grâce à ce qui précède que les ions soient plus petits que l'atome d'hydrogène (électron externe et noyau plus fortement liés).

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre, que l'hydrogène constitue par sa simplicité (relative) l'un des premiers succès de la mécanique quantique. Tout d'abord avec le modèle de Bohr, que l'on sait incomplet et inexact, mais surtout avec le système proton-électron qui décrit par ses valeurs propres et respectivement la forme de sa fonction d'onde, les spectres en énergie et respectivement la forme d'orbitales atomiques, pour des systèmes plus compliqués comme ceux énoncés dans la dernière partie.

Malheureusement, la majorité des atomes sont des systèmes polyélectroniques et ne peuvent se comporter comme l'hydrogène, nécessitant des approximations pour tenter de les décrire. Ce sont ces méthodes d'approximations permettant d'y arriver que nous décrirons dans le prochain chapitre. Nous discuterons également de la prise en compte de phénomènes plus "fins" implicitement négligés jusqu'alors et induisant une "levée de dégénérescence" (nous reviendrons notamment sur le cas de l'hydrogène) des niveaux d'énergie.

Chapitre 6

Méthodes d'approximation et applications dans le cas de l'atome d'hydrogène

Introduction

Jusqu'à présent, nous avons étudié l'équation de Schrödinger que dans le cas où elle possède une solution analytique (cas de l'hydrogène). En réalité, rares sont les situations où cela se présente en mécanique quantique. Pour avancer et décrire de manière approchée et non plus exacte, il est nécessaire de faire des hypothèses; des approximations et c'est ce que nous verrons dans ce chapitre. Il est à noter qu'ici on se restreint aux cas de perturbations indépendantes du temps, stationnaires. Nous reviendrons ensuite, au cas précédemment traité de l'hydrogène en s'intéressant aux phénomènes, fins qui ont lieu et permettant une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie.

6.1 Méthode des perturbations stationnaires

6.1.1 Généralités

La première méthode que nous allons étudier est la méthode des perturbations. On suppose que le système est décrit par $H = H_0 + V = H_0 + \lambda H_1$. où λ est un paramètre réel, H_0 est l'Hamiltonien dit "non perturbé" et λH_1 la perturbation.

Si on note $\{|n, r\rangle\}$ l'ensemble des états propres de H_0 , la méthode des perturbations consiste à considérer λH_1 comme agissant sur les $\{|n, r\rangle\}$ également, ce qui peut se faire uniquement si la

perturbation reste faible devant l'Hamiltonien non perturbé. Ici n représente le niveau d'énergie considéré, r est l'indice de dégénérescence, et g_n la dégénérescence du niveau n . Ainsi, $r \in [1, g_n]$. On considère un état $|\Psi\rangle$ comme état propre de H , il peut donc s'exprimer comme une combinaison linéaire d'états propres de la base $\{|n, r\rangle\}$.

$$\text{On a : } \begin{cases} H |\Psi\rangle &= W |\Psi\rangle \quad \text{où } W \text{ représente la valeur propre associée à } H, \\ H_0 |n, r\rangle &= E_n |n, r\rangle \end{cases}$$

Le principe de la méthode est de développer $|\Psi\rangle$ et W , en polynôme de λ , puis ensuite de travailler sur les différentes puissances de λ :

$$\text{On peut écrire : } \begin{cases} |\Psi\rangle = |\Psi^0\rangle + \lambda |\Psi^1\rangle + \lambda^2 |\Psi^2\rangle + \dots \\ W = W^0 + \lambda W^1 + \lambda^2 W^2 + \dots \end{cases}$$

6.1.2 États et valeurs propres dans le cas non dégénéré

Dans le cas non dégénéré $r = 1$ et on note $|n, r = 1\rangle = |n\rangle$. Désormais, on développe $H |\Psi\rangle = W |\Psi\rangle$

$$\Leftrightarrow (H_0 + \lambda H_1) \times \sum_{p=0}^{+\infty} \lambda^p |\Psi^p\rangle = \sum_{p'=0}^{+\infty} \lambda^{p'} W^{p'} \sum_{p=0}^{+\infty} \lambda^p |\Psi^p\rangle$$

Si l'on regroupe les termes selon la puissance de λ , on trouve pour les trois premiers termes :

$$\begin{cases} H_0 |\Psi^0\rangle &= W^0 |\Psi^0\rangle \\ H_0 |\Psi^1\rangle + H_1 |\Psi^0\rangle &= W^0 |\Psi^1\rangle + W^1 |\Psi^0\rangle \\ H_0 |\Psi^2\rangle + H_1 |\Psi^1\rangle &= W^0 |\Psi^2\rangle + W^1 |\Psi^1\rangle + W^2 |\Psi^0\rangle \end{cases} \quad (6.1)$$

On rappelle que l'intérêt de la méthode est que les $\{|\Psi^i\rangle\}$ peuvent s'exprimer dans la base $\{|n\rangle\}$ pour une perturbation faible. On peut écrire :

$$|\Psi^i\rangle = \sum_n C_n^i |n\rangle \quad (6.2)$$

L'équation 1 de 6.1 implique que $|\Psi^0\rangle$ est état propre de H_0 de valeur propre W^0 . Ainsi il existe n , telle que $W^0 = E_n$ et $|\Psi^0\rangle = |n\rangle$. En conséquence, on passe à la notation : $|\Psi_n^0\rangle$, W_n^i et $|\Psi_n^i\rangle$.

Cas du premier ordre

On introduit l'écart en énergie du premier ordre en λ : $\Delta E_n^1 = \lambda W_n^1$, que l'on cherche à relier à la perturbation λH_1 .

En appliquant $\langle n|$ sur l'équation 2 du système 6.1 :

$$\begin{aligned}
& (\langle n|) \times (H_0 |\Psi_n^1\rangle + H_1 |\Psi_n^0\rangle) = (\langle n|) \times (W_n^0 |\Psi_n^1\rangle + W_n^1 |\Psi_n^0\rangle) \\
& \Leftrightarrow \langle n| H_0 |\Psi_n^1\rangle + \langle n| H_1 |\Psi_n^0\rangle = W_n^0 \langle n| \Psi_n^1\rangle + \langle n| W_n^1 |\Psi_n^0\rangle \\
& \Leftrightarrow \langle n| H_1 |n\rangle = W_n^1 \\
& \Rightarrow \boxed{\Delta E_n^1 = \lambda W_n^1 = \langle n| \lambda H_1 |n\rangle}
\end{aligned}$$

Cas du deuxième ordre

Tout d'abord nous allons avoir besoin de développer l'expression de $|\Psi_n^i\rangle$. En normalisant $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle$, nous obtenons :

$$1 = \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle + \lambda (\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle + \langle \Psi_n^1 | \Psi_n^0 \rangle) + .. \quad (6.3)$$

Soit par identification : $\begin{cases} \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1 \\ Re(\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle) = 0; \text{ on peut s'en convaincre grâce au calcul.} \end{cases}$

Si on multiplie l'équation 2 du système 6.1 par $\langle k|$, on obtient :

$$\langle k| H_0 |\Psi_n^1\rangle + \langle k| H_1 |\Psi_n^0\rangle = W_n^0 \langle k| \Psi_n^1\rangle + W_n^1 \langle k| \Psi_n^0\rangle$$

Or $|\Psi_n^0\rangle = |n\rangle$, $\langle n| H_0 = E_n \langle n|$ et $W_n^0 = E_n$

d'où $E_k \langle k| \Psi_n^1\rangle + \langle k| H_1 |n\rangle = E_n \langle k| \Psi_n^1\rangle$

d'où $\langle k| H_1 |n\rangle = (E_n - E_k) \langle k| \Psi_n^1\rangle$

$$\Leftrightarrow \langle k| \Psi_n^1\rangle \underset{k \neq n}{=} \frac{\langle k| H_1 |n\rangle}{E_n - E_k}$$

$$\text{Or } |\Psi_n^1\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k| \Psi_n^1\rangle = |n\rangle \langle n| \Psi_n^1\rangle + \sum_{k \neq n} |k\rangle \langle k| \Psi_n^1\rangle = |n\rangle \langle n| \Psi_n^1\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle k| H_1 |n\rangle}{E_n - E_k} |k\rangle$$

Et $|\Psi_n^1\rangle$ étant définie à une phase près, on peut en particulier écrire $|\Psi_n^1\rangle = e^{i\lambda\alpha} |\Psi_{n'}^1\rangle$ et choisir α tel que $Im(\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle) = 0$ ce qui donne en définitive $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle = 0$ car on vu que $Re(\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle) = 0$ également. De cette façon $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle = \langle n | \Psi_n^1 \rangle = 0$ et on trouve :

$$\boxed{|\Psi_n^1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k| H_1 |n\rangle}{E_n - E_k} |k\rangle} \quad (6.4)$$

Désormais, nous pouvons rechercher $\Delta E_n^2 = \lambda^2 W_n^2$ qui fait intervenir la valeur de $|\Psi_n^1\rangle$ trouvée. Il

faut cette fois appliquer ($\langle n|$) sur l'équation 3 du système 6.1 :

$$\begin{aligned}
& \langle n| H_0 |\Psi_n^2\rangle + \langle n| H_1 |\Psi_n^1\rangle = W_n^0 \langle n|\Psi_n^2\rangle + W_n^1 \langle n|\Psi_n^1\rangle + W_n^2 \\
\Leftrightarrow & \langle n| H_1 |\Psi_n^1\rangle = W_n^1 \langle n|\Psi_n^1\rangle + W_n^2 \\
\Leftrightarrow & W_n^2 = \langle n| H_1 |\Psi_n^1\rangle - W_n^1 \langle n|\Psi_n^1\rangle = \langle n| H_1 |\Psi_n^1\rangle \text{ d'après ce qui a été postulé tout à l'heure} \\
\Leftrightarrow & \Delta E_n^2 = \lambda^2 W_n^2 = \lambda^2 \langle n| H_1 |\Psi_n^1\rangle = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{\langle n| H_1 |k\rangle \langle k| H_1 |n\rangle}{E_n - E_k}
\end{aligned}$$

$$\text{d'où } \boxed{\Delta E_n^2 = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k| H_1 |n\rangle|^2}{E_n - E_k}} \quad (6.5)$$

6.1.3 États et valeurs propres dans le cas dégénéré

Ici $|n\rangle$ devient $|n, r\rangle$ où pour rappel $r \in \llbracket 1, g_n \rrbracket$.

Cas général : $\Delta E_n^1 \rightarrow \Delta E_{n,q}^1 = \lambda W_{n,q}^1$ et q est également tel que $q \in \llbracket 1, g_n \rrbracket$.

S'il existe des $W_{n,q}$ de valeurs différentes alors il y a levée de dégénérescence et les niveaux sont alors **clivés**. Cette fois $|\Psi_{n,q}^0\rangle = \sum_{r=1}^{g_n} C_{q,r} |n, r\rangle$.

En multipliant l'équation 2 du système 6.1 à gauche par $\lambda \langle n, r'|$ et en remplaçant $|\Psi_{n,q}^0\rangle$ par son expression :

$$\sum_{r=1}^{g_n} \langle n, r'| \lambda H_1 |n, r\rangle C_{q,r} = \lambda W_{n,q}^1 C_{q,r'} \quad (6.6)$$

On reconnaît un problème aux valeurs propres et pour chaque valeur de q , il faut résoudre le déterminant nul suivant (appelé **équation séculaire**) :

$$\begin{vmatrix}
\langle n, 1| \lambda H_1 |n, 1\rangle - \Delta E & \langle n, 1| \lambda H_1 |n, g_n\rangle \\
\vdots & \vdots \\
\langle n, g_n| \lambda H_1 |n, 1\rangle & \langle n, g_n| \lambda H_1 |n, g_n\rangle - \Delta E
\end{vmatrix} = 0$$

NB : les $\{q, r\}$ sont obtenus en appliquant $\langle n, r'|$ à l'équation 1 du système cette fois. On peut montrer que les expressions des écarts en énergie sont les même que dans le cas non dégénéré, mais ils dépendent désormais de la valeur de q correspondante.

6.2 Atome d'hydrogène : autres interactions

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les niveaux d'énergie de l'hydrogène sont dégénérés. En effet, on a montré que pour une valeur donnée du nombre quantique principal n , on peut trouver plusieurs valeurs du nombre quantique azimutal l (telle que $0 \leq l \leq n - 1$) comme n' (nombre radial) varie aussi¹. Pour chaque valeur de l en question il existe $(2l + 1)$ valeurs possibles de m_l (nombre quantique magnétique) qui laissent l'énergie inchangée². Si l'on tient compte du spin de l'électron la dégénérescence totale est de $2n^2$.

Dans la pratique, on observe des clivages³ pour ces niveaux d'énergie. Le modèle tel que nous l'avons étudié pour l'atome d'hydrogène est donc incomplet.

En effet, la levée de dégénérescence arrive sans même qu'il n'y ait de perturbation extérieure, ce qui veut dire qu'il faut améliorer le modèle en ajoutant sous forme de perturbation des effets inhérents à l'atome. On peut citer les trois clivages principaux et l'ordre de grandeur de ΔE :

Nom	Ordre de grandeur ΔE
Structure fine (3 termes)	$\sim 10^{-4}$ eV
Effet Lamb	$\sim 10^{-6}$ eV
Structure hyperfine	$\sim 10^{-6}$ eV

Nous allons nous intéresser à ces trois effets plus en détail ci-dessous. Dans la suite, on effectue l'approximation que la masse réduite utilisée dans la modélisation de l'atome d'hydrogène peut être assimilée à celle de l'électron ($\mu = m_e$), en considérant le proton infiniment lourd et immobile.

6.2.1 Quelques éléments de théorie de la relativité restreinte

La mécanique classique (newtonienne) est une approximation de la mécanique relativiste, valide lorsque les vitesses mises en jeu restent relativement faibles. Le postulat fondamental de la théorie de la relativité restreinte est que la vitesse de la lumière dans le vide est une grandeur invariante et indépendante de la vitesse relative de la source, ce qui remet en cause la composition galiléenne des vitesses.

En particulier, la transformation de Galilée entre deux référentiels en mouvement relatif a

1. Dégénérescence accidentelle
2. Dégénérescence essentielle.
3. Séparations en énergie ou formulé autrement, des levées de dégénérescence.

vitesse V :

$$\begin{aligned}t' &= t \\x' &= x - Vt\end{aligned}$$

doit être remplacée par la transformation de Lorentz qui s'écrit :

$$\begin{aligned}t' &= \frac{t - Vx/c^2}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} \\x' &= \frac{x - Vt}{\sqrt{1 - V^2/c^2}}\end{aligned}$$

Notons que la première équation de la transformation de Lorentz implique qu'il n'y a pas d'universalité du temps !

Un autre pilier de la théorie de la relativité restreinte est le lien entre l'énergie et la masse selon la formule bien connue : $E = mc^2$. Ceci se traduit par le fait que la masse de l'atome d'hydrogène est inférieure à la somme des masses de l'électron et du proton d'une quantité égale à l'équivalent en masse de l'énergie d'ionisation.

6.2.2 Structure fine

La structure fine découle d'effets relativistes dont on ne tient pas compte lorsque l'on utilise l'équation de Schrödinger pour le système. En effet, il faudrait pour cela utiliser l'équation de Dirac (qui n'est pas à retenir) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \left(mc^2 \alpha_0 - i\hbar c \sum_{j=1}^3 \alpha_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) |\Psi\rangle$.

Heureusement chaque terme supplémentaire apporte une correction faible à l'énergie ($\sim 10^{-4}$ eV) et l'on peut traiter ces termes sous forme de perturbation. En effet, on peut écrire :

$$H = H_0 + H_{fin} \quad (6.7)$$

$$\text{où } H_{fin} = H_{cinétique} + H_{Darwin} + H_{SO} \quad (6.8)$$

Terme concernant l'énergie cinétique

L'énergie cinétique utilisée (non relativiste) est $\frac{p^2}{2m_e}$ alors qu'il faudrait utiliser l'énergie cinétique relativiste $\sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2$. En effectuant un développement limité en puissance de p et en s'arrêtant au premier terme qui suit $\frac{p^2}{2m_e}$ on trouve la première correction relativiste :

$$\boxed{H_{cinétique} = -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2}} \quad (6.9)$$

On peut estimer l'ordre de grandeur de la perturbation :

$$\frac{H_{cinétique}}{H_0} \sim \frac{\frac{p^4}{8m_e^3c^2}}{\frac{p^2}{2m_e}} \sim \frac{p^2}{4m_e^2c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \sim \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2 \quad (6.10)$$

Terme de Darwin

La position de l'électron est considérée comme ponctuelle mais en réalité, elle est définie dans un volume $\lambda_C^3 = \left(\frac{\hbar}{m_e c}\right)^3$, c'est ce dont tient compte ce terme correctif. On appelle λ_C la longueur d'onde de Compton⁴.

$$H_{Darwin} = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2} \Delta V(r) \quad (6.11)$$

Ce terme modifie le potentiel moyen ressenti par l'électron. On peut également montrer :

$$\frac{H_{Darwin}}{H_0} \sim \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2 \quad (6.12)$$

Terme de couplage Spin-Orbite (SO ou encore LS)

$$H_{SO} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \times \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (6.13)$$

Nous proposons de montrer d'où vient ce terme. En relativité restreinte, on peut calculer le champ électromagnétique dans un certain référentiel que arbitrairement choisit en fonction d'une valeur connue prise dans un référentiel de référence.

On considère R' le référentiel associé à l'électron en mouvement et R le référentiel du proton⁵. L'électron est soumis au champ \vec{E}_R crée par le proton mais ce dernier ne génère pas de champ magnétique. Pourtant, dans le référentiel de l'électron, ce dernier est soumis à un champ $\vec{B}_{R'}$ et en effectuant une transformation relativiste, on peut le déterminer :

$$\vec{B}_{R'} = -\frac{1}{c^2} \vec{v}_e \wedge \vec{E}_R \quad (\text{dans le cas où } \vec{B}_R \text{ est nul.}) \quad (6.14)$$

On rappelle que l'électron possède un moment magnétique de spin $M_{S,e}^{\vec{S}} = -\frac{q\vec{S}}{m_e}$ où \vec{S} représente l'opérateur moment cinétique de spin. On peut ensuite écrire l'énergie d'interaction de l'électron

4. Arthur Compton (1892-1962) : Physicien américain connu pour la découverte de l'effet qui porte son nom et pour lequel il obtient le prix Nobel de physique en 1927.

5. On suppose que proton et centre de masse sont confondus car $m_P \gg m_e$.

via son moment magnétique de spin avec le champ magnétique ressenti $\vec{B}_{R'}$:

$$W' = -\vec{M}_{S,e} \cdot \vec{B}_{R'} \quad (6.15)$$

$$\text{or } q\vec{E}_R = -\frac{E_p}{dr} \times \frac{\vec{r}}{r} = -\frac{dV(r)}{dr} \times \frac{\vec{r}}{r} \quad (6.16)$$

$$\Rightarrow \vec{B}_{R'} = \frac{1}{qc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{p} \wedge \vec{r}}{m_e} = \frac{1}{qc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{(-\vec{L})}{m_e} \quad (6.17)$$

$$\text{d'où } W' = \frac{1}{m_e^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (6.18)$$

Or ici $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ dans le cas de l'hydrogène. Ainsi :

$$\boxed{W' = \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}} \quad (6.19)$$

En fait, il manque un facteur 1/2 par rapport à H_{SO} fournie qui vient du fait que le mouvement de l'électron autour du proton n'est pas rectiligne et uniforme⁶. On peut de même donner l'ordre de grandeur du rapport H_{SO}/H_0 . il faut commencer par $L \sim S \sim \hbar$

$$\begin{aligned} \text{Soit } \frac{W'}{H_0} &\sim \frac{\frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 r^3}}{\frac{e^2}{r}} \sim \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 r^2} \underset{r \sim a_0}{\approx} \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \times \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^2 \\ \Leftrightarrow W' &\approx \frac{e^2}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137} \right)^2 \text{ soit encore la constante de structure fine} \end{aligned} \quad (6.20)$$

On peut expliquer l'appellation pour α de constante de structure fine par le fait qu'elle l'ordre de grandeurs des rapport avec H_0 des trois termes de structure fine.

Application au niveau n=2 de H

Si on s'intéresse au niveau n=2 de H, on peut montrer que sur les états 2s, on a en perturbation au premier ordre :

$$\langle 2s | H_{cinétique} | 2s \rangle = -\frac{13}{128} m_e c^2 \alpha^4 \quad (6.21)$$

$$\langle 2s | H_{Darwin} | 2s \rangle = \frac{1}{16} m_e c^2 \alpha^4 \quad (6.22)$$

$$\langle 2s | H_{SO} | 2s \rangle = 0 \quad (6.23)$$

6. Ce que l'on a considéré lors du calcul de $\vec{B}_{R'}$.

On a donc un déplacement en énergie du niveau 2s. De la même façon, on pour les états 2p :

$$\langle 2p | H_{cinétique} | 2p \rangle = -\frac{7}{384} m_e c^2 \alpha^4 \quad (6.24)$$

$$\langle 2p | H_{Darwin} | 2p \rangle = 0 \quad (6.25)$$

$$\langle 2p | H_{SO} | 2p \rangle = -\frac{1}{48} m_e c^2 \alpha^4 \quad \text{pour } j = 1/2 \quad (6.26)$$

$$\langle 2p | H_{SO} | 2p \rangle = \frac{1}{96} m_e c^2 \alpha^4 \quad \text{pour } j = 3/2 \quad (6.27)$$

Pour le niveau 2p, on a donc un déplacement en énergie et une levée de dégénérescence.

Si l'on regarde l'ensemble des niveaux n=2 de H, on obtient alors la figure 6.1.

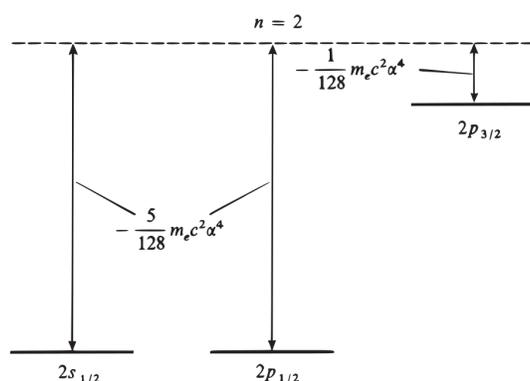
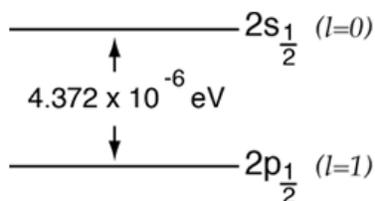


FIGURE 6.1 – Structure fine du niveau n=2 de l’atome d’hydrogène

On voit l’apparition d’une dégénérescence accidentelle pour les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$.

6.2.3 Effet Lamb

Cet effet a été découvert par Willis Lamb, prix Nobel de physique 1955 pour “pour ses découvertes concernant la structure fine du spectre de l’hydrogène” et permet d’expliquer que les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ de l’hydrogène n’ont en fait pas exactement la même énergie. Ceci n’est pas prédit par l’équation de Dirac (ce dédoublement est inexplicable en théorie quantique de l’électron seul.)



Ce clivage entre les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ est associé au couplage entre les fluctuations quantiques du vide et l’électron. L’ordre de grandeur donné est de 10^{-6} eV.

En effet, le vide quantique possède une énergie moyenne nulle mais qui fluctue (les fluctuations sont dites virtuelles car elles ne sont pas observables directement). Ces fluctuations interagissent avec l'électron de l'hydrogène et modifient les niveaux énergétiques, c'est le déplacement de Lamb. Une compréhension quantitative nécessite d'introduire l'électrodynamique quantique, ce qui ne sera pas fait ici.

6.2.4 Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

Présentation

La structure hyperfine provient du fait que le noyau possède un spin 1/2 (un proton) et donc un moment magnétique de spin associé, qui interagit avec celui de l'électron. On peut écrire ces moments magnétiques de spin :

$$\begin{cases} \vec{M}_{s,e} = \gamma_e \vec{S}_e = -\frac{q}{m_e} \vec{S}_e \\ \vec{M}_{s,p} = \gamma_p \vec{S}_p = +\frac{q}{m_p} \vec{S}_p \end{cases}$$

Si l'on s'intéresse au niveau fondamental ($n = 1$ et $l = 0$) de l'atome d'hydrogène, on montre avec la méthode des perturbations au premier ordre que :

$$\boxed{H_{\text{hyperfine}} = \frac{A}{\hbar^2} \vec{S}_e \cdot \vec{S}_p} \quad (6.28)$$

$$\text{où } A = \frac{16}{3} \times 2,79 \times \frac{m_e}{m_p} \times \alpha^2 \times E_I = 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

S^2 étant de l'ordre de \hbar^2 , A est donc l'ordre de grandeur de décalage en énergie de structure hyperfine.

Intérêt et historique

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers et sa raie observée pour $\lambda = 21$ cm est fortement et principalement utilisé en cosmologie.

Sa découverte remonte à 1951, grâce à Harold Ewen⁷ et Edard Purcell⁸. Elle a en premier lieu permis l'étude de gaz dans la voie lactée et la fameuse structure spiralaire dont on voit beaucoup d'images. Grâce à la raie on peut également étudier les interactions existant entre différentes galaxies.

7. Harold Ewen (1922-2015) : Radioastronome américain connue pour la détection de la raie à 21 cm de l'hydrogène.

8. Edward Mills Purcell (1912-1997) : Physicien américain qui obtient le prix nobel de physique pour ses travaux sur la résonance magnétique nucléaire.

Pour l'anecdote, sur des plaques résumant l'humanité (ayant pour but d'initier un contact avec une civilisation extra-terrestre) installées sur les sondes Pioneer 10 et 11 envoyées dans l'espace dans les années 70, on peut y trouver une échelle de longueur qui n'est rien d'autre que la transition à 21 cm de l'hydrogène. D'ailleurs, pour l'anecdote, la femme et l'homme représentés sur ces plaques sont de taille multiple à cette même raie.

6.3 Effets d'une perturbation extérieure

6.3.1 Effet Zeeman

L'effet Zeeman est l'interaction qui se produit lorsque l'on plonge une particule possédant un moment magnétique de spin $\vec{M}_{s,particule}$ non nul dans un champ magnétique \vec{B} . Cette interaction est :

$$\boxed{H_{Zeeman} = -\vec{M}_{s,particule} \cdot \vec{B}} \quad (6.29)$$

Elle produit un clivage de chaque niveau d'énergie. En effet, pour un niveau d'énergie E_n donné, la dégénérescence essentielle $(2l + 1)$ est levée car le moment magnétique de spin dépend du nombre quantique m_l et chaque sous-niveau est désormais séparé de $\boxed{\Delta E = -\mu_B B}$ où $\mu_B = -\frac{q\hbar}{2m_e} = -9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ s'appelle le magnéton de Bohr.

Pour un champ B égal à 1 T, $\Delta E \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$.

6.3.2 Effet Stark

Cet effet est un peu l'analogue de l'effet Zeeman mais cette fois c'est l'interaction entre un champ électrique \vec{E} et un moment dipolaire \vec{d} :

$$\boxed{H_{Stark} = -\vec{d} \cdot \vec{E}} \quad (6.30)$$

Le décalage en énergie est fortement dépendant du niveau considéré et la description littérale de cet effet plus complexe que l'effet Zeeman.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre une méthode qui permet dans le cas où le système n'est pas soluble analytiquement, de donner de bonnes estimations des niveaux d'énergie.

Nous avons également vu les principales causes du clivage des niveaux d'énergie pour l'atome d'hydrogène. Les interactions dont nous avons discuté intervenant bien évidemment dans

le cas de systèmes plus complexes. Pour finir, les effets Zeeman et Stark ont été introduits, en tant que perturbation extérieure.

Nous possédons désormais les outils et bases pour traiter des systèmes plus complexes ; polyélectroniques.

Chapitre 7

Systemes polyélectroniques

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié le système qu'est l'atome d'hydrogène et introduit la méthode des perturbations. Nous allons dans ce chapitre passer aux systèmes polyélectroniques et introduire les approximations nécessaires. Les déterminants de Slater seront introduits pour les fermions à partir de l'opérateur permutation, permettant d'expliquer la séparation des particules en deux grandes catégories ; à savoir justement, les bosons et fermions. Nous terminerons ce chapitre avec les règles permettant de construire la configuration électronique des éléments.

7.1 Hamiltonien d'un système et approximation de champ central

7.1.1 Présentation et perturbation

Le cas de l'atome d'hydrogène étudié dans le chapitre 5 est un cas analytiquement soluble et dès que l'on introduit d'autres électrons, des interactions inter-électroniques apparaissent dans l'Hamiltonien, une résolution analytique n'est alors plus possible. D'autre part, numériquement, la taille du système est vite trop importante et l'on est contraint de faire des approximations.

On donne l'Hamiltonien dans le cas de Z électrons :¹

$$H = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z \times e^2}{\|\vec{r}_i\|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad (7.1)$$

1. On omet à nouveau le symbole \wedge des opérateurs. De plus, on considère encore que la masse réduite vaut $\mu = m_e$.

où \vec{r}_i est le vecteur position d'un électron par rapport au centre de masse où l'on fait l'hypothèse que réside toute la charge positive.

La première idée qui vient à l'esprit serait de considérer le terme $\sum_{i<j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}$ comme une perturbation de l'Hamiltonien H_0 qui serait la somme des Hamiltoniens monoélectroniques tels que :

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z h_i = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Z \times e^2}{\|\vec{r}_i\|} \right) \quad (7.2)$$

Pour vérifier si c'est possible, nous pouvons évaluer l'ordre de grandeur du rapport entre la "potentielle perturbation" et un des terme de l'Hamiltonien monoélectronique :

$$\frac{\sum_{i<j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}}{\sum_{i=1}^Z \frac{Z \times e^2}{\|\vec{r}_i\|}} = \frac{\sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}}{\sum_{i=1}^Z \frac{Z \times e^2}{\|\vec{r}_i\|}} \approx \frac{\sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_i}}{\sum_{i=1}^Z \frac{Z \times e^2}{r_i}} \sim \frac{(Z-1) \frac{1}{2} Z}{Z^2} \sim \frac{1}{2} \text{ pour } Z \gg 1$$

Donc le terme $\sum_{i<j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}$ est trop grand pour pouvoir être traité en perturbation. Il est nécessaire d'effectuer une autre approximation.

7.1.2 Approximation du champ central

Potentiel V_{eff}

Dans l'Hamiltonien, on introduit un potentiel moyen $V_{eff}(r_i)$ à symétrie sphérique et qui s'applique à chaque électron :

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} + V_{eff}(r_i) \right) + \left[- \sum_{i=1}^Z \frac{Z \times e^2}{\|\vec{r}_i\|} - \sum_{i=1}^Z V_{eff}(r_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right] \quad (7.3)$$

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m_e} + V_{eff}(r_i) \right) + W = \sum_{i=1}^Z h_{i,eff} + W = H_{0,eff} + W \quad (7.4)$$

De plus, si le potentiel V_{eff} est bien choisi, le terme W se comporte comme une perturbation vis à vis de $H_{0,eff}$.

Comportement aux limites

Le potentiel choisi doit être physiquement acceptable. Ainsi on imagine qu'un électron proche du noyau ressent la charge de tous les Z protons mais pas sans être influencé par celle des autres électrons plus externes s'il est assez proche. De même si ce dernier est très éloigné par rapport

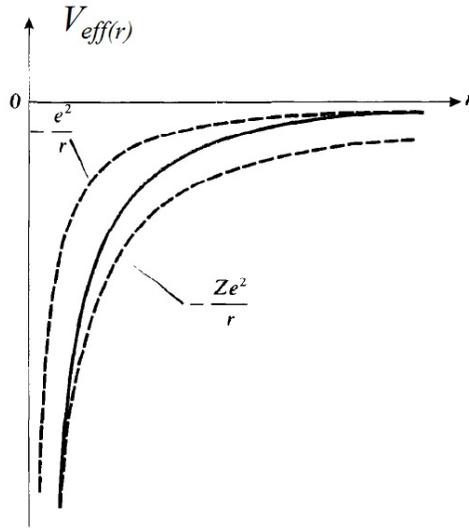


FIGURE 7.1 – Tracés d'un potentiel V_{eff} avec les comportements asymptotiques qu'il doit suivre. Image provenant de [3].

au noyau, il ne ressent plus que l'effet d'un proton car les autres $(Z - 1)$ électrons, plus proches "écrantent" les charges de $Z - 1$ protons. Une allure potentielle de V_{eff} est donnée sur la figure 7.1.

$$\text{Pour résumer : } \begin{cases} r \rightarrow 0 : \text{ alors } V_{eff} \rightarrow -\frac{Ze^2}{r} \\ r \rightarrow \infty : \text{ alors } V_{eff} \rightarrow -\frac{e^2}{r} \end{cases}$$

7.1.3 Approximation orbitalaire

Sans tenir compte du principe d'exclusion de Pauli², on peut écrire la fonction d'onde totale comme un produit d'orbitales atomiques mononélectroniques, c'est ce que l'on nomme approximation orbitalaire. Ainsi dans le cas d'un système de Z particules identiques :

$$\varphi_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \varphi_1(\vec{r}_1) \times \varphi_2(\vec{r}_2) \times \dots \times \varphi_Z(\vec{r}_Z) \quad (7.5)$$

Par exemple si l'on applique l'Hamiltonien effectif précédent $H_{0,eff}$ à $\varphi_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$, on obtient :

$$H_{0,eff}\varphi_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \left(\sum_{i=1}^Z h_{i,eff} \right) \varphi_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \left(\sum_{i=1}^Z \varepsilon_{i,eff} \right) \varphi_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \quad (7.6)$$

2. Wolfgang Pauli (1900-1958) : Physicien autrichien, connu pour le principe éponyme qui lui vaut le prix Nobel de physique en 1945.

où $\varepsilon_{i,\text{eff}}$ représente l'énergie du i -ème électron, tel que $h_{i,\text{eff}}\varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_{i,\text{eff}}\varphi_i(\vec{r}_i)$. Écrire une fonction d'onde totale sous cette forme semble donc justifié, en première approximation, l'énergie du système total étant alors une somme des énergies de chaque électron.

7.1.4 Exemple de potentiel et règle de Slater

Le comportement aux limites que doit suivre le potentiel donne l'idée à Slater³ d'introduire une charge effective, réduite, selon "l'écrantage" subit par un électron d'une sous-couche donnée, de la part des autres électrons sur la même sous-couche ou sur une des sous-couches inférieures en énergie. En effet, il considère que les électrons "plus extérieurs" ne comptent pas et n'introduisent pas d'écrantage. Z devient $Z^* = Z - \sigma$ où σ est la "constante d'écran".

$$\text{On obtient : } \begin{cases} \varepsilon_{n,i} = -\frac{Z^{*2} \times E_I}{n^2} & \text{l'énergie du } i\text{ème électron sur le niveau } n, \\ E = \sum_{i,n} \varepsilon_{n,i} & \text{l'énergie électronique totale.} \end{cases}$$

La constante d'écran est donnée dans le tableau 7.1.4 :

TABLE 7.1 – Constante d'écran pour la règle de Slater.

électron i/j	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d
1s	0,30					
2s2p	0,85	0,35				
3s3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35

On s'aperçoit rapidement que la règle de Slater ne différencie pas les cas $l = 0$ (électrons 's') et $l = 1$ (électrons 'p') car la constante d'écran donnée est la même. Ceci pose problème car en 1936, Madelung⁴ (précurseur de Klechkowski⁵) postule un modèle empirique qui classe les énergies des niveaux suivant les valeurs de $(n+l)$ croissantes (tel que nous le savons aujourd'hui), en conséquence la constante d'écran ne variant pas toujours suivant l ; la règle de Slater ne donne alors qu'un ordre de grandeur mais le potentiel tel qu'il est construit ne traduit pas la réalité concernant les niveaux d'énergie.

3. John C. Slater (1900-1976) Physicien américain connu pour ses contributions à propos de la structure électronique en mécanique quantique.

4. Erwin Madelung (1881-1972) : Physicien allemand spécialisé en physique atomique et mécanique quantique.

5. Vsevolod Kletchkovski (1900-1972) : Physicien de nationalité soviétique connu pour la règle de Klechkowski-Madelung et pour ses travaux sur les radioisotopes.

Cependant, le modèle s'applique bien aux calculs d'énergie d'ionisation I . On peut donner l'exemple du carbone :

$$C : (1s^2)(2s^22p^2)$$

$$C^+ : (1s^2)(2s^22p^1)$$

$$\text{Ainsi : } E(C^+) = 2\varepsilon^+(1s) + 3\varepsilon^+(2s2p)$$

$$E(C) = 2\varepsilon(1s) + 4\varepsilon(2s2p)$$

ici $\varepsilon^+(1s) = \varepsilon(1s)$ car les nombre d'électrons est le même dans la sous-couche ($1s$) et comme postulé les électrons d'une sous-couche plus externe n'ont pas d'effet sur la constante d'écran d'un électron $1s$. Le problème se résume à :

$$E(C^+) - E(C) = 3\varepsilon^+(2s2p) - 4\varepsilon(2s2p)$$

$$\varepsilon(2s2p) = -\frac{E_I}{4} \times (Z = 6 - (3 \times 0,35 + 2 \times 0,85))^2 = -\frac{E_I}{4} \times (3,25)^2$$

$$\varepsilon^+(2s2p) = -\frac{E_I}{4} \times (Z = 6 - (2 \times 0,35 + 2 \times 0,85))^2 = -\frac{E_I}{4} \times (3,6)^2$$

$$\Rightarrow I_{calc} = E(C^+) - E(C) = 0,8425 \times E_I = 0,8425 \times 13,6 = 11,5 \text{ eV}$$

Expérimentalement $I_{mes} = 11,26 \text{ eV}$. On en conclut un bon accord avec l'expérience dans le cas du carbone malgré la faiblesse du modèle.

7.2 États propres d'un système polyélectronique

On s'intéresse ici à la recherche d'une fonction d'onde qui permet de décrire un système de particules identiques indépendantes (ici des électrons). Cette fonction doit tenir compte à la fois de la position et du spin de chaque particule.

Dans le cas d'une seule particule, nous commencerons par introduire la «spin-orbitale» qui est la fonction d'onde tenant compte de la position et du spin.

Ensuite, dans le cas de plusieurs particules, nous introduirons l'opérateur permutation qui permet de distinguer les deux types de particules que l'on peut retrouver en pratique, grâce à leur propriétés de symétries et qui sont les bosons et les fermions.

Dans le cas d'un système de fermions dont on peut négliger les interactions entre eux, nous donnerons l'expression de la fonction d'onde totale, qui est le déterminant de Slater.

7.2.1 Spin-orbitale

Tout d'abord, dans le cas mononélectronique, on a vu que l'on pouvait écrire la fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ avec trois nombres quantiques (n : nombre quantique principal, l : nombre quantique secondaire ou azimutal, m_l : nombre quantique magnétique).

Lorsque l'on veut prendre en compte l'effet du spin dans la fonction d'onde globale que l'on appelle désormais "spin-orbitale", il faut introduire le nombre quantique de spin m_s puis séparer la fonction d'onde en un produit, de la fonction d'onde orbitale $\Psi_{n,l,m}$ et de celle de spin σ_{m_s} . Ce qui donne pour une particule i :

$$\varphi_{n,l,m_l,m_s}(i) = \Psi_{n,l,m_l}(i) \times \sigma_{m_s}(i) \quad (7.7)$$

On s'intéresse désormais au cas polyélectronique, en essayant de trouver une fonction d'onde totale pouvant décrire le système.

7.2.2 Opérateur permutation et postulat de symétrisation

Opérateur

L'outil dont nous avons besoin afin de déterminer quelles conditions doit respecter la fonction d'onde totale à plusieurs particules se nomme opérateur permutation P_{12} (ou d'échange) que l'on peut introduire par son action sur l'état $|1 : a, 2 : b\rangle$ correspondant à un système à deux particules identiques, respectivement dans un état a et b qui dépendent ici de (n,l,m_l,m_s) et qui donc tiennent compte de la dépendance à la fois spatiale mais aussi de spin. L'état $|1 : a, 2 : b\rangle$ s'écrit en réalité :

$$|1 : a, 2 : b\rangle = |1 : a\rangle \otimes |2 : b\rangle \quad (7.8)$$

où $|1 : a\rangle$ et $|2 : b\rangle$ appartiennent tous les deux à deux espaces de Hilbert différents; $\varepsilon^{(1)}$ (resp. $\varepsilon^{(2)}$). L'opérateur permutation donne :

$$P_{12} |1 : a, 2 : b\rangle = |2 : a, 1 : b\rangle = |1 : b, 2 : a\rangle \quad (7.9)$$

Propriétés de \hat{P}_{12}

$$\begin{cases} P_{12}^2 = I \\ P_{12} = P_{12}^\dagger \end{cases} \text{ l'opérateur est hermitien.}$$

Si on inclut la fonction d'onde de spin dans la fonction d'onde totale, P_{12} permute en même temps les parties orbitales et spinorielle de la fonction d'onde. Autrement dit, $P_{12} = P_{12}^{orb} \otimes P_{12}^{spin}$.

Les particules étant identiques, $|1 : a, 2 : b\rangle$ et $P_{12} |1 : a, 2 : b\rangle$ doivent représenter le même état physique, c'est à dire au plus ne différer que d'un facteur de phase :

$$P_{12} |1 : a, 2 : b\rangle = e^{i\alpha} |1 : a, 2 : b\rangle \quad (7.10)$$

$$\text{Or } P_{12}^2 |1 : a, 2 : b\rangle = e^{i2\alpha} |1 : a, 2 : b\rangle = |1 : a, 2 : b\rangle \quad (7.11)$$

$$\Rightarrow e^{i2\alpha} = 1 \Rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1 \quad (7.12)$$

$$\text{Soit } \boxed{P_{12} |1 : a, 2 : b\rangle = \pm 1 |1 : a, 2 : b\rangle} \quad (7.13)$$

On peut en conclure que pour être un état propre d'un système de deux particules, un vecteur d'état doit être symétrique ou antisymétrique par permutation.

Ce que nous venons de montrer ici est général même si nous avons utilisé deux particules dans ce cas particulier.

Postulat de symétrisation

Le contexte précédent pousse naturellement à séparer les deux types de vecteur d'état à plusieurs particules identiques, *via* un postulat fondamental qu'est le **postulat de symétrisation**.

Postulat de symétrisation :

Pour un système de particules identiques, on appelle :

- **fermions** : les particules dont le vecteur d'état total est antisymétrique par application de l'opérateur permutation,
- **bosons** : les particules dont le vecteur d'état total est symétrique par application de l'opérateur permutation.

Dans la suite, on s'intéresse à des fermions, l'approximation orbitale vue précédemment qui permettait d'écrire la fonction d'onde totale comme un simple produit de fonctions monoélectroniques n'est donc plus suffisante, car elle ne tient pas compte du postulat précédent. Il faut trouver des états propres adaptés, antisymétriques par permutation dans le cas d'électrons qui nous intéressent.

Il faut noter que le postulat concerne les spin-orbitales ; c'est à dire le produit des fonctions

d'ondes orbitales par celles de spins. Dans le cas des fermions, si par exemple la fonction d'onde orbitale est symétrique vis à vis de l'échange de deux fermions alors nécessairement la fonction d'onde de spin sera antisymétrique. La réciproque est vraie également.

7.2.3 Cas des fermions - déterminant de Slater

Pour respecter le postulat de symétrisation dans le cas de fermions, on peut utiliser ce que l'on nomme déterminant de Slater Ψ_N , que l'on peut écrire dans le cas de N fermions identiques :

$$\Psi_N = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & & \varphi_N(1) \\ & \ddots & \\ \varphi_1(N) & & \varphi_N(N) \end{vmatrix} = 0$$

Dans $\varphi_i(j)$ i représente l'ensemble des quatre nombre quantiques pour la particule j . Le facteur $1/N!$ permet la normalisation.

L'intérêt de l'utilisation d'un déterminant est que lorsque deux particules sont dans le même état quantique i alors deux colonnes différentes deviennent identique et le déterminant s'annule, c'est à dire que la fonction d'onde est nulle. On retrouve le principe de Pauli qui stipule que deux fermions doivent être dans deux états quantiques différents.

7.3 Vers la classification périodique

7.3.1 Principe d'exclusion de Pauli (électrons)

Le principe de Pauli (mis en œuvre dans la forme des déterminants de Slater) stipule comme on vient de le dire que deux électrons différents ne peuvent être dans un même état quantique. Lorsque l'on cherche à établir une configuration électronique, cela veut dire qu'au moins un de leurs quatre nombres quantiques (n , l , m_l ou m_s) doit être différent.

7.3.2 Règle de Klechkowski-Madelung

Comme signalé plus tôt, c'est de 1936 que date le premier modèle empirique de Madelung qui stipule des sous-couches électronique suivant les valeur de $n + l$ croissantes, pour l'état fondamental.

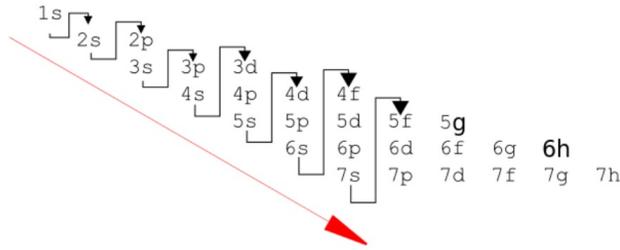


FIGURE 7.2 – Illustration de la règle de Klechkowski-Madelung. Image provenant de [4].

Il faut attendre 1962, pour que Klechkowski donne une justification théorique pour cette méthode de classification en valeurs de $n + l$ croissantes. Abusivement on appelle en France cette règle, règle de Klechkowski mais dans la plupart du monde celle-ci s'étend à règle de Klechkowski-Madelung.

7.3.3 Règles de Hund

Ici nous nous contentons de donner sans justifier les règles de Hund ⁶.

Les deux premières règles

Rien ne nous précise encore comment classer les électrons en fonction des différentes valeurs m_l (à n et l fixés) au sein d'une sous-couche. La réponse partielle est émise par Hund qui stipule que :

Le niveau d'énergie minimal d'une configuration (donc le plus probable) possède la plus grande valeur de S (moment cinétique de spin total) possible (règle 1 de spin maximal) et ensuite pour cette valeur, la plus grande valeur de L possible (règle 2 de moment cinétique orbital maximal).

La troisième règle

Si on note $J = L + S$ le moment cinétique total dont le nombre quantique le décrivant est j_{tot} , J_{tot} s'écrit

$$\begin{cases} j_{tot} = |l_{tot} - s_{tot}| & \text{si la sous-couche est à demi-remplie,} \\ j_{tot} = |l_{tot} + s_{tot}| & \text{si la sous-couche est plus qu'à demi-remplie.} \end{cases}$$

6. Friedrich Hund (1896-1997) : physicien allemand célèbre pour la règle qui porte son nom et sa découverte de l'effet tunnel.

Le cas où la couche est à demi-remplie est trivial car dans ce cas $s_{tot} = 0$ et $j_{tot} = l_{tot}$.

Conclusion

Nous avons dans ce chapitre ouvert la voie aux systèmes polyélectronique, par l'introduction de l'approximation de champ central. Ensuite, grâce à l'opérateur permutation, nous avons pu distinguer fermions et bosons, dont les fonctions d'ondes totales doivent être antisymétriques (resp. symétriques) vis-à-vis de l'opérateur permutation. Les formes adaptées de vecteurs propres pour les fermions sont les déterminants de Slater. Le choix a été fait de revenir ensuite sur les principes et règles utilisées pour établir une configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

Chapitre 8

Particule chargée dans un champ électromagnétique

Les mécanismes régissant la dynamique classique d'une charge dans un champ électromagnétique sont bien connus. En présence d'un champ électrique, la charge subit une accélération (principe des accélérateurs de particules, des oscilloscopes...). En présence d'un champ magnétique, une charge décrit un mouvement périodique autour du vecteur-champ : c'est l'effet cyclotron.

Dans un cadre quantique, que devient la dynamique d'un électron plongé dans un champ ? Comment introduit-on l'interaction électromagnétique dans l'équation de Schrödinger ?

8.1 Rappels d'électrodynamique classique

• L'électrodynamique classique due à Maxwell, Heaviside et Lorentz synthétise l'ensemble des phénomènes électriques, magnétiques et lumineux. Elle se résume aux 5 équations de Maxwell-Lorentz (écrites ici dans le vide) :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (8.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (8.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (8.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (8.4)$$

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (8.5)$$

A partir des équations de Maxwell, on peut établir que les champs \mathbf{E} et \mathbf{B} dérivent de potentiels :

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (8.6)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (8.7)$$

Ces définitions des champs font apparaître une symétrie interne d'une très grande importance. En effet, considérons la transformation suivante, appelée *transformation de jauge* de seconde espèce :

$$V' = V - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (8.8)$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \quad (8.9)$$

où $f(t, \mathbf{r})$ est une fonction arbitraire mais suffisamment régulière appelée fonction de jauge. En remplaçant dans (8.7), on trouve que :

$$\mathbf{B}' = \nabla \times \mathbf{A}' = \nabla \times (\mathbf{A} + \nabla f) = \nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} \quad (8.10)$$

De même, pour (8.6), on trouve en utilisant le théorème de Schwarz (commutativité des dérivées partielles) que

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' &= -\nabla V' - \frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} = -\nabla \left(V - \frac{\partial f}{\partial t} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{A} + \nabla f) \\ &= -\nabla V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{E} \end{aligned} \quad (8.11)$$

La théorie de Maxwell est donc complètement invariante sous les transformations (8.8)-(8.9). A l'aide du second théorème de Noether, on peut montrer que cette symétrie locale a pour conséquence l'équation de conservation de la charge électrique.

• Bien que la force de Lorentz ne dérive pas d'un potentiel, il est néanmoins possible de déduire les équations décrivant la dynamique d'une charge d'un Lagrangien (Schwarzschild, 1903)

$$L_{part} = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + q \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - qV \quad (8.12)$$

Les équations d'Euler-Lagrange s'écrivent alors

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_{part}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) = \frac{\partial L_{part}}{\partial \mathbf{r}} \quad (8.13)$$

L'impulsion généralisée de la particule est définie par :

$$\mathbf{P} = \frac{\partial L_{part}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m \dot{\mathbf{r}} + q \mathbf{A} = \mathbf{p} + \mathbf{p}_{em} \quad (8.14)$$

L'impulsion est la somme de la quantité de mouvement mécanique (terme habituel) et d'une quantité de mouvement due au champ électromagnétique.

La force généralisée s'écrit quant à elle

$$\mathbf{F} = \frac{\partial L_{part}}{\partial \mathbf{r}} = q \dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + q(\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} - q \nabla V \quad (8.15)$$

où on a utilisé l'identité :

$$\nabla(\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}) = \dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + \mathbf{A} \times (\nabla \times \dot{\mathbf{r}}) + (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \dot{\mathbf{r}} \quad (8.16)$$

puis le fait que $\dot{\mathbf{r}}(t)$ n'est pas une fonction de la position. Puisque par ailleurs

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} \quad (8.17)$$

alors on voit que (8.13),(8.14) et (8.15) redonnent

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q \left(-\nabla V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) + q \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} = q(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (8.18)$$

• La théorie quantique repose pour l'essentiel sur la connaissance de l'Hamiltonien du problème étudié. On passe du formalisme lagrangien $L_{part}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t)$ au formalisme hamiltonien à l'aide d'une transformation de Legendre :

$$H_{part}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_c, t) = \mathbf{p}_c \cdot \dot{\mathbf{r}} - L_{part}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) \quad (8.19)$$

où le moment conjugué \mathbf{p}_c est défini à partir du Lagrangien par :

$$\mathbf{p}_c = \frac{\partial L_{part}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \mathbf{P} \quad (8.20)$$

D'après (8.14), on a $\dot{\mathbf{r}} = (\mathbf{P} - q\mathbf{A})/m$ et par substitution, on trouve

$$\begin{aligned} H_{part} &= \mathbf{P} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 - q \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} + qV \\ &= \frac{1}{m} \mathbf{P} \cdot (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) - \frac{1}{2m} (\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 - \frac{q}{m} (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \cdot \mathbf{A} + qV \\ &= \frac{1}{2m} (\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 + qV \end{aligned} \quad (8.21)$$

La dynamique de la charge est donnée par les équations d'Hamilton-Jacobi (1834) :

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H_{part}}{\partial \mathbf{p}_c} \quad \dot{\mathbf{p}}_c = -\frac{\partial H_{part}}{\partial \mathbf{r}} \quad (8.22)$$

En utilisant (8.20) et (8.21), on trouve :

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{P} - q\mathbf{A}}{m} \quad (8.23)$$

$$\frac{d(\mathbf{P} - q\mathbf{A})}{dt} = \frac{\partial L_{part}}{\partial \mathbf{r}} = q \dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + q(\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} - q \nabla V \quad (8.24)$$

ce qui est compatible avec (8.18).

Remarques :

1. Le Hamiltonien classique dépend explicitement des potentiels et n'est pas invariant de jauge. C'est une des rares situations où cet opérateur ne représente pas l'énergie mécanique du système [5]. En revanche, les équations d'Hamilton-Jacobi sont invariantes de jauge.
2. Pour tenir compte des interactions d'une ou plusieurs charges $(q_i)_{i \in \mathbb{N}}$ avec le champ électromagnétique, il faut donc faire les substitutions

$$\mathbf{P} \longrightarrow \mathbf{P} - q_i \mathbf{A} \quad H_{part} \longrightarrow H_{part} + q_i V \quad (8.25)$$

C'est la prescription de Fock, dite prescription de couplage *minimal*, car le couplage du champ se fait uniquement avec la distribution de charge et pas avec les moments multipolaires d'ordre supérieur de la distribution de charge.

3. De façon générale, on peut montrer que les équations d'Hamilton-Jacobi sont équivalentes aux équations d'Euler-Lagrange. La différence essentielle entre les équations de Hamilton et celles de Lagrange est la suivante : pour un système à N degrés de liberté, il y a N équations de Lagrange du deuxième ordre, mais $2N$ équations de Hamilton du premier ordre. Au total, $2N$ conditions initiales sont nécessaires pour déterminer la solution de manière unique, quel que soit le jeu d'équations utilisé. On peut voir la formulation de Hamilton comme une réexpression des N équations de Lagrange sous la forme de $2N$ équations du premier ordre.

8.2 De l'équation de Schrödinger à la théorie de Maxwell

8.2.1 Invariance de phase

- Une conséquence du caractère linéaire du Hamiltonien et de l'interprétation de Born est que la physique est inchangée si on multiplie un ket d'état par une phase globale constante $|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = e^{i\alpha} |\psi\rangle$. En effet,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (e^{i\alpha} |\psi\rangle) = ie^{i\alpha} \hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = e^{i\alpha} \hat{H} |\psi\rangle \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (8.26)$$

De même, la probabilité de présence de la particule est inchangée par cette transformation :

$$\begin{aligned} d\mathcal{P}(t, \mathbf{r}) &= |\langle \mathbf{r} | \psi' \rangle|^2 d^3r = \langle \mathbf{r} | \psi' \rangle \langle \psi' | \mathbf{r} \rangle d^3r \\ &= e^{i\alpha} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle e^{-i\alpha} \langle \psi | \mathbf{r} \rangle d^3r = |\langle \mathbf{r} | \psi \rangle|^2 d^3r \end{aligned} \quad (8.27)$$

La forme de $d\mathcal{P}$ suggère que la probabilité de présence est également inchangée si la phase dépend de \mathbf{r} et de t . Qu'en est-il de l'équation de Schrödinger ?

Soit une charge libre q , on considère la transformation de phase suivante

$$|\psi'\rangle = \exp\left(i\frac{q}{\hbar}f(t, \mathbf{r})\right) |\psi\rangle \quad (8.28)$$

où f est une fonction régulière et le rapport q/\hbar a été introduit pour des raisons de commodité dimensionnelle. L'ensemble des transformations de ce type forme un groupe de Lie = groupe dont les éléments sont étiquetés par un paramètre continu : le groupe unitaire de degré 1, noté $U(1)$. Il est constitué de l'ensemble des nombres complexes de module unité. Comme les éléments de $U(1)$ commutent, le groupe est dit abélien.

Les dérivées se transforment de la façon suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = e^{-i\frac{qf}{\hbar}} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{q}{i\hbar} \frac{\partial f}{\partial t} \right) |\psi'\rangle \quad (8.29)$$

$$\nabla |\psi\rangle = e^{-i\frac{qf}{\hbar}} \left(\nabla + \frac{q}{i\hbar} \nabla f \right) |\psi'\rangle \quad (8.30)$$

$$\nabla \cdot \left(e^{-i\frac{qf}{\hbar}} [-i\hbar\nabla - q\nabla f] \psi' \right) = \left(\nabla(e^{-i\frac{qf}{\hbar}}) + e^{-i\frac{qf}{\hbar}} \nabla \right) \cdot [-i\hbar\nabla - q\nabla f] \psi' \quad (8.31)$$

$$= e^{-i\frac{qf}{\hbar}} \left(-i\frac{q}{\hbar} \nabla f + \nabla \right) \cdot [-i\hbar\nabla - q\nabla f] \psi' \quad (8.32)$$

En multipliant par $-i\hbar$, on trouve

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi = e^{-i\frac{qf}{\hbar}} [-i\hbar\nabla - q\nabla f]^2 \psi' \quad (8.33)$$

En substituant dans l'équation de Schrödinger pour la charge libre, on trouve

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'\rangle = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - q\nabla f)^2 |\psi'\rangle - q \frac{\partial f}{\partial t} |\psi'\rangle \quad (8.34)$$

L'équation de Schrödinger pour la particule libre n'est donc pas invariante sous les éléments du groupe $U(1)$...

8.2.2 L'électromagnétisme comme théorie de jauge

... mais néanmoins $U(1)$ laisse inchangée une variante de (8.26). Introduisons dans l'équation de Schrödinger deux champs a priori généraux, notés $X(t, \mathbf{r})$ et $\mathbf{Y}(t, \mathbf{r})$, de la façon suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle = \frac{(\hat{\mathbf{P}} - q\mathbf{Y})^2}{2m} |\psi\rangle + qX |\psi\rangle \quad (8.35)$$

On applique ensuite la transformation de phase locale. D'après (8.34)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'\rangle = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - q(\mathbf{Y} + \nabla f))^2 |\psi'\rangle + q \left(X - \frac{\partial f}{\partial t} \right) |\psi'\rangle \quad (8.36)$$

Cette équation a la même forme que (9.4) si les champs "généraux" se transforment de la façon suivante :

$$\mathbf{Y}' = \mathbf{Y} + \nabla f \quad (8.37)$$

$$X' = X - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (8.38)$$

Quelle est la signification physique de ces nouveaux champs ? Ils obéissent aux transformations (8.8)-(8.9). Puisque $f(t, \mathbf{r})$ est une fonction arbitraire, il n'est pas possible que X et \mathbf{Y} représentent directement des champs physiques : ces derniers doivent au contraire être indépendants de la fonction de jauge f .

Prenons le rotationnel de \mathbf{Y} :

$$\nabla \times \mathbf{Y}' = \nabla \times (\mathbf{Y} + \nabla f) = \nabla \times \mathbf{Y} \quad (8.39)$$

On a donc un nouveau champ, $\nabla \times \mathbf{Y}$, qui est *indépendant de la fonction de jauge* : il est donc éligible au statut de champ physique.

Puisque $\nabla \cdot (\nabla \times) \equiv 0$, sa divergence est toujours nulle. En comparant avec l'équation de Maxwell-Thomson, on a donc tous les ingrédients pour conclure que

$$\mathbf{Y} \equiv \mathbf{A} \quad \nabla \times \mathbf{Y} = \mathbf{B} \quad (8.40)$$

Pour le champ scalaire X , on peut fabriquer le champ physique

$$-\nabla X - \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial t} \quad (8.41)$$

Ce champ est inchangé sous (8.37)-(8.38). De plus, le rotationnel de ce champ vérifie

$$\nabla \times \left(-\nabla X - \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial t} \right) = -\underbrace{\nabla \times (\nabla X)}_{=0} - \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{Y}) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (8.42)$$

Par comparaison avec l'équation de Maxwell-Faraday, on peut conclure que

$$X \equiv V \quad -\nabla X - \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial t} = \mathbf{E} \quad (8.43)$$

On a donc retrouvé les équations de Maxwell homogènes à partir de l'invariance U(1) locale. Peut-on aussi déduire les équations de Maxwell inhomogènes ?

En réalité, il serait inconsistant de chercher à démontrer à partir d'une équation non-relativiste (l'équation de Schrödinger) un système d'équations relativistes (les équations de Maxwell). Aussi, en toute rigueur, il faudrait raisonner sur l'équation de Dirac :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \beta mc^2 \right) \Psi \quad (8.44)$$

où $\Psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$ est un objet appelé bispineur, et

$$\alpha = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_2 & \mathbf{0}_2 \\ -\mathbf{I}_2 & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix} \quad (8.45)$$

On peut néanmoins deviner la forme des 2 équations manquantes grâce au théorème d'Helmholtz :

***Théorème d'Helmholtz** : Tout champ vectoriel réel $\mathbf{C}(\mathbf{r})$, dérivable, à support borné et de carré intégrable, peut s'écrire comme la somme d'une partie longitudinale et d'une partie transverse telles que :*

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(\mathbf{r}) &= -\nabla V + \nabla \times \mathbf{F} \\ V(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\nabla \cdot \mathbf{C}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \\ \mathbf{F}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\nabla \times \mathbf{C}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \end{aligned}$$

Le problème est bien posé avec la donnée d'une fonction scalaire que l'on note judicieusement $\rho(t, \mathbf{r})$ et qui correspond à la divergence de \mathbf{E} :

$$\rho = \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} \quad (8.46)$$

La constante ε_0 définit l'unité utilisée pour mesurer la densité volumique $\nabla \cdot \mathbf{E}$. On retrouve ici l'équation de Maxwell-Gauss. Enfin, si l'on dérive cette relation par rapport au temps, on obtient

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (8.47)$$

C'est une équation de conservation dans lequel le second membre contient les courants physiques \mathbf{j} (car invariants de jauge) associés à $\nabla \cdot \mathbf{E}$. Comme $\nabla \cdot (\nabla \times) \equiv 0$, la forme générale de ces courants est

$$\mathbf{j} = -\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{Z} \quad (8.48)$$

où \mathbf{Z} est un champ vectoriel. C'est une équation qui fixe le rotationnel de \mathbf{Z} . Il existe trois champs à disposition pour \mathbf{Z} : \mathbf{E} , \mathbf{A} et \mathbf{B} . On peut exclure \mathbf{E} car $\nabla \times \mathbf{E}$ a déjà été fixé par (8.42) et \mathbf{A} dont le rotationnel est déjà défini par (8.40). Il ne reste donc que \mathbf{B} :

$$\mathbf{j} = -\varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} \quad (8.49)$$

où μ_0 est une constante introduite pour garantir l'homogénéité du terme rotationnel. On a donc "retrouvé" l'équation de Maxwell-Ampère.

8.3 Applications

8.3.1 Les niveaux de Landau

Les résultats précédents vont permettre de comprendre comment sont modifiées les énergies propres d'une charge libre en présence de \mathbf{B} constant dirigé selon l'axe z . En raison de la liberté de jauge, on travaille dans la jauge de Landau pour laquelle :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -yB \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.50)$$

Le Hamiltonien de la charge libre q s'écrit alors

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left((\hat{p}_x + qB\hat{y})^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 \right) \quad (8.51)$$

On décompose ensuite ce Hamiltonien en une partie parallèle au champ (axe z) et une partie orthogonale au champ (plan x,y) :

$$\hat{H}_{//} = \frac{1}{2m} \hat{p}_z^2 \quad (8.52)$$

$$\hat{H}_{\perp} = \frac{1}{2m} \hat{p}_y^2 + \frac{(qB)^2}{2m} \left(\hat{y} + \frac{1}{qB} \hat{p}_x \right)^2 \quad (8.53)$$

Le sous-hamiltonien $\hat{H}_{//}$ est celui d'une particule libre en mouvement monodimensionnel selon l'axe z . Ses valeurs propres sont donc données par :

$$E_{//} = \frac{p_z^2}{2m} \quad (p_z \text{ réel quelconque}) \quad (8.54)$$

C'est donc un spectre continu.

Pour la partie orthogonale, on peut récrire le sous-hamiltonien d'une façon intéressante en posant

$$\begin{aligned} \hat{y} &= \hat{y} + \frac{1}{qB} \hat{p}_x \\ \hat{p}_Y &= \hat{p}_y \end{aligned}$$

Ce choix est cohérent avec la relation de commutation canonique :

$$[\hat{y}, \hat{p}_Y] = [\hat{y}, \hat{p}_y] + \frac{1}{qB} \underbrace{[\hat{p}_x, \hat{p}_y]}_{=0} = i\hbar \hat{I}$$

En remplaçant dans (8.53) et en faisant apparaître la pulsation cyclotron ω_c , alors :

$$\hat{H}_{\perp} = \frac{1}{2m} \hat{p}_Y^2 + \frac{1}{2} m \omega_c^2 \hat{y}^2 \quad (8.55)$$

Ce Hamiltonien est identique à celui de l'oscillateur harmonique asujetti à un mouvement monodimensionnel à la pulsation ω_c . Son spectre est donc donné par

$$E_{\perp} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ avec } n=0,1,2\dots \quad (8.56)$$

C'est un spectre discret. Au final, les niveaux d'énergie du Hamiltonien total sont donc donnés par :

$$E(n, p_z) = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (8.57)$$

L'ensemble de ces niveaux d'énergie déplacés par le champ magnétique est appelé **spectre de Landau**. L'existence des niveaux de Landau conduit au remarquable phénomène de l'effet Hall quantique (résistance longitudinale nulle et quantification de la résistance transverse), découvert en 1980 par von Klitzing, Dorda et Pepper dans des gaz d'électrons bidimensionnels à basse température.

8.3.2 L'effet Aharonov-Bohm**

Découvert en 1959, l'effet Aharonov-Bohm décrit comment l'état quantique d'une particule chargée est perturbée par un champ magnétique \mathbf{B} se trouvant dans une région de l'espace inaccessible à la particule. Pour comprendre ce phénomène, on considère un dispositif expérimental de type fentes d'Young, sur lequel on envoie, non pas un faisceau cohérent de photons, mais un faisceau cohérent d'électrons. Le faisceau initial se sépare en deux, un qui passe par le trou 1 (chemin Γ_1) et un autre qui passe le trou 2 (Γ_2). Ils se recombinent en formant des franges d'interférences dans le plan de l'écran. On place juste derrière l'écran un solénoïde, de façon à obtenir un champ magnétique \mathbf{B} perpendiculaire au plan de propagation des faisceaux d'électron et confiné dans une zone inaccessible aux électrons¹.

On considère la boucle fermée Γ passant par le chemin Γ_1 et revenant par Γ_2 . Comme la boucle entoure le champ magnétique, la circulation du potentiel vecteur \mathbf{A} est non-nulle :

$$\int_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_{\Sigma_{\Gamma}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi_0$$

Donc nécessairement $\mathbf{A} \neq \mathbf{0}$ sur la boucle, alors que le champ magnétique lui est manifestement nul. En se plaçant en coordonnées cylindriques, cette propriété impose de choisir \mathbf{A} , dans la zone externe au tube de flux, sous la forme :

$$\mathbf{A} = \frac{\Phi_0}{2\pi r} \mathbf{e}_{\theta} \quad (8.58)$$

1. On rappelle ce résultat de magnétostatique que le champ \mathbf{B} à l'extérieur du solénoïde parfait traversé par un courant alternatif est nul. Ceci n'exclut pas l'existence d'une différence de potentielle non nulle. En effet, si l'on mesure la tension au bornes d'une spire entourant ce solénoïde, on constate expérimentalement qu'elle n'est pas nulle : c'est l'effet Maxwell-Lodge.

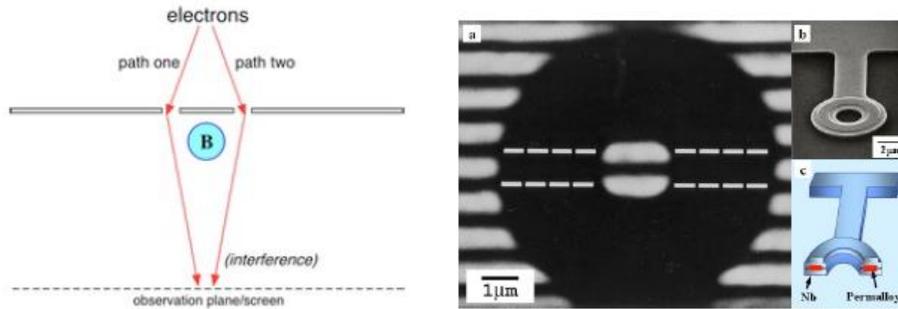


FIGURE 8.1 – Expérience d’Aharonov-Bohm. *A gauche* : Schéma de principe. *A droite* : Mesure de flux (cylindre de Niobium Permalloy).

Démonstration : à partir de cette expression, $A_r = A_z = 0$, de sorte qu’à l’extérieur du solénoïde, on a dans le plan $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$:

- $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} = (\text{rot } \mathbf{A})_z \mathbf{e}_z = \left[\frac{\partial(rA_\theta)}{\partial r} \right] \mathbf{e}_z = \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\Phi_0}{2\pi} \right) \right] \mathbf{e}_z = \mathbf{0}$
- $\int_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_{\Gamma} \frac{\Phi_0}{2\pi r} \mathbf{e}_\theta \cdot (dr \mathbf{e}_r + r d\theta \mathbf{e}_\theta) = \frac{\Phi_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta = \Phi_0$

Soit ψ_0 la solution de l’équation de Schrödinger indépendante du temps, en l’absence de potentiel ($\mathbf{A} = \mathbf{0}$), alors la solution de l’équation de Schrödinger en présence du potentiel vecteur est donnée par :

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{iq}{\hbar} \int_{M_0}^M \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}\right) \psi_0(\mathbf{r}) \quad (8.59)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned}
\hat{\pi}\psi(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar}{i}\nabla\psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i}\nabla\left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\psi_0(\mathbf{r})\right] \\
&= \frac{\hbar}{i}\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\left[\frac{iq}{\hbar}\psi_0\nabla\left(\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)+\nabla\psi_0\right] \\
&= \frac{\hbar}{i}\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\left[\frac{iq}{\hbar}\psi_0\mathbf{A}+\nabla\psi_0\right] \\
&= q\mathbf{A}\psi+\frac{\hbar}{i}\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\nabla\psi_0 \\
&\Rightarrow(\hat{\pi}-q\mathbf{A})\psi(\mathbf{r})=\frac{\hbar}{i}\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\nabla\psi_0 \\
&= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\hat{\pi}\psi_0
\end{aligned}$$

En appliquant ce résultat à $\psi' = \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\hat{\pi}\psi_0$, on obtient facilement :

$$\begin{aligned}
(\hat{\pi}-q\mathbf{A})\psi'(\mathbf{r}) &= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\hat{\pi}(\hat{\pi}\psi_0) \\
&= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\hat{\pi}^2\psi_0 = (\hat{\pi}-q\mathbf{A})^2\psi(\mathbf{r}) \\
&\Rightarrow\hat{\pi}^2\psi_0 = \exp\left(-\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)(\hat{\pi}-q\mathbf{A})^2\psi(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

Or comme ψ_0 vérifie l'équation de Schrödinger, alors pour un potentiel $V(\mathbf{r})$ quelconque :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2m}\hat{\pi}^2\psi_0 &= (E-V)\psi_0 \\
\Rightarrow\frac{1}{2m}\exp\left(-\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^M\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)(\hat{\pi}-q\mathbf{A})^2\psi(\mathbf{r}) &= (E-V)\psi_0 \\
\Rightarrow\frac{1}{2m}(\hat{\pi}-q\mathbf{A})^2\psi(\mathbf{r}) &= (E-V)\psi
\end{aligned}$$

ce qui correspond bien à l'équation de Schrödinger avec un potentiel vecteur non-nul.

Si on applique le résultat précédent sur chaque chemin Γ_1 et Γ_2 , alors on obtient deux fonctions d'ondes ψ_1 et ψ_2 (resp. amplitude de probabilité pour un électron de passer par le trou 1 ou par le trou 2 en présence du solénoïde) données par :

$$\begin{aligned}
\psi_1(\mathbf{r}) &= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{\Gamma_1}\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\psi_{0(\text{trou } 1)}(\mathbf{r}) \\
\psi_2(\mathbf{r}) &= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{\Gamma_2}\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)\psi_{0(\text{trou } 2)}(\mathbf{r}) \\
&= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\int_{\Gamma_2}\mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}\right)e^{i\Delta\phi(\mathbf{r})}\psi_{0(\text{trou } 1)}(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

où comme en interférences lumineuses, $\Delta\phi$ représente le déphasage usuel, responsable de l'apparitions de franges d'interférences, lié à la différence de marche des faisceaux. Sur l'écran, l'intensité I , c'est-à-dire la densité de probabilité de présence de l'électron en un point \mathbf{r} est donnée par :

$$I(\mathbf{r}) = |\psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r})|^2 = 2I_0 \left(1 + \cos \left[\Delta\phi(\mathbf{r}) + \frac{q\Phi_0}{\hbar} \right] \right) \quad (8.60)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) &= |\psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r})|^2 \\ &= \left| \exp \left(\frac{iq}{\hbar} \int_{\Gamma_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right) \psi_0(\text{trou } 1)(\mathbf{r}) + \exp \left(\frac{iq}{\hbar} \int_{\Gamma_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right) e^{i\Delta\phi} \psi_0(\text{trou } 1)(\mathbf{r}) \right|^2 \\ &= \left| 1 + e^{i\Delta\phi} \exp \left(\frac{iq}{\hbar} \left[\int_{\Gamma_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} - \int_{\Gamma_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right] \right) \right|^2 |\psi_0(\text{trou } 1)(\mathbf{r})|^2 \\ &= \left| 1 + e^{i\Delta\phi} \exp \left(\frac{iq}{\hbar} \int_{\Gamma_2 - \Gamma_1 = \Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right) \right|^2 I_0 \\ &= \left| 1 + e^{i\Delta\phi} e^{\frac{iq}{\hbar} \Phi_0} \right|^2 I_0 = 2I_0 \left(1 + \cos \left(\Delta\phi + \frac{q\Phi_0}{\hbar} \right) \right) \end{aligned}$$

Dans une expérience d'interférométrie d'électrons, l'effet Aharonov-Bohm se manifeste par un déphasage supplémentaire entre le faisceau passant par le premier trou et celui passant par le second : sur l'écran, on aura donc un déplacement des franges d'interférences. Cet effet a été mesuré expérimentalement avec succès par Tonomura en 1982. Du point de vue applicatif, un tel effet est utilisé pour détecter des champs magnétiques très faibles notamment dans les semi-conducteurs. Du point de vue fondamental, l'effet Aharonov-Bohm montre que dans un cadre quantique, le potentiel-vecteur \mathbf{A} a des effets physiques sur les électrons², en l'absence de champ magnétique : il est responsable d'un déphasage de la fonction d'onde de l'électron. Ainsi, \mathbf{A} n'apparaît pas juste par un artifice de calcul, mais il possède bien une réalité physique.

2. Il existe également un analogue de l'effet Aharonov-Bohm pour des particules neutres, mais possédant un moment magnétique : l'effet Aharonov-Casher.

Chapitre 9

Magnétisme atomique

9.1 Approche classique

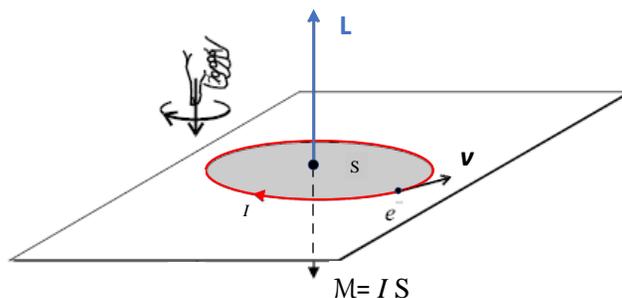
Au XIX^{ème} siècle, la théorie de Maxwell unifie les phénomènes électriques, magnétiques, inductifs et lumineux. L'idée dominante est que les milieux aimantés sont sources de champs magnétiques de même nature que les champs magnétiques dus à des courants de charges. Les propriétés magnétiques de ces milieux sont correctement décrites à l'échelle macroscopique en faisant l'hypothèse que tout élément de volume d'un matériau aimanté possède une densité volumique de moment dipolaire magnétique, ou aimantation.

Dès 1821, Ampère avait suggéré que le champ magnétique produit par un milieu aimanté pouvait avoir pour origine des boucles microscopiques de courant liées à la structure de ce milieu. L'assimilation de ces courants dits ampériens à des dipôles magnétiques permettaient effectivement de rendre compte de la plupart des propriétés macroscopiques des milieux aimantés. A mesure que se sont affinées nos connaissances sur les atomes, les particules élémentaires, et leurs agencements dans la matière, l'hypothèse d'Ampère a été en grande partie confirmée. Il a été ainsi établi que le diamagnétisme des milieux provient bien des mouvements des électrons atomiques. La théorie classique du magnétisme se propose ainsi d'expliquer :

- *Le magnétisme permanent* = L'électron lié en orbite fermée forme une boucle de "courant ampérien", ce qui génère un moment magnétique microscopique

$$\mathcal{M} = IS = \frac{-e}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{v} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (9.1)$$

- A l'échelle macroscopique, l'ensemble des courants ampériens produit une aimantation.
- *Le diamagnétisme* = En présence d'un champ magnétique externe, des courants induits apparaissent dans la spire et s'opposent à la cause qui leur a donné naissance (loi de Lenz) \Rightarrow Apparition d'un moment magnétique opposé au champ \mathbf{B} = diamagnétisme de Larmor.



En 1919, Niels Bohr et indépendamment Hendrika van Leeuwen, une étudiante de Lorentz, formulent un théorème établissant l'impossibilité d'expliquer le diamagnétisme de façon purement classique. Le théorème de Bohr–van Leeuwen repose sur un argument de physique statistique : l'énergie libre d'un système soumis à un champ magnétique de potentiel vecteur \mathbf{A} est donnée par

$$F = -k_B T \ln \text{tr} \left(e^{\frac{1}{k_B T} \left[\frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 - 2\Phi \right]} \right) \quad (9.2)$$

On peut montrer avec un changement de variable adéquat que l'énergie libre ne dépend pas du potentiel vecteur : la contribution diamagnétique disparaît et il est alors nécessaire de recourir à un traitement quantique.

9.2 Effet du moment orbital

- Dans un atome alcalin, l'électron de valence est plongé dans le potentiel électrostatique due aux autres constituants de l'atome. Ce potentiel est dû aux charges situées à l'intérieur de la sphère de Gauss (électrons du coeur + protons du noyau). Il peut être considéré (en première approximation) comme une fonction ne dépendant que de la coordonnée radiale r . En l'absence de champ magnétique, le Hamiltonien s'écrit

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m_e} - eV(r) \quad (9.3)$$

En présence d'un champ magnétique constant, le Hamiltonien est modifié conformément à la prescription de couplage minimal

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{P}} + e\mathbf{A})^2}{2m_e} - eV(r) \quad (9.4)$$

Pour comprendre l'effet du couplage magnétique, on développe le terme carré :

$$(\hat{\mathbf{P}} + e\mathbf{A})^2 = \hat{\mathbf{P}}^2 + e(\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}}) + e^2 \mathbf{A}^2 \quad (9.5)$$

Passons en représentation position et appliquons le second terme à une fonction d'onde ψ . D'après le principe de correspondance

$$\left(\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}}\right) \psi = \frac{\hbar}{i} (\nabla \cdot (\mathbf{A}\psi) + \mathbf{A} \cdot \nabla \psi) \quad (9.6)$$

$$= \frac{\hbar}{i} (\psi \nabla \cdot \mathbf{A} + 2\mathbf{A} \cdot \nabla \psi) \quad (9.7)$$

La liberté de jauge permet de choisir $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, ce qui simplifie l'expression précédente : c'est la jauge de Coulomb, également utile en électrodynamique quantique (voir Cohen-Tannoudji et al. Photons et atomes, CNRS éditions).

- Dans la jauge de Coulomb, le potentiel vecteur peut être écrit sous la forme

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2} \quad (9.8)$$

En effet, pour un champ extérieur constant \mathbf{B} selon z dans le système de coordonnées cylindriques, on montre facilement que

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2} = \frac{B\mathbf{e}_z \times (r\mathbf{e}_r + z\mathbf{e}_z)}{2} = \frac{Br}{2} \mathbf{e}_\theta \quad (9.9)$$

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{A} &= \left(\frac{1}{r} \frac{\partial A_z}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial z} \right) \mathbf{e}_r + \left(\frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r} \right) \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (rA_\theta) - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \mathbf{e}_z \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{Br^2}{2} \right) \mathbf{e}_z = \mathbf{B} \end{aligned} \quad (9.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rA_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{Br}{2} \right) = 0 \quad (9.11)$$

On a donc pour le Hamiltonien de l'électron de valence sous champ sans les effets de spin :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{m_e} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \frac{e^2}{2m_e} \mathbf{A}^2 \quad (9.12)$$

On substitue (9.8) dans le Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2m_e} (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{P}} + \frac{e^2}{8m_e} (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}})^2 \quad (9.13)$$

On utilise la propriété de permutation circulaire du produit mixte dans le deuxième terme pour faire apparaître le moment cinétique orbital $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{P}}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}})^2 \quad (9.14)$$

On a donc deux nouveaux termes qui apparaissent en raison de la densité de flux magnétique : un terme paramagnétique linéaire en \mathbf{B} (généralement dominant) et un terme diamagnétique quadratique en \mathbf{B} .

9.2.1 Terme paramagnétique

- Dans (9.14), le moment magnétique orbital se couple directement au champ \mathbf{B} :

$$\hat{H}_{para} = \frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} = -\hat{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{B} \quad (9.15)$$

Ce terme favorise les situations où $\hat{\mathbf{M}}$ est orienté selon \mathbf{B} (énergie propre minimale) : c'est donc un effet paramagnétique. Le contenu physique de ce terme est analogue à l'effet d'un champ magnétique sur une spire. Lorsqu'un électron décrit une boucle de courant, il crée un moment magnétique dynamique (car associé à un moment cinétique). L'énergie potentielle $E_p = -\mathcal{M} \cdot \mathbf{B}$ est minimale lorsque ce moment magnétique est colinéaire à \mathbf{B} . Comme $[\hat{H}_0, \hat{L}_z] = 0$, les états propres du Hamiltonien sans couplage magnétique sont également états propres du Hamiltonien avec terme paramagnétique. Les énergies propres sont données par :

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2} + \hbar\omega_L m_e \quad (9.16)$$

avec $\omega_L = |e|B/2m_e$ la fréquence de Larmor et $Ry = 1,097.10^7 \text{ m}^{-1}$ est la constante de Rydberg.

- Les niveaux d'énergie E_n sont donc dégénérées $2l + 1$ fois : c'est la dégénérescence accidentelle de Coulomb, qui est une conséquence non triviale de la forme du potentiel coulombien en $1/r$. Elle se démontre à l'aide de la théorie des groupes (représentations du groupe $SO(4)$). Quel est alors l'effet du terme paramagnétique ? Considérons un champ \mathbf{B} constant porté par z et cherchons l'action du Hamiltonien sur les kets propres :

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{para}) |n, l, m\rangle &= E_n |n, l, m\rangle + \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z |n, l, m\rangle \\ &= \left(E_n + \frac{eB\hbar}{2m_e} m \right) |n, l, m\rangle \end{aligned} \quad (9.17)$$

avec $-l \leq m \leq +l$. La dégénérescence est donc levée par le champ magnétique en produisant un nombre impair de sous-niveaux : c'est l'effet Zeeman observé par Zeeman en 1896 et expliqué par son maître Lorentz (les deux reçoivent le prix Nobel en 1902).

Comme les écarts entre les sous-niveaux sont constants, on n'observe que 3 raies (au lieu de 9) pour l'hydrogène.

9.2.2 Terme diamagnétique

Intéressons-nous maintenant au dernier terme du Hamiltonien magnétique (9.14) et développons le produit vectoriel

$$\begin{aligned} \hat{H}_{dia} &= \frac{e^2}{8m_e} (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}})^2 \\ &= \frac{e^2 B^2}{8m_e} (-\hat{y}\mathbf{e}_x + \hat{x}\mathbf{e}_y)^2 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \end{aligned} \quad (9.18)$$

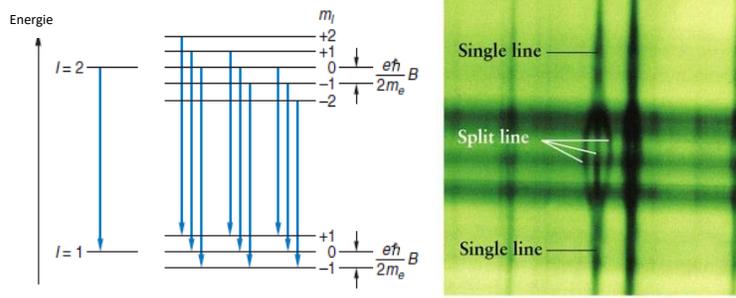


FIGURE 9.1 – Transitions autorisées par les règles de sélection $\Delta m = 0, \pm 1$ pour l'hydrogène.

Considérons pour simplifier l'état fondamental. Le moment diamagnétique moyen est défini par

$$\langle \mathbf{M}_d \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \langle \hat{H}_{dia} \rangle = -\frac{e^2}{4m_e} \langle r^2 \rangle \mathbf{B} \quad (9.19)$$

Il est donc opposé à \mathbf{B} et va contribuer à une levée de dégénérescence supplémentaire : c'est l'effet Zeeman diamagnétique. Cette levée de dégénérescence correspond à une correction qui peut se traiter à l'aide des niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique :

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{e^2 B^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2)}_{\text{osc. harm. 2D}} + \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z - eV(\hat{x}^2 + \hat{y}^2) \quad (9.20)$$

Ordre de grandeur :

$$\frac{E_{dia}}{E_{para}} = \frac{eBa_0^2}{4\hbar} = 1, 1.10^{-6} B \quad (9.21)$$

Pour des champs modérés, les effets diamagnétiques existent toujours mais sont masqués par les effets paramagnétiques : on les négligera dans la suite. Il existe toutefois des cas où la contribution diamagnétique peut jouer un rôle important. En dehors de la situation qui peut prévaloir sur les étoiles à neutrons, où des champs magnétiques aussi élevés que 10^8 T peuvent exister, la contribution diamagnétique peut être importante lorsque l'échelle orbitale typique $x^2 + y^2$ devient macroscopique. Une telle situation se présente pour des électrons libres d'un métal ou dans un synchrotron.

9.3 Effet du spin

9.3.1 Un mystère : l'effet Zeeman anomal

• En 1897, Preston observe ce qui correspond à une *anomalie* de l'effet Zeeman pour les raies D du sodium. La levée de dégénérescence conduit à un nombre pair de raies : c'est l'effet Zeeman anomal. Dans les années 1920, cet effet semble résister à toutes les tentatives de rafistolage de la théorie quantique.

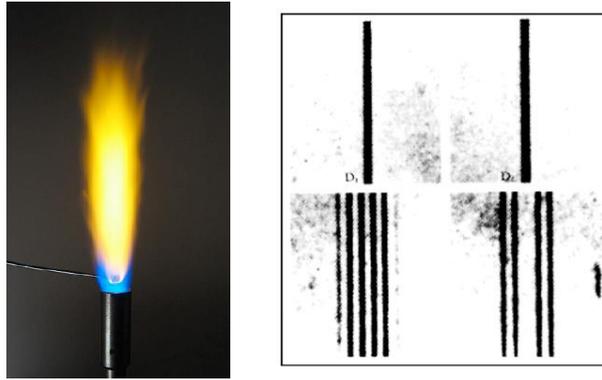


FIGURE 9.2 – Raies D du sodium en présence d'un champ magnétique faible.

La résolution de cette énigme a lieu avec la découverte du spin de l'électron, dans sa version quasi-classique par Uhlenbeck et Goudsmit (1925) et surtout dans sa version quantique par Pauli (1927) et Dirac (1928). L'électron est en effet un fermion de spin $s = 1/2$. Son moment cinétique total est donc :

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \quad (9.22)$$

On rappelle que

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad (9.23)$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (9.24)$$

Ces relations permettent de définir une nouvelle base $(|n, j, m_j\rangle)$ caractérisée par 2 nouveaux nombres quantiques tels que $j = l \pm s \geq 0$ et $-j \leq m_j \leq j$.

• Le moment magnétique total s'écrit :

$$\hat{\mathbf{M}} = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{J}} \quad (9.25)$$

où le magnéton de Bohr vaut $\mu_B = e\hbar/2m_e$ et g_j est le facteur de Landé :

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (9.26)$$

La correction due à l'interaction de ce moment avec le champ magnétique s'écrit donc :

$$\hat{H}_m = -\hat{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{B} = g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{B} \quad (9.27)$$

On doit par ailleurs rajouter un terme de couplage spin-orbite (Dirac, 1928) dont on rappelle l'expression :

$$\hat{H}_{so} = -\xi \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (9.28)$$

Cette interaction lève la dégénérescence uniquement pour les niveaux de moment cinétique orbital non-nul

• L'équation aux valeurs propres de ce Hamiltonien est donnée par

$$\hat{H}_m |n, j, m_j\rangle = g_j \frac{\mu_B B}{\hbar} \hat{J}_z |n, j, m_j\rangle = \mu_B B g_j m_j |n, j, m_j\rangle \quad (9.29)$$

En comparaison du cas sans spin, on a donc un spectre avec une levée de dégénérescence qui est maintenant :

$$\langle n, j, m_j | \hat{H} |n, j, m_j\rangle = E_n + \mu_B B g_j m_j \quad (9.30)$$

On a maintenant les éléments pour comprendre qualitativement comment la prise en compte du spin permet d'expliquer l'effet Zeeman anomal. Lors d'une transition d'un niveau $|n, j, m_j\rangle$ vers un niveau $|n, j', m'_j\rangle$, l'écart entre les niveaux d'énergie est

$$\Delta E = \mu_B B (g'_j m'_j - g_j m_j) \quad (9.31)$$

Comme g_j dépend j , l'écart entre les sous-niveaux n'est plus constant comme dans le cas sans spin. On peut donc s'attendre - compte tenu de la règle de sélection $\Delta m_j = 0, \pm 1$ et des valeurs demi-entières de moment cinétique - à un profil spectroscopique différent.

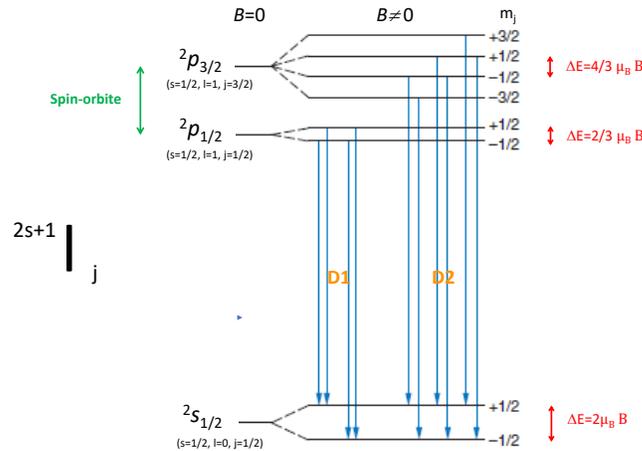
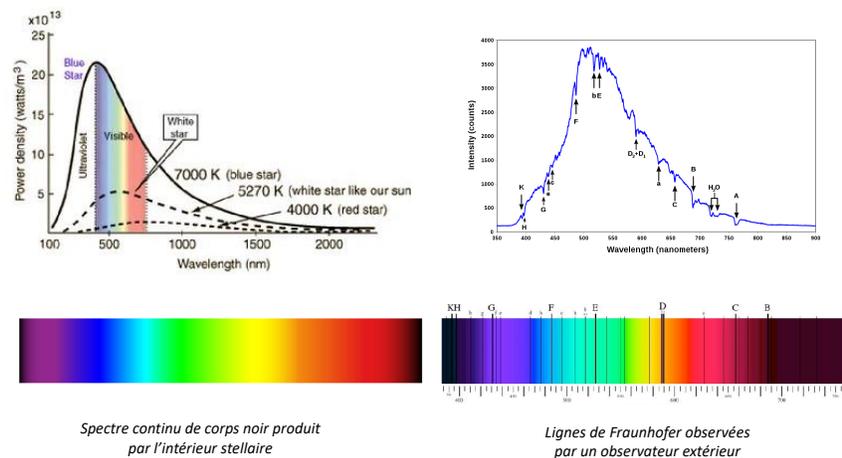


FIGURE 9.3 – Transition des raies D1 et D2 du sodium.

Pour des champs faibles, on doit également tenir compte des couplages spin-orbite (Dirac, 1928). Cette interaction lève la dégénérescence uniquement pour les niveaux de moment cinétique orbital non-nul (pour le sodium, le niveau p). Elle correspond à un effet relativiste. Les raies D1 et D2 sont alors clivées en 4 et 6 nouvelles raies (cf Fig. 9.3).

9.3.2 Applications astrophysiques

Phénoménologie de l'activité solaire La vie d'une étoile dans sa séquence principale (comme notre soleil) est régie par l'équilibre entre les forces gravitationnelles (compressives) et les forces de pression (pression du gaz d'électrons, pression des ions, pression de radiation due aux réactions thermonucléaires du coeur de l'étoile...). Chimiquement, un coeur stellaire est composé pour l'essentiel d'atomes plus lourds que l'hydrogène (C,N,O...). Ce rayonnement se propage ensuite au sein de l'étoile après des événements d'émission-absorption, jusqu'aux couches externes (photosphère, chromosphère). En raison des températures extrêmes, les élargissements Doppler conduisent à un spectre d'émission continu de type corps noir mais en surface, les atomes des couches externes créent des raies d'absorption dans ce spectre : ce sont les lignes de Fraunhofer, découvertes au début du XIX^{ème} siècle par William Wollaston puis Joseph von Fraunhofer (voir Fig. ??).



Spectre continu de corps noir produit par l'intérieur stellaire

Lignes de Fraunhofer observées par un observateur extérieur

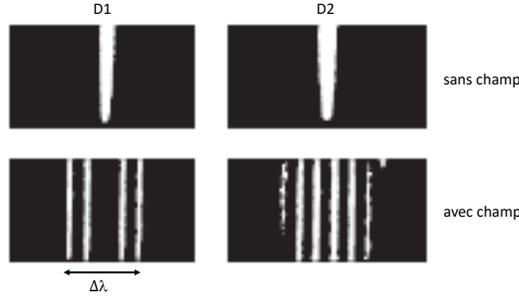
Le mécanisme régissant la formation des taches solaires est d'origine magnétohydrodynamique, mais ses détails sont encore mal compris¹. Aussi, l'examen attentif de ces taches (dynamique, structure...) est d'un grand intérêt en astrophysique. La spectroscopie de ces taches (obtenue en masquant la lumière des parties du Soleil qui ne se trouvent pas dans la tache) indique un clivage Zeeman significatif des raies spectrales, ce qui indique que les taches solaires sont associées à des champs magnétiques importants.

De plus, on observe que lorsque les taches solaires viennent par paires, l'une a tendance à avoir une polarité de champ magnétique opposée à celle de l'autre (c'est-à-dire que l'une se comporte magnétiquement comme le pôle nord d'un aimant et l'autre se comporte magnétiquement comme le pôle sud d'un aimant). Au cours d'un cycle de taches solaires donné (environ 11 ans), les principales taches solaires de l'hémisphère nord du Soleil ont toutes tendance à avoir la même polarité, tandis que les taches solaires de l'hémisphère sud ont la polarité opposée. Lors du cycle suivant, la situation s'inverse et la polarité des taches dominantes de chaque hémisphère est opposée à ce qu'elle était

1. Les cellules de la zone convective (située sous la photosphère) sont en grande partie responsables du mouvement vertical des gros paquets de gaz et cette activité bouillonnante transporte la chaleur de l'intérieur vers la surface solaire. Les champs magnétiques exercent des forces sur les particules chargées, et parce que ce matériau solaire est hautement ionisé (plasma), les champs magnétiques influencent le mouvement convectif.

au cycle précédent. Des considérations détaillées indiquent que les forces magnétiques très intenses entravent la convection de la chaleur vers la surface en rendant plus difficile l'ascension des gaz chauds. Ainsi, la région des taches solaires ayant de forts champs magnétiques a tendance à être plus froide que la région environnante et apparaît donc plus sombre que les régions environnantes à température plus élevée.

Mesures du champ magnétique solaire En 1946, Babcock propose une méthode basée sur le décalage Zeeman pour mesurer les champs magnétiques stellaires. Illustrons la méthode de Babcock pour calculer l'ordre de grandeur du champ magnétique solaire. La raie D1 est à $\lambda_{D1} = 589.6\text{nm}$ (sans champ) et l'analyse spectrale du rayonnement solaire montre un effet Zeeman anormal pour lequel la différence entre raies extrêmes est $\Delta\lambda_{mes} = 0.022\text{ nm}$:



Afin d'utiliser (9.31), on détermine les facteurs de Landé de chaque niveau :

$${}^2P_{1/2} : g(s = \frac{1}{2}, l = 1, j = \frac{1}{2}) = \frac{2}{3} \quad (9.32)$$

$${}^2S_{1/2} : g'(s = \frac{1}{2}, l = 0, j = \frac{1}{2}) = 2 \quad (9.33)$$

Pour D1, la plus grande variation nette d'énergie correspond à la transition de $|n = 3, j = 1/2, m_j = 1/2\rangle$ vers $|n = 3, j' = 1/2, m'_j = -1/2\rangle$

$$\Delta E_{max}(B \neq 0) = \Delta E(B = 0) + \frac{1}{3}\mu_B B + \mu_B B = \frac{hc}{\lambda_{D1}} + \frac{4}{3}\mu_B B \quad (9.34)$$

La plus petite variation nette d'énergie correspond à la transition de $|n = 3, j = 1/2, m_j = -1/2\rangle$ vers $|n = 3, j' = 1/2, m'_j = 1/2\rangle$

$$\Delta E_{min}(B \neq 0) = \frac{hc}{\lambda_{D1}} - \frac{4}{3}\mu_B B \quad (9.35)$$

La différence d'énergie entre deux photons issus de chacune de ces transitions est donc $|\Delta E| = 8/3\mu_B B$. Or

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow |\Delta\lambda| = \frac{hc}{E^2} |\Delta E| = \frac{\lambda_{D1}^2}{hc} \left(\frac{8}{3}\mu_B B \right) \quad (9.36)$$

Au final, l'intensité du champ \mathbf{B} est donc

$$B = \frac{3hc\Delta\lambda_{mes}}{8\mu_B\lambda_{D1}^2} \approx 0.5T = 1000B_{Terre} \quad (9.37)$$

Pour des objets compacts générant des champs très intenses (étoiles à neutrons, pulsars, magnétars...), le clivage Zeeman redevient uniforme, produisant un nombre impair de raies (effet Paschen-Back). L'écart entre les sous-niveaux est alors

$$\Delta E = (m_l + 2m_s)\mu_B B \quad (9.38)$$

La méthode de Babcock ne permet pas toujours de mesurer les champs magnétiques dans toutes les régions de l'atmosphère solaire : lorsque l'élargissement Doppler (d'origine thermique) est trop grand, la résolution n'est plus assez bonne pour permettre de remonter au champ via le clivage Zeeman. Un critère pratique d'applicabilité est donné par

$$r = \frac{\Delta\lambda_Z}{\Delta\lambda_D} \approx g^* B \sqrt{T} \lambda \quad (9.39)$$

Dans la photosphère et dans la chromosphère, T est relativement faible (10^4 K) et les champs magnétiques sont souvent forts (> 100 Gauss), donc les mesures Zeeman sont pertinentes. Dans la couronne, T est élevée (10^6 K) et les champs magnétiques sont faibles (< 10 Gauss), donc les mesures Zeeman y sont défavorables, à moins d'observer dans l'infrarouge (grandes longueurs d'onde).

Chapitre 10

Introduction aux interactions rayonnement–matière

Nous nous sommes jusqu'à présent au traitement semi-classique de l'interaction atome-champ : le champ est traité classiquement tandis que l'atome est quantifié. Nous allons maintenant procéder à une modification significative de ce modèle, même si les règles de quantification resteront cohérentes avec ce qui a déjà été vu. Le traitement qui va suivre reproduit celui de la monographie de mécanique quantique de Dirac *The Principles of Quantum Mechanics* (1930).

Pour en comprendre l'idée principale, considérons les processus bien connus d'émission spontanée, d'émission stimulée et d'absorption de photons par des atomes : on comprend assez naturellement que la notion de photon requiert un traitement quantique du champ électromagnétique, ce qui dépasse les modèles usuels de mécanique quantique basés exclusivement sur la quantification des degrés de libertés des particules. Il va donc falloir se donner une nouvelle classe de modèles : la théorie quantique des champs. Dans ce chapitre, nous allons présenter les bases de cette théorie dans le cas du champ électromagnétique en commençant par mentionner quelques limites de l'électrodynamique classique.

10.1 Des problèmes insurmontables

10.1.1 Nombre de particules variables

- Prenons une première situation consistant en un électron au repos placé dans un puit carré de taille L ($U = 0$). Son état est décrit par la fonction d'onde ψ solution de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \psi \quad (10.1)$$

où m_e est la masse de l'électron. D'après les inégalités d'Heisenberg, sa quantité de mouvement (par exemple selon x) vérifie :

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2L} \quad (10.2)$$

et son énergie (cinétique) est donc non nulle :

$$E = \frac{\Delta p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} \quad (10.3)$$

Cette énergie ne vient pas de nulle part : elle est liée au vide quantique, auquel la particule a "emprunté" temporairement la quantité de mouvement $\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$. Définissons la longueur d'onde de Compton de l'électron :

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{m_e c} \quad (10.4)$$

Si la boîte est suffisamment petite (i.e. $L \leq \lambda_c/4$), alors $\geq 2m_e c^2$: des paires d'électron-positron peuvent se matérialiser puis se dématérialiser dans la boîte \Rightarrow Le nombre d'électrons n'est plus constant et le problème n'est donc plus décrit par (10.1). De plus, dans le formalisme habituel de la mécanique quantique, la normalisation de la fonction d'onde pour une particule (ou pour N particules) traduit le fait que la particule (ou les particules) est (ou sont) toujours quelque part, ce qui n'est pas compatible avec le fait qu'une particule puisse apparaître et disparaître.

Une seconde situation du même type est celle des processus d'émission spontanée et d'absorption. Les états électroniques correspondant aux transitions impliquées dans ces processus sont normalement des états stationnaires, qui n'évoluent pas dans le temps. Si un électron atomique occupant un niveau d'énergie atomique était vraiment dans un état stationnaire, il ne pourrait jamais y avoir d'émission spontanée ou d'absorption. Le seul moyen de sortir de cette impasse est de supposer que les niveaux d'énergie atomique ne sont plus des états stationnaires une fois que l'on a pris en compte les interactions entre électrons et photons. De plus, dans le cas de l'émission spontanée, l'état initial du système est un état à un électron et l'état final du système est un état avec un électron et un photon.

La théorie que l'on cherche doit donc répondre à la question : Comment représenter les fonctions d'onde d'un système où le nombre de particules peut changer ?

10.1.2 Masse de l'électron

Dans les formules précédentes apparaît m_e , la masse de l'électron. Quelle valeur de m_e est prévue par l'électrodynamique classique ? Admettons tout d'abord que l'électron est ponctuel. En effet, si l'électron n'est pas ponctuel, on peut calculer sa vitesse de rotation équatoriale à partir de la valeur de son moment cinétique propre (Pauli, 1925) :

$$v_e = \frac{c}{\alpha} \approx 137c \quad (10.5)$$

$v_e > c$, donc l'électron doit être ponctuel. L'électron ponctuel génère autour de lui un champ électrique coulombien. L'énergie de ce champ diverge

$$\mathcal{E}_{\text{elec}} = \int_{\text{espace}} \frac{\varepsilon_0 \mathbf{E}^2}{2} d^3r = \int_0^{+\infty} \frac{e^2}{32\pi^2\varepsilon_0 r^4} 4\pi r^2 dr \rightarrow +\infty$$

D'après la formule d'Einstein, $\mathcal{E} = m c^2$, donc l'énergie du champ généré par l'électron contribue à sa masse ("self-interaction" de la charge avec le champ qu'elle crée). La masse totale de l'électron est la somme de deux termes

- la masse inertielle m_0 de l'électron "nu" (pas observable)
- la masse électromagnétique notée $m_{\text{em}} = \mathcal{E}_{\text{elec}}/c^2 \rightarrow +\infty$ dûe au champ \mathbf{E} qu'il crée autour de lui

Alors qu'expérimentalement on a $m_e = m_0 + m_{\text{em}} = 9,1.10^{-31}$ kg, l'électrodynamique classique prévoit une divergence de la masse de l'électron. Une description correcte de la physique de l'électron requiert donc aussi la quantification du champ électromagnétique.

10.2 Quantification des degrés de liberté du champ libre

La bonne façon de répondre aux problèmes précédents, c'est de travailler dans le cadre de la seconde quantification.

- Jusqu'ici, on a quantifié les degrés de liberté finis de particules : les variables position et impulsion ont été promues au statut d'opérateurs. Le champ électromagnétique (nombre infini de degrés de liberté) a été traité classiquement. Cette procédure constitue la première quantification.
- On va maintenant promouvoir les champs classiques au statut de champs quantiques : à un point donné est associé une "valeur" du champ qui est maintenant un opérateur. Les particules vont être traitées comme des excitations élémentaires de champs quantiques (électron = quantum de champ électronique). Cette procédure est appelée seconde quantification et ses résultats principaux ont déjà été utilisés en physique statistique lors de l'étude des systèmes de bosons et de fermions.

Le tableau ci-dessous liste quelques équivalences entre première et seconde quantification :

Nom	Première quantification	Seconde quantification	Connection
Espace des états	Espace de Hilbert	Espace de Fock	Transformée de Fourier
Objet	Onde de probabilité	Particule (boson)	
Variable principale	Coordonnée $\hat{\mathbf{r}}$, impulsion $\hat{\mathbf{p}}$	Nombre d'occupation \hat{N}	Oscillateur harmonique
Commutation	$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\delta_{ij}$	$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{I}$	Rotation de Wick
Paramètre	Temps t	Température T	
Distribution	Paquet d'onde	Bose-Einstein (boson)	

Dans la suite, nous allons voir comment la quantification de l'oscillateur harmonique effectuée au chapitre 4 va nous permettre de traiter le champ électromagnétique comme une assemblée de bosons.

Indiquons que la seconde quantification s'applique également à des systèmes de fermions, modulo quelques différences par rapport à ce qui va suivre : en particulier, il faut trouver une procédure permettant de limiter les nombres d'occupation à 2 par case quantique (principe d'exclusion de Pauli).

10.2.1 Quelques rappels d'analyse de Fourier

- On définit la transformée de Fourier spatiale $\mathcal{E}(\mathbf{k}, t)$ d'un champ vectoriel $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ par :

$$\mathcal{F}(\mathbf{E}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{r} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (10.6)$$

La transformée de Fourier inverse est définie par :

$$\mathcal{F}^{-1}(\mathcal{E}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} \mathcal{E}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (10.7)$$

L'espace des fonctions $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ est appelé **espace direct** et celui des fonctions $\mathcal{E}(\mathbf{k}, t)$ est appelé **espace réciproque**. Afin de compacter les écritures, on indicera les grandeurs de l'espace réciproque par \mathbf{k} (par exemple $\mathcal{E}(\mathbf{k}, t) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(t)$) et on omettra parfois d'indiquer la dépendance explicite vis-à-vis du temps.

- De ces deux définitions, on peut déduire trois résultats qui seront très utiles par la suite. En premier lieu, l'identité de Parseval-Plancherel traduit la conservation du produit scalaire (pour des fonctions de carrés sommables) lorsqu'on passe de l'espace direct à l'espace réciproque :

$$\int d^3\mathbf{r} \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^*(t) \mathcal{F}_{\mathbf{k}}(t) \quad (10.8)$$

En second lieu, la transformée de Fourier d'un produit de convolution de deux champs vectoriels $\mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ est égale au produit des transformées de Fourier de chacun des champs :

$$\mathcal{F}(\mathbf{E} \otimes \mathbf{F}) = \mathcal{F} \left[\int d^3\mathbf{r}' \mathbf{E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \mathbf{F}(\mathbf{r}', t) \right] = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(t) \mathcal{F}_{\mathbf{k}}(t) \quad (10.9)$$

De la même façon, la transformée de Fourier d'un produit de deux champs vectoriels est égale (à un facteur près) au produit de convolution des transformées de Fourier de chacun des champs. Par ailleurs, la réalité des champs dans l'espace direct entraîne la propriété de symétrie suivante dans l'espace réciproque :

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}}(t) = \mathcal{E}_{-\mathbf{k}}^*(t) \quad (10.10)$$

Cette propriété se retrouve directement à partir de l'expression (10.6).

- En appliquant la transformée de Fourier (10.6) aux équations de Maxwell sans termes sources, il

vient :

$$i\mathbf{k} \wedge \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial \mathcal{B}_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\dot{\mathcal{B}}_{\mathbf{k}} \quad (10.11)$$

$$i\mathbf{k} \wedge \mathcal{B}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{c^2} \dot{\mathcal{E}}_{\mathbf{k}} \quad (10.12)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathcal{B}_{\mathbf{k}} = 0 \quad (10.13)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = 0 \quad (10.14)$$

On voit ici que l'utilisation de la transformée de Fourier permet le passage d'un système d'équations non-locales dans l'espace direct (faisant intervenir les dérivées partielles du champ par rapport aux coordonnées spatiales) à un système d'équations strictement locales dans l'espace réciproque (écrites en un même point \mathbf{k}).

10.2.2 Le champ libre comme oscillateur dans l'espace réciproque

- Quel est le jeu de variables dynamiques minimal requis pour décrire le champ électromagnétique ? Le Hamiltonien du champ classique est donné par :

$$H = \frac{1}{2} \int \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} \right) d^3 r \quad (10.15)$$

Les champs \mathbf{E} et \mathbf{B} dérivent des potentiels :

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (10.16)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (10.17)$$

En raison de la liberté de jauge, on choisit de travailler dans la jauge de Coulomb

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (10.18)$$

Effectuons la transformée de Fourier du potentiel vecteur :

$$\mathbf{A}(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \mathcal{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 k \quad (10.19)$$

Cette quantité vérifie les 4 propriétés suivantes

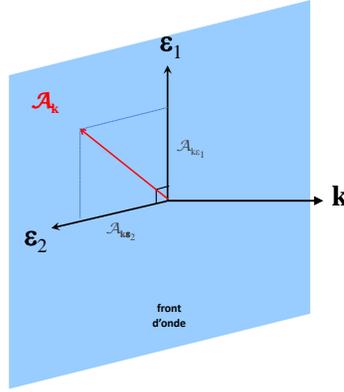
$$(\mathcal{A}_{\mathbf{k}})^* = \mathcal{A}_{-\mathbf{k}} \quad (10.20)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathcal{A}_{\mathbf{k}} = 0 \quad (10.21)$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \dot{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 k \quad (10.22)$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int i\mathbf{k} \times \mathcal{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 k \quad (10.23)$$

La relation (10.21) nous indique que le potentiel vecteur est purement transverse (i.e. orthogonal à \mathbf{k} dans l'espace réciproque) en jauge de Coulomb. Dans le plan orthogonal à \mathbf{k} (plan de polarisation),



on peut décomposer $\mathcal{A}_{\mathbf{k}}$ selon deux vecteurs de base $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_2$. Comme en optique, cela signifie que $\mathcal{A}_{\mathbf{k}}$ possède deux degrés de liberté ou états de polarisation.

D'après (10.16), la seule contribution longitudinale au champ électrique est due à V : en effet, dans l'espace réciproque (10.16) s'écrit

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{k}} = -i\mathbf{k}V - \dot{\boldsymbol{\mathcal{A}}} \quad (10.24)$$

Comme le champ libre est purement transverse, on a nécessairement $V = 0$ en jauge de Coulomb (cf. Eq. 10.21) . Le Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \frac{1}{2} \int \left(\varepsilon_0 \dot{\mathbf{A}}^2 + \frac{(\nabla \times \mathbf{A})^2}{\mu_0} \right) d^3r \quad (10.25)$$

• D'après le théorème de Parseval-Plancherel

$$H = \frac{1}{2} \int \left(\varepsilon_0 |\dot{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}}|^2 + \frac{|i\mathbf{k} \times \mathcal{A}_{\mathbf{k}}|^2}{\mu_0} \right) d^3k \quad (10.26)$$

$$= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \int \left(|\dot{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}}|^2 + k^2 c^2 |\mathcal{A}_{\mathbf{k}}|^2 \right) d^3k \quad (10.27)$$

La densité hamiltonienne est de la même forme que l'énergie de l'oscillateur harmonique 3D classique :

$$H = \frac{1}{2} m |\dot{\mathbf{r}}|^2 + \frac{k}{2} |\mathbf{r}|^2 \quad (10.28)$$

On peut alors calquer la méthode de Dirac utilisée pour quantifier les différents degrés de liberté de l'oscillateur harmonique :

$$\begin{aligned} \hat{a}_{x_j}^+ &= \sqrt{\frac{m}{2\hbar\omega}} (\omega \hat{x}_j - i \dot{\hat{x}}_j) \longrightarrow \hat{a}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j}^+ = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2\hbar\omega}} \left(\omega \hat{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j}^+ - i \dot{\hat{\mathcal{A}}}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j}^+ \right) \\ \hat{a}_{x_j} &= \sqrt{\frac{m}{2\hbar\omega}} (\omega \hat{x}_j + i \dot{\hat{x}}_j) \longrightarrow \hat{a}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2\hbar\omega}} \left(\omega \hat{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j} + i \dot{\hat{\mathcal{A}}}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j} \right) \end{aligned}$$

L'opérateur $\hat{a}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j}^+$ (resp. $\hat{a}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j}$) est l'opérateur de création (resp. d'annihilation) d'un "photon de mode \mathbf{k} ", c'est-à-dire un photon d'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, d'énergie $E = \hbar\omega = \hbar kc$ et de polarisation $\boldsymbol{\varepsilon}_j$. Par

polarisation, on entend ici le nombre quantique magnétique de spin habituellement noté m : le photon est un boson de spin $s = 1$, on a a priori $m_s = -1, 0, 1$. Toutefois, comme le photon a une masse nulle, des arguments de théorie quantique des champs montrent que la valeur $m_s = 0$ n'est pas autorisée : il ne reste alors que $m_s = \varepsilon_j = -1, 1$. Les photons vérifient les relations de commutation bosoniques :

$$\left[\hat{a}_{\mathbf{k}\varepsilon_j}, \hat{a}_{\mathbf{k}'\varepsilon'_j}^+ \right] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\varepsilon_j\varepsilon'_j} \hat{I} \quad (10.29)$$

L'opérateur nombre d'occupation $\hat{N}_{\mathbf{k}\varepsilon_j} = \hat{a}_{\mathbf{k}\varepsilon_j}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\varepsilon_j}$ compte le nombre de photons $n_{\mathbf{k}\varepsilon_j}$ dans le mode \mathbf{k} . Chaque opérateur $\hat{a}_{\mathbf{k}\varepsilon_j}^+$ et $\hat{a}_{\mathbf{k}\varepsilon_j}$ n'agit que sur son mode \mathbf{k} et ne modifie que le nombre d'occupation. Le Hamiltonien du champ libre s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{j=1,2} \int \hbar\omega(k) \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\varepsilon_j}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\varepsilon_j} + \frac{1}{2} \right) d^3k \quad (10.30)$$

• Pour trouver les états propres, on peut utiliser tous les résultats qui ont été établis pour l'oscillateur harmonique où on avait identifié les états propres (cas 1D) comme étant les $\{|n\rangle\}$ tels que

$$\begin{aligned} \hat{a}^+ |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle & \hat{a} |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle \\ \hat{H} |n\rangle &= \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \end{aligned} \quad (10.31)$$

Pour le champ libre, les états propres appartiennent à un espace de Fock et possèdent la structure suivante :

$$|\text{Etat propre}\rangle = |n_{\mathbf{k}_1\varepsilon_{j_1}}\rangle \otimes \dots |n_{\mathbf{k}_n\varepsilon_{j_n}}\rangle \otimes \dots \equiv |n_{\mathbf{k}_1\varepsilon_{j_1}}, \dots, n_{\mathbf{k}_n\varepsilon_{j_n}}, \dots\rangle \quad (10.32)$$

Partant de l'état fondamental noté $|\text{vac}\rangle$ qui est un état à 0 photon

$$|\text{vac}\rangle = |n_{\mathbf{k}_1\varepsilon_{j_1}} = 0, \dots, n_{\mathbf{k}_n\varepsilon_{j_n}} = 0, \dots\rangle \quad (10.33)$$

on remplit les différents modes avec \hat{a}^+ et on les vide avec \hat{a} : le nombre de particules n'est donc pas constant. L'effet des opérateurs de création et d'annihilation de photon dans le mode \mathbf{k} se déduit de ce qui a été vu pour l'oscillateur harmonique, :

$$\hat{a}_{\mathbf{k}_1\varepsilon_1}^+ |\text{vac}\rangle = |n_{\mathbf{k}_1\varepsilon_{j_1}} = 1, \dots, n_{\mathbf{k}_n\varepsilon_{j_n}} = 0, \dots\rangle \quad (10.34)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}}^+ |\dots, n_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}}, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}} + 1} |\dots, n_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}} + 1, \dots\rangle \quad (10.35)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}_1\varepsilon_1} |\text{vac}\rangle = 0 \quad (10.36)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}} |\dots, n_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}}, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}}} |\dots, n_{\mathbf{k}_3\varepsilon_{j_3}} - 1, \dots\rangle \quad (10.37)$$

Remarques :

1. La fonction d'onde d'une particule est formellement définie par l'expression $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ et elle suppose donc l'existence d'une base des états propres de la position : l'espace des configurations, \mathbb{R}^3 , est de dimension finie. Tout le travail de définition rigoureuse du photon a été fait dans la représentation en nombre d'occupation : en tant qu'état propre du champ électromagnétique, l'espace de configuration est de dimension infinie. Rien ne garantit a priori l'existence d'une fonction d'onde du photon. On pourra consulter à ce sujet Bialynicki-Birula, I. (1996). *V photon wave function. Progress in optics*, 36, 245-294.

10.2.3 Hamiltonien atome+champ

- A partir des définitions des opérateurs de création et d'annihilation, on peut reconstruire les différents champs quantiques. Pour la transformée de Fourier du potentiel vecteur, on obtient

$$\hat{\mathcal{A}}_{\mathbf{k}}(t) = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{2\hbar\omega}} \sum_{j=1,2} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} + \hat{a}_{-\mathbf{k}\epsilon_j}^+ \right) \epsilon_j \quad (10.38)$$

On remarquera bien que la dépendance temporelle a été reportée sur les opérateurs champs et non plus sur les kets d'état, ce qui signifie qu'on travaille dans le point de vue d'Heisenberg. En prenant la transformée de Fourier inverse, on trouve alors :

$$\hat{\mathbf{A}}(t, \mathbf{r}) = \sum_{j=1,2} \int \sqrt{\frac{\hbar}{16\pi^3\epsilon_0\omega}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right) \epsilon_j d^3k \quad (10.39)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}(t, \mathbf{r}) &= -\frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} \\ &= i \sum_{j=1,2} \int \sqrt{\frac{\hbar\omega}{16\pi^3\epsilon_0}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right) \epsilon_j d^3k \end{aligned} \quad (10.40)$$

Une conséquence surprenante de (10.40) est l'apparition de fluctuations quantiques du champ même en l'absence de photon. En effet, dans l'état vide de photons, on a vu que $\hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} |\text{vac}\rangle = 0$, ce qui implique $\langle \text{vac} | \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ = 0$. Le nombre moyen de photons dans un mode \mathbf{k} est donc bien :

$$\langle \text{vac} | \hat{N}_{\mathbf{k}\epsilon_j} | \text{vac} \rangle = \langle \text{vac} | \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} | \text{vac} \rangle = 0 \quad (10.41)$$

Le champ électrique est lui aussi nul en moyenne (idem pour le champ magnétique). Mais pourtant, sa variance n'est pas nulle : si on prend son carré, il apparaît des termes en

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} \quad \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ \quad \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} \quad \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ \quad (10.42)$$

Tous ces termes sauf le dernier ont une valeur moyenne nulle : en effet d'après la relation de commutation

$$\langle \text{vac} | \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ | \text{vac} \rangle = \langle \text{vac} | \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\epsilon_j} + \hat{I} | \text{vac} \rangle = 1 \quad (10.43)$$

Alors qu'on est dans le vide, les champs fluctuent. Ces fluctuations habillent les objets (atomes, électrons) de photons virtuels et sont responsables d'un grand nombre d'effets, comme l'émission spontanée, le déplacement de Lamb (interaction entre les fluctuations quantiques du vide et l'électron de l'hydrogène)...

- Au final, on a donc un Hamiltonien pour l'interaction champ-matière qui s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{(\hat{\mathbf{P}}_i - q_i \hat{\mathbf{A}})^2}{2m_i} + V_C + \sum_{j=1,2} \int \hbar\omega_k \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j} + \frac{1}{2} \right) d^3k \quad (10.44)$$

avec V_C le terme d'interaction électrostatique de Coulomb. Il reste encore énormément de travail pour obtenir une théorie quantique complète (renormalisation). Ce travail a été mené dans les années 1970 par Bethe, Feynman, Schwinger, Tomonaga et Dyson. Dans l'approximation dipolaire électrique ($\lambda \gg$ toute longueur), on peut utiliser ce modèle pour calculer les probabilités de transition d'un atome à deux niveaux du fait de ses interactions avec le champ. des processus d'émission spontanée, stimulée et d'absorption. Pour le système atome + champ, les états propres du Hamiltonien sont de la forme

$$|g, \text{vac}\rangle \quad |e, \text{vac}\rangle \quad \{|g, \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j\rangle\} \quad \{|e, \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j\rangle\} \quad \{|g, 2\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j\rangle\} \dots \quad (10.45)$$

et les énergies correspondantes sont (après avoir "ôté" le terme de point zéro)

$$E_g \quad E_e \quad E_g + \hbar kc \quad E_e + \hbar kc \quad (10.46)$$

avec $E_g < E_e$.

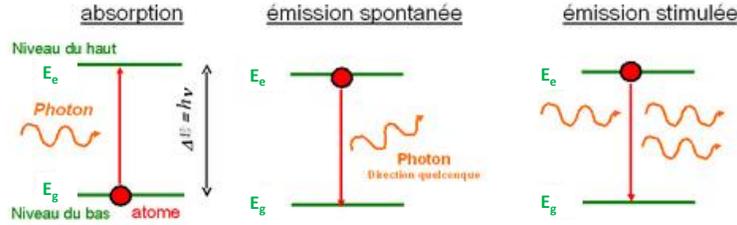
10.3 Eléments de physique du LASER

10.3.1 Principe

- La différence essentielle entre les sources classiques et les lasers provient de l'exploitation de l'émission stimulée. En fait, un laser est l'équivalent optique de l'oscillateur en électronique. Comme celui-ci il est composé d'un amplificateur, d'un filtre et d'une boucle de contre-réaction. Pour réaliser ces deux dernières opérations, on utilise une cavité de type Fabry-Pérot : la lumière quittant le milieu y retourne via les miroirs composant la cavité (contre-réaction) et le filtrage en fréquence est inhérent à toute cavité de Fabry-Pérot.

Pour modéliser le **milieu amplificateur**, on considère un système isolé constitué d'atomes à 2 niveaux en équilibre thermodynamique avec un champ électromagnétique. La densité d'énergie électromagnétique d'un champ thermostaté à T est donnée par la loi de Planck du corps noir :

$$u_\nu(T) = h\nu \times \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \times \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (10.47)$$



La densité d'énergie électromagnétique est donc constitué par le produit de 3 termes, à savoir : l'énergie d'un photon, le nombre de photons par mode (statistique de Bose-Einstein) et la densité spectrale d'états.

Dans un article fondateur de 1917, Einstein essaie de justifier la loi de Planck sur des bases microscopiques. Il identifie 3 types de processus élémentaires susceptibles de faire varier la population N_i d'un niveau E_i :

- L'**émission spontanée** = transition de $|i\rangle = |e, \text{vac}\rangle$ vers $|f\rangle = \{|g, \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j\rangle\}$ (= diminution de N_e). La probabilité de cette transition est notée A et le taux de transition vers $|g\rangle$ est d'autant plus fort que le niveau $|e\rangle$ est peuplé :

$$\frac{dN_e}{dt} = -A_{21}N_e \quad (10.48)$$

Le coefficient A correspond au taux de transition entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Pour l'obtenir, on utilise la règle d'or de Fermi : celle-ci stipule que les taux de transition couplant des états discrets d'énergie (atome) avec un continuum d'états propres du Hamiltonien (champ) sont proportionnels au carré de l'élément matriciel hamiltonienne

$$T \propto |\langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (10.49)$$

Dans l'approximation dipolaire, on trouve

$$A = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^3}{3\varepsilon_0 \hbar c^3} |\langle g, \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j | \hat{\mathbf{r}} | e, \text{vac} \rangle|^2 \quad (10.50)$$

- L'**absorption** = transition de $\{|g, \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j\rangle\}$ vers $|e, \text{vac}\rangle$ (= augmentation de N_e). La probabilité de cette transition est notée B . Le taux de transition vers $|e\rangle$ est d'autant plus fort que le niveau $|g\rangle$ est peuplé et que le réservoir de photons à absorber est important :

$$\frac{dN_e}{dt} = +B_{12}N_g u_\nu(T) \quad \text{avec} \quad B_{12} = \frac{e^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} |\langle e, \text{vac} | \hat{\mathbf{r}} | g, \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j \rangle|^2 \quad (10.51)$$

- L'**émission stimulée** est un processus proposé par Einstein en 1917 pour expliquer le spectre du corps noir. Elle correspond à une transition de $\{|e, \mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j\rangle\}$ vers $|g, 2\mathbf{k}\boldsymbol{\varepsilon}_j\rangle$ (=

diminution de N_e) provoqué par un photon incident dont le processus produit une copie. Cette fois, on s'attend à ce que le taux de transition vers $|e\rangle$ soit d'autant plus fort que le niveau $|g\rangle$ est peuplé et que le réservoir de photons soit important :

$$\frac{dN_e}{dt} = -B_{21}N_e u_\nu(T) \quad (10.52)$$

La probabilité de cette transition notée B_{21} est égale à B_{12} lorsque les niveaux haut et bas sont non-dégénérés.

Intuitivement, on s'aperçoit donc que si la population du niveau haut est supérieure à celle du niveau bas alors l'émission stimulée devient supérieure à l'absorption et on alors affaire non plus à un milieu absorbant mais à un milieu amplificateur. Cependant, à l'équilibre thermodynamique la population des niveaux suit la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_e}{N_g} = \exp\left(-\frac{E_e - E_g}{k_B T}\right) < 1 \quad (10.53)$$

avec $N = N_e + N_g$. Dans les conditions usuelles le niveau bas est toujours plus peuplé que le niveau haut. On peut obtenir artificiellement un niveau supérieur plus peuplé que le niveau inférieur, on parle alors d'inversion de population, en excitant le milieu : c'est le pompage.

Il existe plusieurs manières d'exciter un atome : thermiquement, chimiquement ou optiquement et ici, nous allons étudier la méthode optique : le pompage optique. Ce dernier consiste à exciter les atomes avec un rayonnement de fréquence adaptée. Cependant on peut montrer que ce pompage n'est pas possible en n'utilisant que deux niveaux. En effet, cherchons l'expression de la variation de N_e en régime stationnaire et considérant déjà $B_{12} = B_{21}$:

$$\left(\frac{dN_e}{dt}\right)_{\text{total}} = -B_{12}u_\nu(N_e - N_g) - A_{21}N_e = 0$$

$$2\left(\frac{dN_e}{dt}\right)_{\text{total}} = -(2B_{12}u_\nu + A_{21})(N_e - N_g) - A_{21}(N_e + N_g) = 0$$

$$\text{soit } \frac{\Delta N}{N} = -\frac{A_{21}}{2B_{12}u_\nu + A_{21}} < 0 \Rightarrow N_g > N_e$$

On en déduit qu'une inversion de population n'est pas possible. Pour réaliser l'inversion de population il faut utiliser au moins trois niveaux. On effectue un pompage du niveau 1 au niveau 3. Le niveau 3 a une faible durée de vie alors que le niveau 2 a une grande durée de vie. Ainsi le niveau 3 se dépeuple rapidement contrairement au niveau 2. Ainsi la population sur le niveau 2 peut devenir supérieure à celle du niveau 1 puisqu'on dépeuple celui-ci via le pompage. La transition laser

s'effectue entre le niveau 2 et le niveau 1. Du point de vue du bilan précédent, en posant $W = E_3 - E_g$

$$\left(\frac{dN_e}{dt}\right)_{\text{total}} = -B_{12}u_\nu(N_e - N_g) - A_{21}N_e + WN_g = 0 \quad (10.54)$$

$$2\left(\frac{dN_e}{dt}\right)_{\text{total}} = -2B_{12}u_\nu(N_e - N_g) - A_{21}(N_e - N_g) - A_{21}(N_e + N_g) \quad (10.55)$$

$$+ W(N_g - N_e) + W(N_g + N_e) = 0 \quad (10.56)$$

$$2\left(\frac{dN_e}{dt}\right)_{\text{total}} = -(2B_{12}u_\nu + A_{21} + W)(N_e - N_g) - (A_{21} - W)(N_e + N_g) = 0 \quad (10.57)$$

$$\text{soit } \frac{\Delta N}{N} = -\frac{A_{21} - W}{2B_{12}u_\nu + A_{21} + W} \Rightarrow \text{inversion si : } W > A_{21} \quad (10.58)$$

Ce pompage sur trois niveaux reste cependant difficile puisque le niveau 1 est par nature très peuplé ce qui rend difficile l'inversion de population. On parvient à une inversion plus aisée en utilisant 4 niveaux. Les niveaux 4 et 2 ont une faible durée de vie alors que le niveau 3 a une grande durée de vie. Ainsi la population du niveau 3 est importante puisqu'il est peuplé via le niveau 4 alors que celle du niveau 2 est faible puisque sa durée de vie est faible. Le pompage lui même peut s'effectuer soit optiquement à l'aide de lampes flash comme dans le premier laser à rubis ou à l'aide d'un autre laser soit électriquement comme dans les lasers à gaz (décharges électriques) ou dans les diodes lasers.

10.3.2 Propriétés spectrales

Les propriétés spectrales sont pour leur part essentiellement liées aux caractéristiques de la cavité Fabry-Pérot et aux caractéristiques spectrales du milieu amplificateur. La transmission d'une cavité Fabry-Pérot est formée de pics de transmission potentiellement très fins séparés de $\delta\nu$, intervalle que l'on appelle intervalle spectral libre (ISL). On peut retrouver aisément la position et l'écart entre chaque pic en considérant une condition dite d'accord de phase : l'onde doit être en phase avec elle-même après un aller-retour dans la cavité. Pour une cavité de longueur L et un milieu d'indice n , cela s'écrit :

$$\frac{2\pi n\nu_k}{c}2L = 2k\pi \Rightarrow \nu_k = k\frac{c}{2nL} \quad (10.59)$$

donc les modes sont espacés de $\delta\nu = c/2nL$. On appelle ces pics de transmission les modes longitudinaux de la cavité. Pour un laser de longueur 30 cm, on obtient $\delta\nu = 310^8/(20, 3) = 500\text{MHz}$. Étant donné la largeur $\Delta\nu$ de la courbe de gain du milieu amplificateur et les pertes de la cavité (transmission au niveau du miroir à $R < 1$), seul un nombre fini de modes longitudinaux satisfont à la condition dite d'oscillation ou de démarrage (Gain G supérieur aux pertes). Le nombre de modes peut varier de 1 pour un laser dit monomode à plusieurs dizaines de milliers pour un laser ayant une courbe de gain très large.

En pratique, les modes ont une certaine largeur parce que la cavité peut accepter un petit désaccord de phase. La largeur des modes sera d'autant plus faible que les pertes dans la cavité seront faibles, c'est-à-dire que la lumière peut faire un grand nombre d'aller-retour dans la cavité. On retrouve la même propriété pour une résonance mécanique ou électronique (circuit RLC par

exemple) : plus les pertes sont faibles, plus le coefficient de qualité est grand, plus le système peut stocker de l'énergie (exemple : surtension dans un circuit RLC ou intensité lumineuse très élevée dans la cavité optique d'un laser), plus la résonance est fine. Pour un laser on obtient un coefficient de qualité Q tel que

$$Q = \frac{\nu_k}{d\nu} = \frac{4\pi\nu_k L}{c(1-R)} \quad (10.60)$$

soit une largeur de raie de $d\nu = c(1-R)/4\pi L$. Il existe de nombreux autres facteurs d'élargissement des raies spectrales :

- La largeur de raie naturelle : La durée de vie limitée d'un état électronique induit une incertitude sur son énergie, c'est en effet une conséquence de la relation d'incertitude d'Heisenberg en énergie :

$$\delta E \times \tau \sim h \Leftrightarrow \delta\nu \times \tau \sim 1 \quad (10.61)$$

Dans ce cas, le profil de la distribution en énergie g_L centrée sur $h\nu_0$ est de type Lorentzienne $g_L(\nu) \propto \frac{1}{1 + (\frac{\frac{h\nu - h\nu_0}{\sigma}}{\frac{\pi\sigma}{2}})^2}$ et où 2σ représente la largeur à mi-hauteur.

- La largeur de raie Doppler : Les atomes sont en mouvement (agitation thermique par exemple) et en conséquence sont sujets à l'effet Doppler. En effet, en mouvement, l'énergie "perçue" du rayonnement est différente suivant le sens et la vitesse de déplacement d'un atome ; ce dernier peut suite à cela transiter grâce à ou en émettant un photon avec une énergie plus élevée ou plus faible mais autour de $h\nu_0$. Le profil est ici de type gaussien avec $g_G(\nu) \propto \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{2\sigma^2}}$. Où σ représente ici l'écart-type de la distribution.
- La largeur de raie due aux chocs (milieu gazeux, comme pour les lasers He-Ne) : L'émission de trains d'ondes par des atomes se fait en réalité à fréquence variable car la fréquence initiale d'émission est susceptible d'être modifiée suite aux chocs entre atomes en mouvement. Le train d'onde n'est pas sinusoïdal, comme on pourrait le croire. $g_c(\nu)$ doit vérifier $\int_0^\infty g_c(\nu) d\nu = 1$. Pour en tenir compte de $g_c(\nu)$, il faut multiplier la probabilité de transition par $g_c(\nu)$ et intégrer sur \mathbb{R}^+ . Par exemple dans le cas de l'émission stimulée :

$$\mathcal{P}_{\text{émission stimulée}} = \int_0^\infty u(\nu) B_{21} \times g_c(\nu) d\nu \quad (10.62)$$

On peut simplifier cette expression dans le cas où le spectre du rayonnement varie peu autour de w_0 , soit $u(w)$ varie peu et peut être considérée comme constante :

$$\mathcal{P}_{\text{émission stimulée}} \approx u_\nu B_{21} \times \int_0^\infty g_c(\nu) d\nu = u_\nu B_{21} \quad (10.63)$$

On retrouve donc dans le cas d'un spectre large, la probabilité par unité de temps donnée dans le modèle d'Einstein.

10.3.3 Aspects pratiques et modes de fonctionnement

Il existe différents types de laser, classés en fonction de la nature du milieu amplificateur. Commençons par les lasers à gaz. Ils sont composé d'un tube renfermant un gaz ou un mélange de

gaz, tube placé à l'intérieur d'une cavité résonante. En général le pompage s'effectue électriquement à l'aide de décharges. Les lasers à gaz les plus courants sont

– le laser hélium-néon (He-Ne) pour lequel le milieu amplificateur est un mélange d'hélium (85%) et de néon (15%) à basse pression (1 à 5 mm de colonne de mercure). Le néon est le gaz émetteur, l'hélium ne servant qu'à exciter le néon par collisions. Sa longueur d'onde d'émission la plus courante se situe à 633 nm mais il en existe aussi à 612 nm (orange), 594 nm (jaune), 534 nm (vert) et 3390 nm (IR). Son rendement est assez faible, de l'ordre de 0,1%, et les puissances vont de 0,5 à 100 mW en continu. C'est, si l'on excepte les diodes laser, le laser le plus répandu.

– le laser à argon ionisé (Ar⁺) mis au point en 1964 utilise de l'argon ionisé sous une très faible pression (0,2 à 0,5 mmHg) et est pompé par décharge électrique. Il peut émettre sur plusieurs raies comprises entre 520 nm (vert) et 350 nm (proche UV). Son rendement est de l'ordre de 0,1% et on peut atteindre des puissances variant de quelques mW à 25 W en continu et peut s'utiliser en régime impulsionnel. Il est très utilisé comme laser de pompage pour d'autres lasers comme les lasers titane-saphir ou les lasers à colorant. Le laser à krypton ionisé ressemble beaucoup au laser à argon en terme de caractéristiques, la différence principale étant les longueurs d'ondes des raies d'émission laser.

– le laser à CO₂ mis au point en 1964 utilise du CO₂. Il est excité par décharge électrique ou par des ondes radiofréquences et émet dans l'infrarouge à 9,6 μm ou, le plus souvent, à 10,6 μm. C'est un laser permettant d'obtenir de très fortes puissances en continu (de 20 W à quelques dizaines de kW) ce qui en fait un laser privilégié pour les applications industrielles (découpage, soudage, perçage...). Dans la même famille on peut citer les lasers à HCN, H₂O et CO.

– le laser à excimères (dimères excités, ex. He₂, Xe₂, ArF, KrF, XeF, XeCl) mis au point en 1970. Il permet de fortes puissances (1 à 100W) dans l'ultraviolet (de 193 nm pour ArF à 350 nm pour XeCl). Il est très utilisé pour faire de la photoablation.

Une deuxième grande famille de lasers est constituée par les lasers "solides" (solid state lasers). Ces lasers sont composés d'ions dans une matrice transparente. Les principaux lasers à état solide sont :

– le laser à rubis fut le premier laser, mis au point par Maiman en 1960. Il est composé d'un barreau de rubis (ions Cr³⁺ dans un grenat d'aluminium Al₂O₃) excité optiquement par des flashes de fortes puissances. – Le laser solide le plus répandu est le laser Nd-YAG composé d'ions Nd³⁺ dans un grenat d'aluminium (Al₂O₃) et d'yttrium (Y₂O₃). Il permet d'obtenir des puissances élevées en continu (plusieurs kW) ou en impulsionnel (de l'ordre de 1 GW) avec des impulsions de 1 ps à 10 ns. Ces puissances élevées en font l'autre laser destiné aux applications industrielles. Le rendement est de l'ordre de 1% pour un pompage par lampe flash et de l'ordre de 50% pour un pompage par un autre laser. – le laser titane-saphir composé d'ions Ti³⁺ dans un grenat d'aluminium (Al₂O₃) développé en 1986 présente l'avantage d'avoir une courbe de gain très large ce qui en fait le laser accordable (de 660 à 1050 nm) par excellence. Il permet aussi d'obtenir des impulsions extrêmement courtes (de l'ordre de quelques fs). – le laser à fibre utilise des ions (ex. Nd³⁺) dans une fibre optique. Il est très utilisé pour les télécommunications par fibre optique (répéteurs par ex.)

Les lasers sont généralement utilisés en mode continu (découpe, télémétrie, lecture DVD...). Il existe toutefois deux autres modes importants en pratique : le mode déclenché (ou Q-Switch) et le mode bloqué en phase (locking). Dans un fonctionnement en mode déclenché on empêche le laser d'émettre en augmentant les pertes dans la cavité de façon à obtenir une inversion de population très

importante. Lorsque l'inversion de population est suffisante on diminue très rapidement les pertes (augmentation du facteur de qualité Q de la cavité d'où le terme anglais : Q-switch) : on obtient alors une impulsion géante (ex. 1J) très courte (10 à 100 ns) puisqu'elle dépeuple très rapidement le niveau haut. Un dernier mode de fonctionnement est le mode bloqué en phase (locking). Si tous les photons d'une même fréquence (donc d'un mode longitudinal) sont en phase (propriété due à l'émission stimulée) rien ne force des photons de fréquences différentes et donc des modes longitudinaux différents à l'être. La synchronisation de modes permet aux différents modes d'être en phase. Pour cela on utilise une modulation d'amplitude à la fréquence $\nu_m = \delta\nu = c/(2nL)$. Cette synchronisation des modes permet notamment d'obtenir des impulsions ultra-courtes (le record actuel est l'attoseconde 10^{-18} s).

Chapitre 11

Théorie des collisions

Cette partie du polycopié est largement inspirée du livre de Claude Cohen-Tannoudji “Mécanique Quantique” Tome II, en particulier du chapitre 8. Plusieurs figures en sont extraites.

11.1 Introduction

De nombreuses expériences en physique, par exemple en physique des hautes énergies, consistent à diriger un faisceau de particules (noté (1)) sur une cible de particules (notée (2)) et à étudier les collisions qui en résultent. En pratique on détecte les différentes particules qui composent l'état final du système et on mesure leurs caractéristiques (énergie etc..) que l'on compare également à l'état initial.

Le terme de “collision” est un terme général qui désigne tout phénomène où l'on envoie (1) sur (2), avec des particules constituant l'état initial et l'état final qui peuvent être différentes (par exemple comme lors de la réaction : $1 + 2 \rightarrow 3 + 4 + 5$). Par contre, le terme de “diffusion” réfère à une réaction où l'état final est constitué des mêmes particules que l'état initial ($1 + 2 \rightarrow 1 + 2$). Un processus de diffusion peut être élastique (conservation de l'énergie cinétique) ou inélastique (non conservation de l'énergie cinétique).

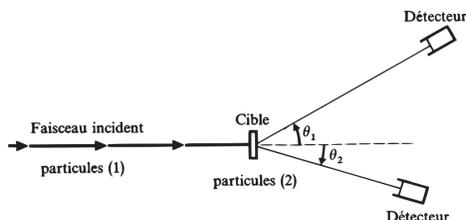


FIGURE 11.1 – Schéma d'un processus de diffusion entre particules incidentes (1) et une cible (2)

On se limitera ici à l'étude de la diffusion élastique des particules incidentes (1) par les particules (2), comme montré par la figure 11.1, et on utilisera un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- Les particules (1) et (2) sont sans spin.
- Il n'y a pas de diffusion multiple.
- On néglige la cohérence entre les ondes diffusées par les différentes particules constituant la cible : le flux de N particules est N fois celui d'une particule.
- Les interactions entre (1) et (2) peuvent être décrites par une énergie potentielle $V(r_1 - r_2) = V(\vec{r})$. On se ramène alors au problème (en utilisant le référentiel du centre de masse) de 2 particules de masse μ avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ et $M = m_1 + m_2$.

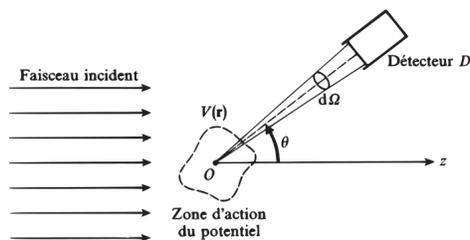


FIGURE 11.2 – Diffusion d'un faisceau de particules (1) sur une cible (2) qui interagissent par un potentiel $V(\vec{r})$. Le détecteur mesure les particules diffusant dans un angle solide $d\Omega$.

Soit F_i le flux de particules du faisceau incident (nombre de particules par unité de temps et de surface) et soit dn le nombre de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction (θ, φ) . On écrit :

$$dn = F_i \sigma(\theta, \varphi) d\Omega$$

$\sigma(\theta, \varphi)$ est le coefficient de proportionnalité entre dn et $F_i d\Omega$ et s'appelle la section efficace différentielle de diffusion dans la direction (θ, φ) . $\sigma(\theta, \varphi)$ est homogène à une surface, une unité de mesure pour les sections efficaces est le barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

On définit également la section efficace totale de diffusion σ par la formule :

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega$$

11.2 Etats stationnaires de diffusion

Pour comprendre le processus de diffusion, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger correspondante, ou l'on considère par ailleurs que le potentiel $V(\vec{r})$ n'agit pas lorsque les particules (1) sont loin de la cible. L'équation de Schrödinger décrivant l'évolution de la particule dans le potentiel $V(\vec{r})$ admet des solutions d'énergie E (états stationnaires) telles que :

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$$

ou $\varphi(\vec{r})$ est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

E est égal a l'énergie cinétique de la particule incidente avant qu'elle n'ait abordé la zone d'action du potentiel. On pose :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu}U(\vec{r})$$

et on a pour l'équation de Schrödinger :

$$[\Delta + k^2 - U(\vec{r})] \varphi(\vec{r}) = 0 \quad (11.1)$$

Pour chaque valeur de k (et donc de l'énergie), on a une infinité de solutions $\varphi(\vec{r})$. Les solutions physiques au problème correspondent à une fonction d'onde qui est la somme d'une partie transmise et d'une partie diffusée. L'état stationnaire de diffusion v_k^{diff} a donc un comportement asymptotique de la forme :

$$v_k^{diff}(\vec{r}) \sim e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{pour } r \rightarrow \infty$$

La première partie correspond à une onde plane qui est la partie transmise, la deuxième est la partie diffusée, la fonction $f_k(\theta, \varphi)$ est appelée l'amplitude de diffusion.

A une fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ on peut associer un courant $J(\vec{r})$ tel que :

$$J(\vec{r}) = \frac{1}{\mu} Re \left[\varphi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \varphi(\vec{r}) \right]$$

Pour le courant incident on a $\varphi(\vec{r}) = e^{ikz}$ et donc $|J_i| = \frac{\hbar k}{\mu}$ tandis que pour courant diffusé nous avons $\varphi(\vec{r}) = f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$ et donc $|J_d|_r = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f_k(\theta, \varphi)|^2$ (les composantes angulaires de $|J_d|$ sont considérées comme négligeables). On a donc :

$$dn = F_i \sigma(\theta, \varphi) d\Omega = C |J_i| \sigma(\theta, \varphi) d\Omega$$

et

$$dn = C \vec{J}_d \cdot \vec{dS} = C (J_d)_r r^2 d\Omega$$

et on l'on obtient par identification que la section efficace différentielle et l'amplitude de diffusion sont telles que :

$$\boxed{\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2}$$

Si l'on reprend l'équation 11.1

$$[\Delta + k^2] \varphi(\vec{r}) = U(\vec{r})\varphi(\vec{r})$$

On définit $G(\vec{r})$ comme la fonction de Green de l'opérateur $\Delta + k^2$:

$$[\Delta + k^2] G(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$$

Si on définit $\varphi_0(\vec{r})$ comme solution de l'équation libre :

$$[\Delta + k^2] \varphi_0(\vec{r}) = 0$$

On a :

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int d^3r' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}')$$

On peut montrer que les fonctions de Green :

$$G_{\pm}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r}$$

sont solutions de :

$$[\Delta + k^2] G(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$$

G_{\pm} sont appelées respectivement fonction de Green sortante et entrante.

L'équation intégrale de la diffusion pour les solutions stationnaires s'écrit donc :

$$v_k^{diff}(\vec{r}) = e^{ikz} + \int d^3r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') v_k^{diff}(\vec{r}')$$

Si on prend la limite $r \rightarrow \infty$:

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') \sim -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\vec{u} \cdot \vec{r}'}$$

et donc :

$$v_k^{diff}(\vec{r}) \sim e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3r' e^{-i\vec{k}\vec{u} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') v_k^{diff}(\vec{r}')$$

Or :

$$v_k^{diff}(\vec{r}) \sim e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{pour } r \rightarrow \infty$$

et donc :

$$\boxed{f_k(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i\vec{k}\vec{u} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') v_k^{diff}(\vec{r}')}$$

11.3 Développement de Born

D'après la section précédente, on a (\vec{k}_i étant le vecteur d'onde incident) :

$$v_k^{diff}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int d^3 r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') v_k^{diff}(\vec{r}')$$

On peut remplacer v_k^{diff} à droite par son expression, et on obtient :

$$\begin{aligned} v_k^{diff}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int d^3 r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} \\ &+ \int d^3 r' \int d^3 r'' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') v_k^{diff}(\vec{r}'') \end{aligned}$$

on peut à nouveau remplacer v_k^{diff} à droite pour avoir :

$$\begin{aligned} v_k^{diff}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int d^3 r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} \\ &+ \int d^3 r' \int d^3 r'' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}''} \\ &+ \int d^3 r' \int d^3 r'' \int d^3 r''' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}''') \\ &\times G_+(\vec{r}'' - \vec{r}''') U(\vec{r}''') v_k^{diff}(\vec{r}''') \end{aligned}$$

et continuer le développement.

On a construit le développement de Born de la fonction d'onde stationnaire de diffusion, ou tous les termes sont connus sauf le dernier. Si le potentiel est faible, les termes successifs sont de plus en plus petits : on pourra négliger le dernier terme et obtenir $v_k^{diff}(\vec{r})$ en fonction de quantités toutes connues.

On peut effectuer le même développement pour l'amplitude de diffusion :

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-ik\vec{u} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') v_k^{diff}(\vec{r}')$$

Si on se limite au premier ordre, on peut remplacer $v_k^{diff}(\vec{r}')$ par $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'}$, c'est l'approximation de Born :

$$\begin{aligned} f_k^{Born}(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-ik\vec{u} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-i(\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \end{aligned}$$

et pour la section efficace :

$$\sigma_k^{Born}(\theta, \varphi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int d^3r e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \right|^2$$

Dans l'approximation de Born, la section efficace de diffusion est donc liée à la transformée de Fourier du potentiel : l'étude des variations de la section efficace différentielle en fonction de la direction de diffusion et de l'énergie incidente peut permettre d'obtenir expérimentalement $V(\vec{r})$.

11.4 Conclusion

Pour conclure, la théorie des collisions intervient dans de nombreux domaines de la physique : physique des particules, physique nucléaire, physique du solide etc. . . que l'on décrit par la section efficace différentielle $\sigma(\theta, \varphi)$ et la section efficace totale σ . L'amplitude de diffusion $f_k(\theta, \varphi)$ de la fonction d'onde est liée à la section efficace différentielle : $\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2$. Dans l'approximation de Born, le potentiel d'interaction $V(\vec{r})$ et la section efficace différentielle $f_k(\theta, \varphi)$ sont liés par une transformée de Fourier.

Chapitre 12

Influence de l'environnement sur les niveaux d'énergie atomiques - Théorie du champ cristallin

Les énergies que nous avons décrites jusqu'à présent ont été établies dans le cas d'un atome isolé. Or, dans la grande majorité des cas "pratiques", les atomes font partie d'un solide. Incorporés dans une matrice solide, ces atomes (ou plutôt ions) interagissent avec leur environnement électrostatique et magnétique. La description des spectres d'absorption, d'émission qui les caractérise nécessite des approches très particulières, ce qui en fait l'intérêt.

Les ions considérés dans ce chapitre sont essentiellement des ions de terres rares trivalents et les ions de transition. Les niveaux d'énergie de ces ions dans le solide dépendent de l'arrangement des atomes autour d'eux. Les arrangements les plus fréquents étant les arrangements "octaédriques" (l'ion considéré est au centre d'un octaèdre formé par les plus proches voisins) ou "tétraédriques", on se limitera à ces deux cas.

12.1 Action de l'environnement sur les niveaux des ions

On considère ici un atome, comportant N électrons de valence, au centre d'un octaèdre formé par 6 atomes plus proches voisins, identiques, chacun de ces atomes (également appelés ligands) possédant N_L électrons¹. L'hamiltonien complet de ce système se décompose en quatre termes : l'énergie cinétique des électrons, le potentiel attractif coulombien électron-noyau, la répulsion électronique et le couplage spin-orbite :

1. Le principe de la méthode est présenté avec cette géométrie. Le même type de raisonnement s'applique avec les autres géométries. On a pris pour simplifier 6 ligands identiques, ce qui permet de rester dans une géométrie parfaitement octaédrique.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+6N_L} \Delta_i}_{\text{Énergie cinétique}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N+6N_L} \left(\frac{Z_M}{r_i} + \sum_{k=1}^6 \frac{Z_L}{r_{ki}} \right)}_{\text{Attraction électrons-noyaux}} + \underbrace{\sum_{i,j=1; i>j}^{N+6N_L} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{Répulsion interélectronique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N+6N_L} \zeta_i \hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i}_{\text{Couplage spin-orbite}} \quad (12.1)$$

Cette expression peut être simplifiée en remarquant que :

- les électrons internes de l'ion de transition n'interviennent pas : ils forment simplement un écran à la charge nucléaire : les charges Z_M sont donc remplacées par les charges "écrantées" Z'_M et N se réduit au nombre d'électrons d ou f .
- Les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles créant un champ électrostatique qui possède la symétrie de l'arrangement géométrique des atomes liés au métal central. Ce champ lève partiellement ou totalement la dégénérescence des niveaux électroniques de l'atome central. Cette hypothèse est très restrictive car elle néglige tout recouvrement des orbitales atomiques de l'ion métallique avec les orbitales (atomiques ou moléculaires) des ligands.

L'hamiltonien se simplifie :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{Z'_M}{r_i}}_{\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i} + \underbrace{\sum_{i,j=1; i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{H}_{R.E.}} + \underbrace{\zeta \sum_{i=1}^N \hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i}_{\hat{H}_{S.O.}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^6 \frac{Z'_L}{r_{ik}}}_{\hat{V}_c} \quad (12.2)$$

où \hat{V}_c est le potentiel du champ de ligand. Ainsi, en regard du travail réalisé sur l'ion libre, l'influence des ligands apparaît comme une perturbation supplémentaire. Le problème réside dans son importance par rapport aux autres termes. En fait, la perturbation dépend de l'élément considéré. Pour les éléments $4f$ et $5f$ (lanthanides et actinides), V_c est le terme correspondant à l'énergie la plus petite. On traite cet effet comme une perturbation agissant sur $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{R.E.} + \hat{H}_{S.O.}$. Par contre, pour les éléments d , \hat{V}_c est plus grand que $\hat{H}_{S.O.}$ et peut être plus grand ou plus petit que $\hat{H}_{R.E.}$. Les ordres de grandeurs des différentes interactions pour les configurations considérées sont tabulées dans le tableau 12.1. En résumé, on rencontre les situations suivantes :

$4f, 5f$	$\hat{H}_{R.E.} > \hat{H}_{S.O.} > \hat{V}_c$	Champ très faible
$3d, 4d, 5d$	a) $\hat{H}_{R.E.} > \hat{V}_c > \hat{H}_{S.O.}$	Champ faible
	b) $\hat{V}_c > \hat{H}_{R.E.} > \hat{H}_{S.O.}$	Champ fort

12.1.1 Champ très faible : exemple de l'euprimum trivalent

Les ions lanthanides trivalents $4f^N$ sont tous dans la situation de champ très faible, quelque soient les ligands fixés sur eux car les électrons $4f$ sont protégés des effets du potentiel du champ

Configuration	Rép. interélec.	Spin orbite (ζ)	Champ cristallin
$3d^N$	70 000	500	15 000
$4d^N$	50 000	1 000	20 000
$5d^N$	20 000	2 000	25 000
$4f^N$	70 000	1 500	500
$5f^N$	50 000	2 500	2000

TABLE 12.1 – Ordre de grandeur des interactions (en cm^{-1}) dans les configurations nl^N . Extrait de “Chimie minérale II”, Jean-Claude Bünzli, EPFL, 2002.

des ligands par les sous-couches $5s^25p^6$ pleines. Il en résulte de très faibles effets de champ des ligands et des ions qui sont sphériques, durs et dont la liaison chimique est essentiellement de nature électrostatique (ionique). Ces ions ont de nombreuses applications industrielles en raison de leurs propriétés optiques et magnétiques très caractéristiques.

La perturbation V_c est appliquée aux niveaux spectroscopiques des ions libres caractérisés par les nombres quantiques S , L , et J . Ainsi, chaque niveau caractérisé par S et L sera éclaté à cause du couplage spin-orbite, puis à nouveau à cause du champ cristallin. Nous prenons comme exemple l’ion europium trivalent, $4f^6$ en symétrie octaédrique. Le terme fondamental 7F ($S = 3, L = 3$) est éclaté par le couplage spin-orbite en 7 niveaux spectroscopiques ($J = 0$ à 6). Le multiplet est “normal” et le niveau fondamental est 7F_0 . Les levées de dégénérescence due au champ cristallin sont indiquées sur le schéma de la figure 12.1 (les notations sont liées au groupe de symétrie, ici le groupe des symétries de l’octaèdre). Chaque sous-niveau de champ des ligands possède la même dégénérescence que sa représentation (1 pour A , 2 pour E et 3 pour T). La somme de ces dégénérescences doit être égale à la dégénérescence ($2J + 1$) du niveau spectroscopique qui donne naissance aux sous-niveaux de champ des ligands. Par exemple pour 7F_2 , $(2J + 1) = 5 = 2 + 3$. La multiplicité de spin est naturellement conservée pour les sous-niveaux, mais on ne l’indique généralement pas pour simplifier la notation.

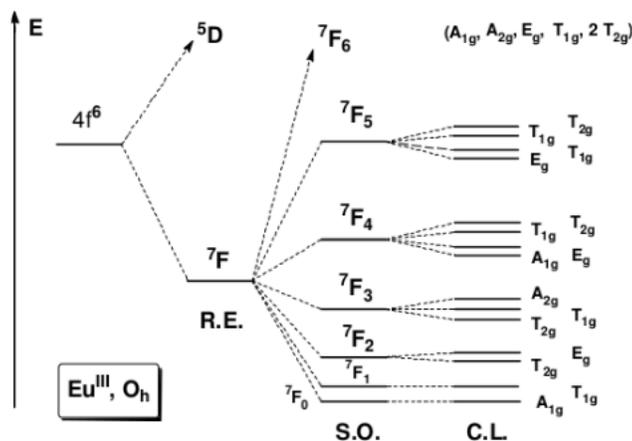


FIGURE 12.1 – Diagramme énergétique partiel pour l’ion europium trivalent. Extrait de “Chimie minérale II”, Jean-Claude Bünzli, EPFL, 2002.

12.1.2 Champ faible : exemple de l'ion vanadium trivalent

La perturbation \hat{V}_c n'agit que sur la partie orbitale de la fonction. Il faut déterminer comment les symétries du groupe R^3 (symétrie sphérique, ion libre) se corrélient dans le groupe de symétrie G du système ion central + ligand (appelé complexe).

L'ion vanadium trivalent a la configuration électronique $3d^2$. En symétrie octaédrique, cet ion possède cinq termes spectroscopiques (3F , 1D , 3P , 1G , 1S). En accord avec les règles de Hund, le terme fondamental est 3F . Chacun de ces termes peuvent être éclatés suite à l'action du champ cristallin. La dernière interaction à considérer est le couplage spin-orbite. Généralement, on utilise le modèle de Russel et Saunders. L'exemple de ion vanadium trivalent est donné sur la figure 12.2. Ce raisonnement donne les levées de dégénérescence, mais pas forcément les énergies relatives de tous les niveaux les uns par rapport aux autres.

L'énergie des niveaux de champ des ligands se calcule en résolvant l'équation de Schrödinger. Il faut développer le potentiel V_c à l'aide des harmoniques sphériques et utiliser une algèbre particulière, l'algèbre de Racah. Nous ne développons pas cet aspect assez technique dans le cadre de ce cours. Il est à noter qu'il n'y pas de règles simples, comme les règles de Hund, pour déterminer le niveau fondamental. Néanmoins, c'est presque toujours un niveau de dégénérescence de spin maximale.

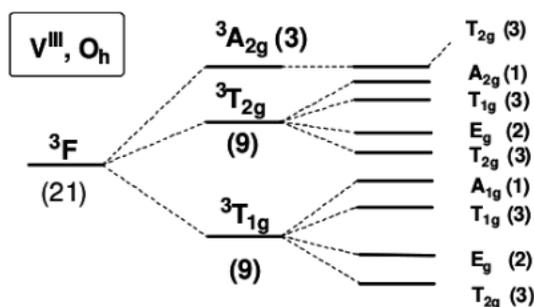


FIGURE 12.2 – Diagramme énergétique partiel pour l'ion vanadium trivalent. Extrait de “Chimie minérale II”, Jean-Claude Bünzli, EPFL, 2002.

12.1.3 Champ fort

Dans ce cas, la perturbation du champ cristallin est traitée en premier. Il faut donc déterminer quelles sont les représentations des orbitales d dans le groupe ponctuel de symétrie G du complexe (système ion central+ligands). Nous traiterons uniquement le cas des symétries octaédriques et tétraédriques.

Levée de dégénérescence : raisonnement qualitatif

Symétrie octaédrique

Les ligands sont positionnés sur les axes de coordonnées x , y et z , par paires. Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ possèdent des lobes dirigés le long des axes de coordonnées, donc des liaisons métal-ligand, alors que les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ont des lobes dirigés entre les axes. Les premières seront donc déstabilisées par la présence des charges négatives des ligands et les secondes stabilisées. La règle du barycentre s'applique ; par conséquent, si l'on note $10Dq$ (pour des raisons assez complexes) la différence d'énergie ΔO_h entre les deux groupes d'orbitales différentes (celles dont les lobes sont dirigés entre les axes, notées t_{2g} pour des raisons de symétrie, et celles dont les lobes sont dirigés le long des axes, notées e_g pour des raisons de symétrie), on obtient le diagramme énergétique ci-dessous (Fig. 12.3).²

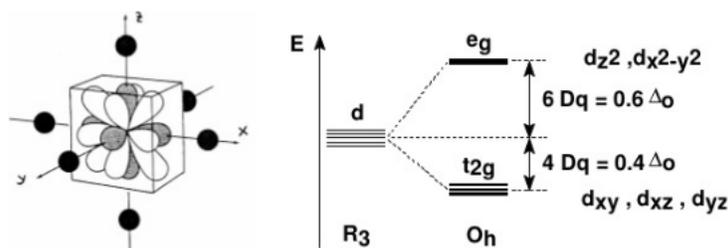


FIGURE 12.3 – Effet du champ de ligand sur l'énergie des orbitales d , en symétrie octaédrique. Extrait de “Chimie minérale II”, Jean-Claude Bünzli, EPFL, 2002.

L'amplitude de $10Dq$ est indicatrice de l'intensité de la perturbation créée par le champ des ligands.

Symétrie tétraédrique

Les ligands sont situés sur les sommets d'un tétraèdre. Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ont leurs lobes qui pointent directement vers ces ligands (porteurs d'une charge négative). Les électrons associés à ces orbitales seront donc en répulsion forte avec ces charges et les orbitales verront leur énergie déstabilisée par rapport à la situation de l'ion libre. Par conséquent (en application de la règle du barycentre), les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ seront stabilisées. Dans la figure 12.4, chaque ensemble de ligands tétraédriques (boules noires ou boules blanches) produit un champ électrostatique équivalent dont la force est environ moitié de celle d'un champ octaédrique. D'abord parce que le nombre de ligands est plus petit mais surtout parce que leur effet sur les orbitales est moins direct.

2. La partie droite de la figure n'est pas complètement correcte. En effet, l'introduction de l'ion métallique libre dans le composé de coordination, c'est-à-dire dans le champ électrostatique généré par les ligands, provoque une augmentation de l'énergie des orbitales d (déstabilisation) en raison de la répulsion entre les charges des électrons d et celles des ligands. Cependant, comme seule la différence d'énergie entre les orbitales d nous intéresse pour la description des propriétés optiques et magnétiques des composés, cette déstabilisation est généralement ignorée. Cette considération est valable indépendamment de la symétrie considérée.

La différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (notées dans cette géométrie e et t_2 est notée ΔT_d et vaut théoriquement $-\frac{4}{9}\Delta O_h$ (toutes autres choses étant égales : longueurs des liaisons, charges des ligands et du métal) dans le modèle des charges ponctuelles.

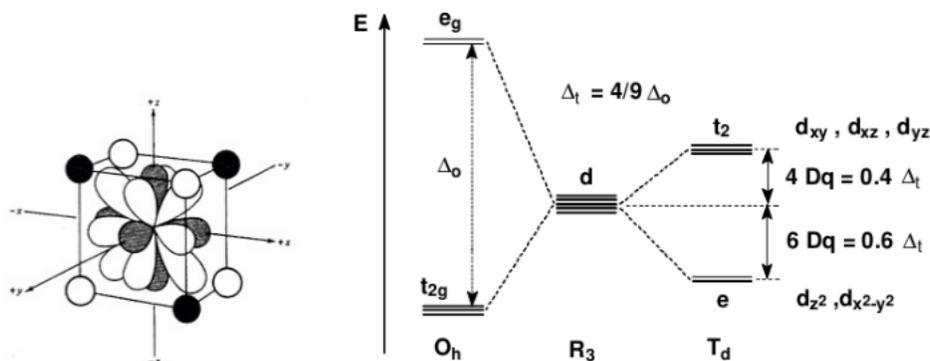


FIGURE 12.4 – Effet du champ de ligand sur l'énergie des orbitales d , en symétrie tétraédrique. Extrait de “Chimie minérale II”, Jean-Claude Bünzli, EPFL, 2002. Même remarque que pour O_h : l'augmentation de l'énergie des orbitales d (déstabilisation) en raison de la répulsion entre les charges des électrons d et celles des ligands n'est pas représentée.

Répulsion interélectronique et couplage spin-orbite : exemple du vanadium trivalent

Jusqu'ici, nous avons déterminé l'effet du champ cristallin sur l'énergie des orbitales d . Maintenant il faut placer les électrons dans ces orbitales. Plusieurs configurations électroniques sont possibles, dont la dégénérescence est partiellement levée par la répulsion interélectronique. A titre d'exemple, nous allons déterminer les termes issus de ces configurations dans le cas de l'ion Vanadium trivalent ($3d^2$), placé dans un champ fort de symétrie octaédrique O_h . Les configurations électroniques possibles sont $(t_{2g})^2$, $(t_{2g})^1(e_g)^1$ et $(e_g)^2$, chacune d'entre elles pouvant correspondre à un (ou plusieurs) état(s) triplet(s) et à un (ou plusieurs) état(s) singulet(s). Les configurations électroniques du complexe sont dégénérées (par exemple, 15 fois pour $(t_{2g})^2$). Ces trois configurations sont à prendre en compte pour trouver l'état fondamental.

Si la règle de Hund est toujours valable pour les termes de l'ion libre, il n'existe pas de règle aussi générale pour les complexes. Le terme fondamental dépendra de l'importance relative de la répulsion électronique et du potentiel de champ des ligands. Lorsque celui-ci est faible, la répulsion prédomine et le terme fondamental correspond à la plus forte multiplicité de spin. On parle alors de complexe à **spin haut** ou à **champ faible**. Dans le cas contraire, on parle de complexes à **spin bas** ou à **champ fort**. Les positions relatives des niveaux s'obtiennent expérimentalement ou par le calcul.

Il reste à traiter la perturbation de plus faible importance, c'est-à-dire le couplage spin-orbite. A nouveau, de simples considérations de symétrie permettent d'examiner l'influence du

couplage spin-orbite sur les termes du complexe. Le diagramme énergétique partiel du vanadium trivalent est représenté à titre d'exemple sur la figure 12.5.

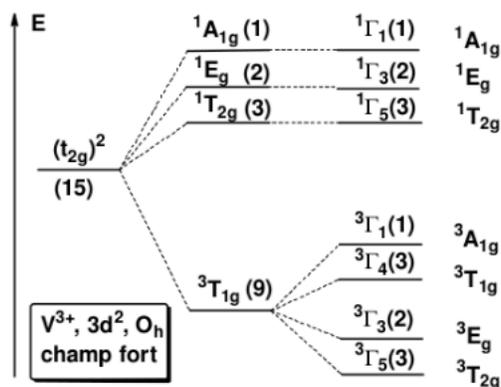


FIGURE 12.5 – Diagramme énergétique partiel pour l'ion vanadium trivalent. Extrait de “Chimie minérale II”, Jean-Claude Bünzli, EPFL, 2002.

12.1.4 Champ faible, champ fort : un modèle simplifié

Très souvent, un traitement rigoureux des niveaux électroniques n'est pas nécessaire, notamment lorsque l'on désire interpréter de manière qualitative, ou semi-quantitative, certaines données expérimentales. C'est pourquoi le modèle simplifié présenté dans ce paragraphe a émergé, dans lequel la répulsion interélectronique est négligée, sauf pour les électrons dans la même orbitale, à qui l'on associe une énergie d'appariement P (répulsive). De plus, on ne tient pas compte du couplage spin-orbite. Les configurations électroniques des complexes d^N sont ainsi déterminées sur la base de considérations énergétiques impliquant l'énergie d'appariement et celle des niveaux d . Nous l'appliquons ici aux symétries octaédrique et tétraédrique.

Symétrie octaédrique Si un électron d se trouve dans une orbitale de symétrie t_{2g} , il est stabilisé par une quantité $2\Delta O_h/5$, mais s'il entre dans une orbitale déjà occupée, il sera déstabilisé par une énergie d'appariement P . Si $P > \Delta O_h$ l'électron ira dans une orbitale de symétrie e_g plutôt que dans une orbitale de symétrie t_{2g} (**champ faible, spin haut**). Si $P < \Delta O_h$ l'électron ira dans t_{2g} plutôt que dans e_g (**champ fort, spin bas**). Pour les configurations d^1 , d^2 , d^3 , d^8 et d^9 , on aura toujours un maximum d'électrons non appariés, quelle que soit la valeur de ΔO_h . Pour d^4 , d^5 , d^6 et d^7 , deux situations peuvent se présenter : soit les 4 électrons sont dans les orbitales de symétries t_{2g} , soit 3 électrons sont dans les orbitales de symétries t_{2g} , le quatrième électron occupant une orbitale de symétrie e_g . La différence d'énergie entre les deux situations est $\Delta E = \Delta O_h - P$. On rejoint bien les considérations ci-dessus quant à la valeur relative de P et ΔO_h .

Symétrie tétraédrique Les configurations d^1 , d^2 , d^7 , d^8 et d^9 , n'offrent qu'une possibilité. Pour d^3 , d^4 , d^5 , d^6 deux situations devraient exister. Mais comme $\Delta T_d = 4/9\Delta O_h$, P est généralement

plus grand que ΔT_d , donc pratiquement tous les complexes sont à spin haut (champ faible).

Conclusion La compréhension du comportement d'un atome placé dans un environnement donné est le premier pas vers la compréhension de la physique de l'état solide, qui permet entre autres de comprendre les propriétés mécaniques, électroniques, et optiques des matériaux.

Chapitre 13

La formulation de Feynman de la mécanique quantique

13.1 Insuffisances de la formulation orthodoxe

- Au XIX^{me} siècle, la description corpusculaire de la lumière avait été abandonnée suite aux expériences de Thomas Young en Angleterre, de Fresnel et Fizeau en France et avec l'avènement de la théorie de Maxwell. Toutefois, l'analyse de l'effet photoélectrique par Einstein en 1905 a montré que la lumière était composée de petits grains élémentaires, les photons, et qu'une description complète des phénomènes lumineux devait incorporer ce qui a été qualifié de "dualité onde-corpuscule" : selon les conditions, la lumière manifeste parfois un comportement ondulatoire et parfois un comportement corpusculaire.

Revenons à l'expérience emblématique des fentes d'Young. Comment des photons (corpuscules) parviennent-ils à former des franges d'interférences (ondes)? En 2005, l'équipe d'Alain Aspect a réalisé une expérience de type fentes d'Young à l'aide d'une source à photon unique (un atome effectuant des transitions entre deux états) qui émet les photons un par un. Le suivi en temps réel de l'intensité sur un écran photosensible se traduit par les résultats suivants (voir figure 13.1).

La conclusion est qu'individuellement chaque photon se comporte comme un petit grain (d'où les impacts ponctuels sur l'écran) mais que collectivement, la statistique d'ensemble de tous les photons émis par la source est celle d'une onde. On peut toutefois avoir l'impression que cette analyse laisse plusieurs points importants en suspens : par exemple, par quel trou est passé le premier photon avant d'impacter sur l'écran? Est-ce que les photons suivants ont connaissance des points d'impact des photons précédents afin de se répartir en franges?

- Une autre limite de la version orthodoxe de la théorie quantique, c'est qu'elle est construite sur

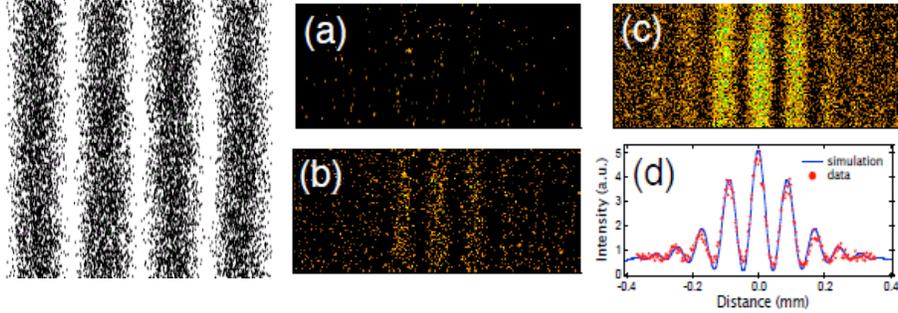


FIGURE 13.1 – Franges d’interférences pour une source à photon unique (tiré de *V Jacques, E Wu, T Toury, F Treussart, A Aspect, P Grangier, JF Roch, “Single-photon wavefront-splitting interference - an illustration of the light quantum in action,” EPJD, 35 (3) 2005.*

l’équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(r,t)\psi \quad (13.1)$$

On est donc contraint à travailler dans un formalisme hamiltonien. Aussi efficace qu’il puisse être pour les calculs, ce formalisme présente un défaut majeur : temps et espace ne sont pas traités de la même façon. En effet, on voit que (13.1) fait intervenir des dérivées d’ordre 1 en temps et d’ordre 2 en espace. Cette caractéristique hypothèque les chances de la théorie quantique d’être compatible avec l’autre théorie-cadre, la relativité. Comment modifier l’équation de Schrödinger pour la rendre relativiste ?

Une première solution, entreprise en 1926 par Oskar Klein et Walter Gordon, consiste à revenir à la définition de l’énergie, avant même d’appliquer les règles de correspondance. On sait en effet que le Laplacien dans (13.1) provient de la forme classique de l’énergie cinétique en $p^2/2m$. Or l’énergie totale d’une particule libre en relativité restreinte est donnée par

$$E^2 = m^2c^4 + p^2c^2 \quad (13.2)$$

En appliquant les règles de correspondance, on trouve que qu’une particule libre de masse m et de spin nul obéit à

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = m^2c^4\psi - \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad (13.3)$$

$$\rightarrow \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \psi + \frac{m^2c^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (13.4)$$

Cette équation est appelée équation de Klein-Gordon. Elle est bien relativiste (ordre 2 en temps et en espace) mais elle présente plusieurs pathologies :

- La donnée de la fonction d'onde à l'instant initial n'est plus suffisante pour prévoir l'évolution de la particule, contrairement à ce qui se passait pour l'équation de Schrödinger.
- Comme on part de E^2 , on tient compte d'états d'énergie positive et d'états d'énergie négative. Or pour ces derniers, les densités de probabilité de présence sont elles-mêmes négatives, ce qui n'est pas physique :

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(\psi^+ \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^+}{\partial t} \right) \propto \frac{E}{m} \quad (13.5)$$

Face à ces problèmes, Paul Dirac a proposé en 1928 une version relativiste de l'équation de Schrödinger, en choisissant un point départ totalement différent. Son idée est de chercher une équation qui serait la racine carrée de l'équation de Klein-Gordon : d'ordre 1 en temps et en espace, elle redonnerait l'équation de Schrödinger à la limite des basses vitesses. Le premier tour de force de Dirac a été de chercher 4 inconnues, α_x , α_y , α_z et β telles que

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_D \Psi = (\beta mc^2 + c\alpha_x \hat{p}_x + c\alpha_y \hat{p}_y + c\alpha_z \hat{p}_z) \Psi \quad (13.6)$$

Si on dérive cette équation deux fois, on obtient une équation d'ordre 2 en temps et en espace, qui doit coïncider avec l'équation de Klein-Gordon. Avec un peu d'algèbre, on peut montrer que cela se traduit par les contraintes suivantes :

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1 \quad (13.7)$$

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 0 \quad (i \neq j) \quad \alpha_i \beta + \beta \alpha_i \quad (13.8)$$

Ces relations montrent que les coefficients recherchés obéissent à une algèbre de Clifford. Ce ne sont donc pas des nombres ordinaires mais des matrices hermitiennes. Dans la représentation standard (ou de Dirac), pour des fermions, elles s'expriment à partir des matrices de Pauli σ_k de la façon suivante :

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ -\sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix} \quad (13.9)$$

L'équation de Dirac (13.6) vérifie bien le cahier des charges : c'est une équation aux dérivées partielles d'ordre 1, qui est quantique et relativiste. Elle prédit également le facteur de Landé correct pour l'électron ($g=2$) et dans la limite non-relativiste, l'équation de Dirac conduit à l'équation de Pauli, qui généralise l'équation de Schrödinger pour un spin $1/2$.

Mais les coefficients α_k, β ont une conséquence inattendue : puisque ce sont des matrices 4×4 , cela signifie que Ψ doit naturellement posséder 4 composantes. L'espace des états est donc élargi : ce n'est plus un espace de fonctions à valeurs complexes (les fonctions d'onde), mais un espace de quadruplets de fonctions à valeurs complexes (on parle de bispineur). Le second tour de force de Dirac a été de comprendre le sens physique de ces 4 composantes : dans le cas de l'électron, les deux premières composantes sont les fonctions d'onde associées à l'électron dans l'état de spin $m_s = +1/2$ et $m_s = 1/2$, tandis que les deux composantes suivantes sont celles de l'antiparticule de l'électron, le positron. Cette particule, inconnue à l'époque où Dirac établit son équation, fut détectée pour la première fois en 1932 par Carl Anderson dans des expériences sur les rayons cosmiques.

Toutefois, en dépit de ses multiples qualités, l'équation de Dirac ne décrit que la dynamique d'une seule particule de spin 1/2 et elle ne permet donc pas de décrire le transport électronique dans les métaux (gaz d'électrons = système à plusieurs particules). Elle n'éclaire pas non plus les questions posées par l'expérience des fentes d'Young, si au lieu de considérer une source de photons, on utilise un canon à électrons (tube cathodique). Une autre approche est donc nécessaire.

13.2 L'expérience d'Young revue et corrigée par Feynman

Dans un article de 1948 intitulé *Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics*, Richard Feynman (prix Nobel 1965) a proposé une formulation lagrangienne de la physique quantique. Son travail était à l'origine motivé par l'incompatibilité entre la relativité restreinte et l'équation de Schrödinger. Pour cela, il introduit un nouvel outil : l'intégrale fonctionnelle ou intégrale de chemin. Quelle en est l'idée principale ?

Pour le comprendre, revenons encore une fois à l'expérience d'Young et essayons d'en extrapoler des résultats pour des situations d'interférences à ondes multiples. Les ondes en question peuvent être des ondes électromagnétiques ou des ondes de De Broglie.

Considérons les différentes situations de la figure (13.2). Dans le cas en haut à gauche, l'écran qui sert d'obstacle (position B) est maintenant percé de 3 trous. En raison de la linéarité des équations, l'intensité (resp. la densité de probabilité de présence) en un point M de l'écran d'observation est donnée par une règle de superposition :

$$I(M) = |\underline{\mathbf{E}}_1(M) + \underline{\mathbf{E}}_2(M) + \underline{\mathbf{E}}_3(M)|^2 \quad (13.10)$$

$$\rho(M) = |\psi_1(M) + \psi_2(M) + \psi_3(M)|^2 \quad (13.11)$$

Si l'obstacle est percé de n trous, ces relations se généralisent de la façon suivante :

$$I(M) = \left| \sum_{k=1}^n \underline{\mathbf{E}}_k(M) \right|^2 \quad (13.12)$$

$$\rho(M) = \left| \sum_{k=1}^n \psi_k(M) \right|^2 \quad (13.13)$$

Ajoutons maintenant un deuxième obstacle (position C) percé de N trous et recalculons la nouvelle intensité. La règle de superposition conduit alors à

$$I(M) = \left| \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^n \underline{\mathbf{E}}_k(x_D^j, M) \right|^2 \quad (13.14)$$

$$\rho(M) = \left| \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^n \psi_k(x_D^j, M) \right|^2 \quad (13.15)$$

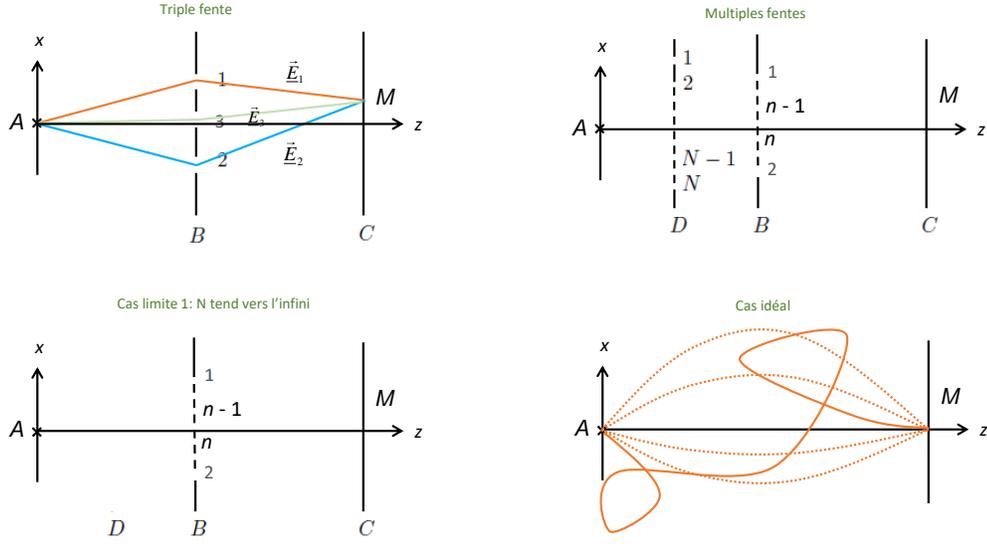


FIGURE 13.2 – *En haut à gauche* : l'expérience d'Young à 2 fentes. *En haut à droite* : l'expérience d'Young à 2 écrans, le premier percé de N fentes, le second percé de n fentes. *En bas à gauche* : Cas limite où le nombre N de trous du premier écran tend vers l'infini. *En bas à droite* : Cas limite où tous les écrans sont tous percés d'une infinité de trous.

où $\underline{\mathbf{E}}_k(x_D^j, M)$ est le champ correspondant à une contribution lumineuse passée par le trou x_D^j puis par le trou x_B^k avant de parvenir en M (même type de raisonnement pour les ondes de matière). Passons ensuite à la limite où $N \rightarrow +\infty$, c'est-à-dire en l'absence d'obstacle en D^1 : la somme discrète sur j devient alors une intégrale sur la variable continue x_D

$$I(M) = \left| \sum_{k=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \underline{\mathbf{E}}_k(x_D, M) dx_D \right|^2 \quad (13.16)$$

$$\rho(M) = \left| \sum_{k=1}^n \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k(x_D, M) dx_D \right|^2 \quad (13.17)$$

Si le second obstacle est également percé d'une infinité de trous $n \rightarrow +\infty$, alors

$$I(M) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \underline{\mathbf{E}}(x_D, x_B, M) dx_D dx_B \right|^2 \quad (13.18)$$

$$\rho(M) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x_D, x_B, M) dx_D dx_B \right|^2 \quad (13.19)$$

1. Le passage à la limite est ici très rapide. Un tel problème se traite rigoureusement avec les ensembles de Cantor.

Il ne reste plus à généraliser ces expressions au cas d'une infinité d'écrans percés d'une infinité de trous. Pour les ondes de matière, cette généralisation s'écrit

$$\rho(M) = \lim_{i \rightarrow +\infty} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x_{D_i}, \dots, x_{D_1}, M) dx_{D_i} dx_{D_1} \right|^2 \quad (13.20)$$

ce qui signifie que la fonction d'onde correspondant à la propagation d'une particule entre A et M est donnée par

$$\psi(M) = \lim_{i \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x_{D_i}, \dots, x_{D_1}, M) dx_{D_i} dx_{D_1} \quad (13.21)$$

On constate qu'un phénomène de propagation pure (pas d'obstacle) se décrit par une somme sur tous les états de position (= chemins) possibles entre A et M .

13.3 Postulats de quantification de Feynman

- On définit l'opérateur d'évolution entre deux instants t_0 et t_1 par

$$|\psi(t_1)\rangle = \hat{U}(t_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (13.22)$$

\hat{U} est un opérateur unitaire et il vérifie $\hat{U}^+(t_1, t_0) = \hat{U}(t_0, t_1)$. Passons dans la représentation position $\{\hat{\mathbf{r}}\}$ (cf. chapitre 1, paragraphe 1.3.2) et raisonnons en terme de fonction d'onde. Que devient (13.22)? Si on travaille pour simplifier à une dimension, on trouve

$$\psi(t_1, x_1) = \langle x_1 | \psi(t_1) \rangle = \langle x_1 | \hat{U}(t_1, t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (13.23)$$

En utilisant la relation de fermeture (1.25), on obtient

$$\psi(t_1, x_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x_1 | \hat{U}(t_1, t_0) | x_0 \rangle \langle x_0 | \psi(t_0) \rangle dx_0 \quad (13.24)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} K(t_1, x_1; t_0, x_0) \psi(t_0, x_0) dx_0 \quad (13.25)$$

$K(t_1, x_1; t_0, x_0)$ est appelé propagateur et il représente l'amplitude de probabilité qu'une particule soit à la position x_1 à l'instant t_1 après avoir été en x_0 à l'instant t_0 . En termes mathématiques, il correspond à la fonction de Green du problème dynamique. De plus, on peut remarquer la loi de composition des propagateurs

$$\psi(t_2, x_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(t_2, x_2; t_1, x_1) \psi(t_1, x_1) dx_1 \quad (13.26)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} K(t_2, x_2; t_1, x_1) \int_{-\infty}^{+\infty} K(t_1, x_1; t_0, x_0) \psi(t_0, x_0) dx_0 dx_1 \quad (13.27)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} K(t_2, x_2; t_0, x_0) \psi(t_0, x_0) dx_0 \quad (13.28)$$

ce qui implique que

$$K(t_2, x_2; t_0, x_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(t_2, x_2; t_1, x_1) K(t_1, x_1; t_0, x_0) dx_1 \quad (13.29)$$

Quand on connaît le propagateur, on connaît alors la dynamique de la particule. On a remplacé une équation aux dérivées partielles (équation de Schrödinger) par une équation intégrale équivalente.

• Comment calculer le noyau de cette équation intégrale, à savoir le propagateur ? La réponse à cette question est donnée par les postulats de Feynman :

Postulat 1 : L'amplitude de probabilité $K(t_f, x_f; t_i, x_i)$ qu'une particule soit à la position x_f à l'instant t_f après avoir été au point x_i à l'instant t_i est la somme des contributions associées à chaque chemin d'espace-temps reliant l'évènement $M' = (t_i, x_i)$ et l'évènement $M'' = (t_f, x_f)$.

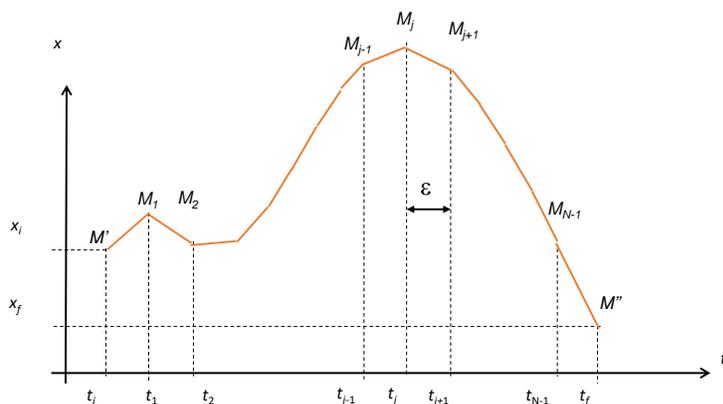


FIGURE 13.3 – Construction d'un chemin d'espace-temps entre M' et M'' .

Feynman définit un chemin d'espace-temps de la façon suivante :

- On divise l'intervalle de temps $t_f - t_i$ entre les évènements M' et M'' en N intervalles égaux de valeur ε .
- On relie deux évènements consécutifs M_i et M_{i+1} par le chemin classique entre eux.
- On fait tendre $N \rightarrow +\infty$.

La sommation sur les chemins et la loi de composition des propagateurs (13.29) conduit à l'intégrale :

$$K(t_f, x_f; t_i, x_i) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} K(t_f, x_f; t_{N-1}, x_{N-1}) K(t_{N-1}, x_{N-1}; t_{N-2}, x_{N-2}) \dots K(t_2, x_2; t_1, x_1) K(t_1, x_1; t_i, x_i) dx_{N-1} \dots dx_1 \quad (13.30)$$

Cette relation est la traduction de (13.21) en terme de propagateurs. Il reste alors à trouver quelle est la forme générale d'un propagateur le long d'un chemin d'espace-temps. Suivant une suggestion de Dirac, Feynman conjecture l'égalité suivante :

Postulat 2 : Le propagateur le long d'un chemin d'espace-temps élémentaire reliant $M_j = (t_j, x_j)$ à $M_{j+1} = (t_{j+1}, x_{j+1})$ est égal à

$$K(t_{j+1}, x_{j+1}; t_j, x_j) = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} S[M_j, M_{j+1}]}}{Z} \quad (13.31)$$

$Z = \sqrt{(2i\pi\hbar\varepsilon)/m}$ est un facteur de normalisation et $S[M_j, M_{j+1}]$ est l'action classique sur le chemin $M_j M_{j+1}$.

En combinant les deux postulats, on obtient

$$K(t_f, x_f; t_i, x_i) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{1}{Z^{N-1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{j=0}^N S[M_j, M_{j+1}] dx_{N-1} \dots dx_1 \right) \quad (13.32)$$

$$= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{1}{Z^{N-1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{i}{\hbar} S[M', M''] dx_{N-1} \dots dx_1 \right) \quad (13.33)$$

ce que l'on note symboliquement

$$K(t_f, x_f; t_i, x_i) = \int_{\text{chemins}} \exp \frac{i}{\hbar} S[X] \mathcal{D}X \quad (13.34)$$

avec $X = \{(t, x), t_i \leq t \leq t_f\}$ un chemin d'espace-temps entre M' et M'' et S l'action classique du système correspondant à l'intégrale temporelle du Lagrangien le long d'un chemin. Pour aller d'un point M' à un point M'' , une particule emprunte donc tous les chemins possibles : même ceux qui ne minimisent pas l'action (et qui ne sont donc pas conformes aux lois de la physique classique) sont pris en compte. Les interférences entre les amplitudes de probabilité associées à chaque chemin n'interfèrent constructivement qu'au proche voisinage de la trajectoire classique, qui correspond donc au chemin le plus probable. On comprend maintenant d'où viennent les interférences dans l'expérience d'Young, même en envoyant les photons un par un : le photon emprunte tous les chemins possibles et les franges proviennent des interférences entre les chemins. Quand on fait une mesure au niveau d'une des fentes, on brise la superposition des chemins et on perd les franges. La formulation de Feynman est équivalente à l'équation de Schrödinger et on peut obtenir des expressions analytiques du propagateur pour des systèmes simples mais importants en quantique (particule libre, oscillateur harmonique...).

A titre d'exemple, déterminons le propagateur dans le cas d'une particule libre. Son mouvement classique est un mouvement rectiligne uniforme. Soient $x_{cl}(t)$ la coordonnée de la particule le long de cette trajectoire à un instant t correspondant au jeu de conditions aux limites $\{x_{cl}(t_i) = x_i; x_{cl}(t_f) = x_f\}$,

on sait que

$$x_{cl}(t) = x_i + \frac{x_f - x_i}{t_f - t_i}(t - t_i) \quad (13.35)$$

$$\Rightarrow x(\tau) = x_i + \tau(x_f - x_i) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{t - t_i}{t_f - t_i} \in [0, 1] \quad (13.36)$$

Comme en mécanique analytique, on minimise l'action en examinant les contributions de tous les chemins virtuels qui relient les points de départ et d'arrivée

$$x(\tau) = x_{cl}(\tau) + q(\tau) \quad \text{avec} \quad q(0) = q(1) = 0 \quad (13.37)$$

L'action sur un chemin virtuel $X = \{(\tau, x), 0 \leq \tau \leq 1\}$ s'écrit donc

$$S[X] = \int_{t_i}^{t_f} \frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = \frac{m}{2(t_f - t_i)} \int_0^1 \left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 d\tau \quad (13.38)$$

$$= \frac{m}{2(t_f - t_i)} \int_0^1 \left[\left(\frac{dx_{cl}}{d\tau}\right)^2 + 2\frac{dx_{cl}}{d\tau} \frac{dq}{d\tau} + \left(\frac{dq}{d\tau}\right)^2 \right] d\tau \quad (13.39)$$

$$= \frac{m}{2(t_f - t_i)}(x_f - x_i)^2 + \frac{m}{2(t_f - t_i)} \int_0^1 \left(\frac{dq}{d\tau}\right)^2 d\tau \quad (13.40)$$

Le terme croisé disparaît après une intégration par parties, en utilisant les conditions aux limites. Réinjectons ce résultat dans le propagateur : on trouve que

$$K(t_f, x_f; t_i, x_i) = \exp\left(\frac{im(x_f - x_i)^2}{2\hbar(t_f - t_i)}\right) \int_{q(0)=0}^{q(1)=0} \exp\left(\frac{im}{2\hbar(t_f - t_i)} \int_0^1 \left(\frac{dq}{d\tau}\right)^2 d\tau\right) \mathcal{D}q \quad (13.41)$$

L'intégrale n'est pas aisée à calculer directement et requiert l'utilisation des deux postulats de Feynman. En revenant à une décomposition sur chaque chemin d'espace-temps élémentaire, on calcule $S[Q_j, Q_{j+1}]$ (intégrale gaussienne) puis on passe à la limite $N \rightarrow +\infty$. Le résultat de cette opération conduit pour la particule libre à

$$K(t_f, x_f; t_i, x_i) = \exp\left(\frac{im(x_f - x_i)^2}{2\hbar(t_f - t_i)}\right) \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar(t_f - t_i)}} \quad (13.42)$$

Pour plus de détails sur ce calcul, on pourra consulter l'ouvrage *RP Feynman and AR Hibbs. Quantum mechanics and paths integrals*. On verra en TD une autre méthode, plus rapide et conduisant au même résultat.

- La difficulté principale de l'intégrale de chemin provient de la mesure $\mathcal{D}X$. Formellement, l'intégration porte sur des chemins brisés en chaque point, c'est-à-dire des chemins qui ne sont pas différentiables, et son existence n'est pas garantie dans le cas général. Cela n'a pas empêché l'utilisation intensive de cette intégrale en électrodynamique quantique, bien avant que n'en soit obtenue une formalisation rigoureuse dans les années 1990 grâce aux travaux de Pierre Cartier et Cécile DeWitt-Morette.

Plusieurs travaux ont montré que les chemins de Feynman correspondaient mathématiquement à des courbes fractales (techniquement des courbes dont la dimension d'Haussdorf est 2). Cette propriété

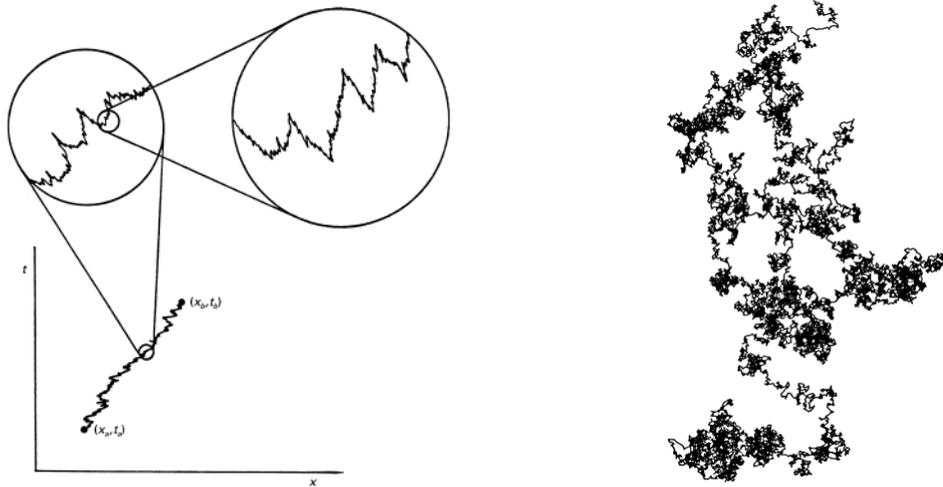


FIGURE 13.4 – *A gauche* : Invariance d'échelle d'un chemin quantique au sens de Feynman. *A droite* : Le mouvement brownien d'un grain de pollen dans l'eau correspond à une courbe de dimension fractale $d_H = 2$: au bout d'un certain temps, la courbe aura rempli tout le plan. (Tiré de *Kröger, Physics Reports 323, 2000*).

permet de retrouver qualitativement un résultat bien connu en physique quantique : les inégalités d'Heisenberg spatiales. En effet, on constate sur la figure (13.4) que si l'on cherche à connaître avec précision la position de la particule (zoom sur la courbe = on diminue Δx), la particule reste bien localisée près du point où l'on regarde, mais la pente de la courbe dépend de l'échelle du zoom.

Indiquons que la formulation de Feynman se généralise à des problèmes où le nombre de particules n'est pas fixé, en écrivant le propagateur dans la représentation des états cohérents de Glauber. On peut tenir compte du spin des particules mais au prix de nouvelles structures mathématiques (algèbre extérieure, variétés symplectiques). Pour plus d'informations, on pourra consulter *JR Klauder. The action option and a Feynman quantization of spinor fields in terms of ordinary c-numbers. Annals of Physics, 11(2), 123-168 (1960)* ou encore *L. Schulman. A Path Integral for Spin. Phys. Rev. 176, 1558 (1968)*.

Annexe A

Deux particules en interaction, mouvement du centre de masse et mouvement relatif

A.1 Généralités

On considère ici deux particules, qui réunies, se présentent sous la forme d'un système isolé ; sans application de forces extérieures. Ces particules sont en interaction et l'on suppose que la force qui s'exerce entre elles dérive d'une énergie potentielle¹ $V(r_1 - r_2)$ que l'on appelle potentiel.

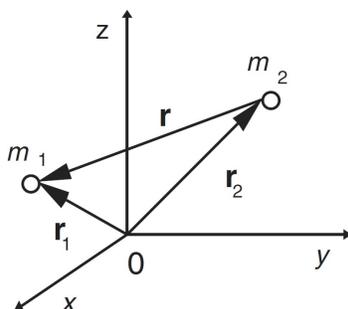


FIGURE A.1 – Représentation utilisée pour \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . Image provenant de [6].

Ici \vec{r}_1 et \vec{r}_2 représentent les vecteurs positions des deux particules par rapport à l'origine, arbitraire. Ainsi $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ représente le vecteur reliant les deux particules. De même on note :

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \text{ le vecteur reliant le centre de masse du système à l'origine.}$$

1. C'est le cas pour une force centrale, en particulier dans le cas de l'interaction Coulombienne.

On introduit également pour la suite μ la masse réduite du système définie par $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

A.2 Hamiltonien

Pour ce système, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + \hat{V}(\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

$$\text{avec } \begin{cases} \hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 & \text{correspondant à l'hamiltonien de la particule libre 1} \\ \hat{H}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 & \text{correspondant à l'hamiltonien de la particule libre 2} \\ \hat{H}_{int} &= \hat{V}(\vec{r}) & \text{correspondant à l'hamiltonien d'interaction} \end{cases}$$

On note aussi $\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z = (x_1 - x_2)\vec{e}_x + (y_1 - y_2)\vec{e}_y + (z_1 - z_2)\vec{e}_z$ et $\vec{R} = X\vec{e}_x + Y\vec{e}_y + Z\vec{e}_z$

$$\text{De même, on introduit : } \begin{cases} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ \Delta_R &= \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \end{cases}$$

Ainsi on peut réécrire l'Hamiltonien $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\Delta_R + \hat{V}(\vec{r})$.

Si on considère $\varphi(\vec{r}, \vec{R})$ comme étant un état propre de \hat{H} , on peut écrire :

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = E\varphi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{où } \varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi(\{x, y, z\}, \{X, Y, Z\})$$

A.3 Cas d'un potentiel non dépendant de \vec{R} , séparation des variables

Si \hat{V} ne dépend que de \vec{r} , chaque terme de l'Hamiltonien ne dépend que de \vec{r} ou de \vec{R} mais pas des deux simultanément. On peut donc chercher une fonction d'onde dite à variables séparées, telle que $\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}) \times \chi(\vec{R})$,

$$\text{où } \Psi \text{ et } \chi \text{ vérifient respectivement : } \begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + \hat{V}(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E_1\Psi(\vec{r}) & \text{avec } E = E_1 + E_2 \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\Delta_R \right) \chi(\vec{R}) = E_2\chi(\vec{R}) \end{cases}$$

- $\Psi(\vec{r})$ décrit le mouvement relatif des deux particules dans le potentiel $\hat{V}(\vec{r})$ en tant que particule fictive de masse μ ; E_1 représentant l'énergie du système résultant de l'interaction des deux particules.
- $\chi(\vec{R})$ décrit elle le mouvement du centre de masse en tant que particule de masse $m_1 + m_2$. E_2 représente l'énergie de translation du centre de masse (en fait son énergie cinétique) qui peut prendre toute valeur positive ou nulle, l'équation de Schrödinger associée étant celle d'une particule libre.

A.4 Cas d'un système comme l'hydrogène

Physiquement, l'énergie E_2 n'apporte pas d'information sur la particule relative (donc sur les niveaux d'énergie quantifiés). On peut s'en affranchir, en travaillant dans le référentiel du centre de masse où E_2 est nulle. De cette façon on se restreint à l'étude de :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \hat{V}(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E_1 \Psi(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

Annexe B

Moment cinétique, rappels, généralités et composition

Comme nous allons le voir durant le cours, le moment cinétique est une grandeur cruciale en physique. D'un point de vue classique, sa conservation permet par exemple de déduire la planéité d'un mouvement (orbites des planètes par exemple). D'un point de vue quantique, cela a été introduit *via* \hbar (ou plutôt h) qui a la même dimension qu'un moment cinétique dont on montrera d'ailleurs la quantification dans cette annexe. Il faut aussi avoir à l'esprit qu'il existe deux types de moment cinétique : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin, introduit en mécanique quantique et permettant d'expliquer de multiples phénomènes expérimentalement observés. Cette annexe a pour but de rappeler et de compléter les propriétés de commutation, quantification et composition du moment cinétique, déjà étudiées dans le cours de physique quantique en première année.

B.1 Observable moment cinétique

B.1.1 Définition

La mécanique quantique est construite autour d'un principe de correspondance, qui stipule qu'à chaque grandeur physique expérimentalement accessible, on peut associer une observable (opérateur linéaire hermitien) agissant dans l'espace des fonctions d'ondes. Sa valeur moyenne doit correspondre à une mesure de la grandeur physique en question. Dans le cas où la grandeur physique dépend explicitement d'autres grandeurs physiques (correspondants donc à des opérateurs également en mécanique quantique), l'opérateur associé à la grandeur doit posséder la même dépendance envers les opérateurs correspondants aux autres grandeurs physiques. On peut par exemple citer le cas du moment cinétique orbital,

$$\text{qui s'écrit : } \begin{cases} \vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} & \text{en mécanique classique ,} \\ \hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p} & \text{en mécanique quantique.} \end{cases}$$

B.1.2 Commutation et moment cinétique "général" J

$$\text{En coordonnées cartésiennes : } \begin{cases} \hat{J}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Si on s'intéresse à leur commutation entre eux, par exemple pour $[\hat{J}_x, \hat{J}_y]$:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \times \left[y \frac{\partial}{\partial x} \left(z \frac{\partial}{\partial x} \right) - (yx) \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} + (zx) \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right] \\ &\quad - \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \times \left[(zy) \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - (xy) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + x \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \\ &= \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \times \left[y \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial x} \right) - x \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) + z \left(x \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - y \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right) \right] \\ &= \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \times \left[\left((yz) \frac{\partial}{\partial x} - (xz) \frac{\partial}{\partial y} \right) + z \frac{\partial}{\partial z} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \\ &= i\hbar \left(\frac{-\hbar}{i} \right) \times \left[- \left(\frac{i}{\hbar} \right) \hat{J}_z + \left(\frac{i}{\hbar} \right) z \times \hat{J}_z - \left(\frac{i}{\hbar} \right) z \times \hat{J}_z \right] \\ &= i\hbar \times \hat{J}_z \end{aligned}$$

Au final $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \times \hat{J}_z$, $[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \times \hat{J}_x$ et $[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \times \hat{J}_y$.

Remarques :

- on peut montrer que pour un système de plusieurs particules les $\hat{J}_{\alpha,i}$ et $\hat{J}_{\beta,j}$ commutent pour i différent de j et sans condition sur α et β ,
- on peut en déduire : $[\vec{\hat{J}}, \vec{\hat{J}}] = i\hbar \vec{\hat{J}}$.

B.1.3 États propres, valeurs propres

Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC)

Chaque composante de $\hat{\vec{J}}$ commute avec \hat{J}^2 , en effet, en travaillant avec la projection \hat{J}_x par exemple :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}^2] &= [\hat{J}_x, \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2] = [\hat{J}_x, \hat{J}_y^2] + [\hat{J}_x, \hat{J}_z^2] \\ \text{Or } [\hat{J}_x, \hat{J}_y^2] &= \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_y \hat{J}_x = (\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x) \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_y \hat{J}_x \\ &= [\hat{J}_x, \hat{J}_y] \hat{J}_y + \hat{J}_y [\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar(\hat{J}_z \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_z) \\ \text{De même } [\hat{J}_x, \hat{J}_y^2] &= -i\hbar(\hat{J}_z \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_z) \\ \text{D'où au final, } [\hat{J}_x, \hat{J}^2] &= 0 \end{aligned}$$

On a également par le même principe $[\hat{J}_y, \hat{J}^2] = 0$ et $[\hat{J}_z, \hat{J}^2] = 0$.

La commutation de \hat{J}^2 avec \hat{J}_x, \hat{J}_y et \hat{J}_z fait que dans le cas d'un système où les opérateurs \hat{J}^2 et \hat{J}_z ne dépendraient pas de tous les degrés de liberté, l'ajout d'un ou d'autres opérateurs permettrait de former un ECOC.

Exemple : on va voir qu'en coordonnées sphériques, les opérateurs \hat{J}^2 et \hat{J}_z ne dépendent que de θ et φ , il reste donc à trouver un opérateur qui dépend de r , ce qui est le cas de l'hamiltonien que l'on doit de toute façon choisir pour accéder à ses valeurs propres que sont les niveaux d'énergies. Sa commutation justifie ce choix et on forme un ECOC si la base d'états propres communs est unique.

Dans la suite, on suppose qu'on forme un ECOC avec \hat{J}^2 et \hat{J}_z . j et m sont leurs valeurs propres respectives et l'on peut écrire :

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle & \text{où } |j, m\rangle \text{ est état un propre commun} \\ \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \end{cases}$$

La base $\{|j, m\rangle\}$ est la base propre commune.

Positivité de j : la valeur moyenne d'une fonction paire étant positive ou nulle, cela implique

1. On choisit \hat{J}_z par convention, on pourrait évidemment choisir \hat{J}_x ou \hat{J}_y .

$\langle \Psi | \hat{J}^2 | \Psi \rangle \geq 0$. Ici $|\Psi\rangle$ est un état d'une particule d'écrire par l'ECOC $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$, combinaison d'états propres $|j, m\rangle$. Autrement dit :

$$\langle \Psi | \hat{J}^2 | \Psi \rangle = j(j+1)\hbar^2 \geq 0$$

ce qui est vérifié pour $\boxed{j \geq 0}$.

Opérateur \hat{J}_\pm

Pour aller plus loin et obtenir plus d'information sur les valeurs possibles de j et m , on introduit les opérateurs \hat{J}_+ et \hat{J}_- définis par :

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

Suite à leur définition, on remarque :

$$\begin{cases} [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm \hbar \hat{J}_\pm \end{cases}$$

On regarde quelle est l'action des \hat{J}_\pm sur $|j, m\rangle$, l'astuce étant d'utiliser les relations de commutation précédemment trouvées.

$$\hat{J}^2 \hat{J}_\pm |j, m\rangle = \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |j, m\rangle = [j(j+1)\hbar^2] \hat{J}_\pm |j, m\rangle \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |j, m\rangle = (\hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hbar \hat{J}_\pm) |j, m\rangle = [(m \pm 1)\hbar] \hat{J}_\pm |j, m\rangle \quad (\text{B.2})$$

On remarque que $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ est à la fois état propre de \hat{J}^2 et aussi de \hat{J}_z . D'après l'équation B.2, s'aperçoit, comme la valeur propre de \hat{J}_z associée à $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ est $(m \pm 1)\hbar$ que l'application de \hat{J}_+ sur $|j, m\rangle$ (resp. \hat{J}_-) permet de passer² de m à $m+1$ (resp. $m-1$).

Variation de m : En développant $\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm$, on trouve :

$$\|\hat{J}_\pm |j, m\rangle\|^2 = \langle j, m | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm |j, m\rangle \quad \text{car } \hat{J}_\mp^\dagger \text{ et } \hat{J}_\pm \text{ sont conjugués hermitiques.}$$

et on peut montrer $\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar \hat{J}_z$

on obtient $\|\hat{J}_\pm |j, m\rangle\|^2 = (j(j+1) - m(m \pm 1))\hbar^2 \geq 0$
 $\Leftrightarrow j(j+1) \geq m(m \pm 1)$

2. Le fait de changer d'état n'est pas surprenant car $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] \neq 0$.

Soit $\boxed{-j \leq m \leq j}$.

On a donc obtenu jusqu'à présent : $\left\{ \begin{array}{l} \boxed{j \geq 0} \\ \boxed{-j \leq m \leq j} \end{array} \right.$

B.1.4 Quantification de j et m

Suite à la discussion précédente, concernant les valeurs propres de $\hat{J}_z(\hat{J}_\pm)$, on peut dire que $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ est proportionnel à $|j, m \pm 1\rangle$. On a trouvé que $-j \leq m \leq j$ donc à priori il existe $m = m_{max}$ (resp. $m = m_{min}$) tel que $\hat{J}_+ |j, m_{max}\rangle = 0$ (resp. $\hat{J}_- |j, m_{min}\rangle = 0$).

Cas $m = m_{max}$

$m_{max} + 1 > j$ pour que $\hat{J}_+ |j, m_{max}\rangle = 0$. De même on peut utiliser

$$\|\hat{J}_+ |j, m_{max}\rangle\|^2 = (j(j+1) - m_{max}(m_{max}+1))\hbar^2 = 0$$

Ce qui est possible si $m_{max} = j$. On en déduit qu'il existe un entier N tel que : $m_{max} = j = m + N$.
Ce qui revient à dire que $\boxed{m \text{ et } j \text{ sont séparés par un nombre entier}}$.

Cas $m = m_{min}$

Désormais, on part de $m_{ini} = m_{max}$ et on applique \hat{J}_- à $|j, m_{max} = j\rangle$ un nombre entier N' de fois jusqu'à $m = m_{min}$, pour trouver m_{min} on utilise :

$$\|\hat{J}_- |j, m_{min}\rangle\|^2 = (j(j+1) - m_{min}(m_{min}-1))\hbar^2 = 0$$

Ce qui est possible si $m_{min} = -j$. D'après ce que l'on vient de dire :

$$\begin{aligned} m_{min} + N' &= m_{max} \\ \text{soit } -j + N' &= j \\ \Leftrightarrow \boxed{j = \frac{N'}{2}} \end{aligned}$$

Donc si : $\left\{ \begin{array}{l} \boxed{N' \text{ est impaire} \Rightarrow j \text{ est demi-entier} \Rightarrow m \text{ est demi-entier car } j = m + N} \\ \boxed{N' \text{ est paire} \Rightarrow j \text{ est entier} \Rightarrow m \text{ est entier}} \end{array} \right.$

On vient de montrer que j et m sont quantifiés ; ils ne peuvent que prendre des valeurs discrètes. Les valeurs propres de \hat{J}_z et \hat{J}^2 sont ainsi quantifiées.

B.2 Opérateur moment cinétique orbital, représentation en coordonnées sphériques

Le principe de correspondance donne pour le moment cinétique orbital $\vec{L} = \vec{p} \wedge \vec{r}$ soit :

$$\text{En coordonnées cartésiennes : } \begin{cases} \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Lorsque l'on travaille avec un potentiel qui ne dépend que de r , il peut être intéressant de travailler avec \hat{L} exprimé en coordonnées sphériques. En effet \hat{L} ne dépend que de θ et φ ce qui permet souvent de pouvoir séparer les variables en recherche un état propre d'un Hamiltonien.

$$\text{En coordonnées sphériques : } O\vec{M} = \vec{r} \text{ où : } \begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$\text{et : } \begin{cases} r \geq 0 \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases}$$

Où le volume élémentaire peut s'écrire $dr^3 = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$.

On applique une technique de changement de variable pour obtenir l'expression de L_x , L_y et L_z en fonction de r , θ et de φ .

On utilise le fait que pour $f(x, y, z)$ on peut écrire :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (\text{B.3})$$

Technique : Lorsque y et z sont prises à valeurs constantes alors $dy = dz = 0$ et on peut écrire :

$$\frac{(df)_{y,z}}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (\text{B.4})$$

On peut utiliser cela pour la suite. Tout d'abord, on peut exprimer r , θ et de φ en fonction de x , y

et z :

$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arccos\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right) \\ \varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \end{cases}$$

Ensuite l'idée consiste à exprimer les dérivées partielles de r , θ et de φ par rapport à x , y et z .

$$\text{Pour cela on peut chercher les différentielles des fonctions : } \begin{cases} f(x, y, z) = r^2 \\ g(x, y, z) = \cos^2 \theta \\ h(x, y, z) = \tan \varphi \end{cases}$$

Pour r : On cherche d'abord $\partial/\partial x$

$$\text{Pour se faire : } d(r^2)_{y,z} = 2rd(r)_{y,z} = 2xdx \Leftrightarrow \frac{d(r^2)_{y,z}}{dx} = \frac{x}{r}$$

$$\text{On utilise l'équation B.4 : } \frac{d(r^2)_{y,z}}{dx} = \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi$$

$$\text{De la même manière, on obtient } \begin{cases} \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \varphi \\ \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta \end{cases}$$

Pour la suite, on utilise la même méthode pour θ et φ , on obtient finalement :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{cases}$$

En remplaçant ces expressions dans L_x , L_y , L_z , il vient :

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

Si on pose :
$$\begin{cases} L_+ = L_x + iL_y \\ L_- = L_x - iL_y \end{cases}$$

Alors $L^2 = L_+L_- + L_z^2 - \hbar L_z = L_-L_+ + L_z^2 - \hbar L_z$

et on trouve :

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right) \quad (\text{B.5})$$

Or le Laplacien scalaire s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan^2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \quad (\text{B.6})$$

On remarque : $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$

Ce que l'on pourra utiliser dans l'Hamiltonien de l'hydrogène par exemple.

Remarque : Comme stipulé avant L^2 ne dépend que de θ et φ . Ainsi si le potentiel du problème V ne dépend que de r , on pourra chercher des fonctions d'ondes solution de l'Hamiltonien à variables séparées.

B.3 Composition de moments cinétique

B.3.1 Moment cinétique de spin

Outre le moment cinétique orbital, il existe aussi un moment cinétique de spin (intrinsèque à la mécanique quantique) qui vérifie les règles établies dans l'annexe B pour les moments cinétique :

$$\text{à savoir } \begin{cases} \hat{\vec{S}} \wedge \hat{\vec{S}} = i\hbar \hat{\vec{S}} \\ \hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \\ \hat{S}_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \end{cases}$$

On peut également utiliser les \hat{S}_{\pm} tel que $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$.

où $\hat{S}_{\pm} |s, m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(1 \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle$? On peut exprimer \hat{S}_x et \hat{S}_y en fonction des \hat{S}_{\pm} , on obtient :

$$\hat{S}_x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2} \text{ et } \hat{S}_y = \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}$$

B.3.2 Cas d'un spin 1/2 et matrices de Pauli

Si l'on considère le spin d'un électron ou nucléon (1/2), la mesure de \hat{S}_z permet de mesurer soit $\hbar/2$ soit $-\hbar/2$.

$$\begin{cases} \hat{S}_z |s = 1/2, m_s = 1/2\rangle = \hbar/2 |s = 1/2, m_s = 1/2\rangle \\ \hat{S}_z |s = 1/2, m_s = -1/2\rangle = -\hbar/2 |s = 1/2, m_s = -1/2\rangle \end{cases}$$

On note pour simplifier $|s = 1/2, m_s = \pm 1/2\rangle = |\pm\rangle$ et en utilisant les \hat{S}_{\pm} on montre :

$$\begin{cases} \hat{S}_x |+\rangle = \hbar/2 |-\rangle \text{ et } \hat{S}_x |-\rangle = \hbar/2 |+\rangle \\ \hat{S}_y |+\rangle = i\hbar/2 |-\rangle \text{ et } \hat{S}_y |-\rangle = -i\hbar/2 |+\rangle \end{cases}$$

Matrices de Pauli

On peut représenter matriciellement \hat{S}_x , \hat{S}_y et \hat{S}_z avec les matrices de Pauli (dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$) :

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

définies telles que $\boxed{\hat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\vec{\sigma}}}$.

B.3.3 Addition de deux moments cinétique

NB : Ce que l'on voit ici se généralise à N moments cinétiques.

On pose $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$, où chaque opérateur moment cinétique agit dans un espace de Hilbert différent (ϵ_1 ou ϵ_2). On peut écrire l'espace de Hilbert total comme un produit tensoriel

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_1 \otimes \epsilon_2$$

pour être rigoureux on peut alors écrire $\hat{\vec{J}}$ comme :

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{\vec{J}}_2$$

ECOC

Il faut vérifier dans un cas donné, que les observables de l'ensemble $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ commutent et si oui l'ensemble forme un ECOC, on peut alors écrire (**NB** : j varie entre $|j_1 - j_2|$ et $j_1 + j_2$; m entre $\pm j$) :

$$\begin{cases} \hat{J}_1^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}_2^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}^2 |j_1, j_2; j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j_1, j_2; j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle \end{cases}$$

B.3.4 Base couplée, découplée et cas de deux spins 1/2

Si $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ forme un ECOC, $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ également et on peut écrire les états propres la base commune **couplée** :

$$\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\} = \{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\} \quad (\text{B.7})$$

Souvent il est judicieux d'utiliser la base **découplée** $\{|j_1, j_2; j, m\rangle\}$.

Remarques

— les deux bases sont de même dimension $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$,

- il faut d'abord écrire l'action de \hat{J}^2 et \hat{J}_z dans la base couplée, pour y recherchant en diagonalisant, les valeurs propres,
- ensuite il faut exprimer les états propres $|j_1, j_2; j, m\rangle$ en fonction des états $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$.

Cas des spins : $\epsilon_{tot} = \epsilon_{orbital}^1 \otimes \epsilon_{spin}^1 \otimes \epsilon_{orbital}^2 \otimes \epsilon_{spin}^2 = \epsilon_{Orb} \otimes \epsilon_S$

où $\dim(\epsilon_S) = \dim(\epsilon_{spin}^1) + \dim(\epsilon_{spin}^2) = 2 + 2 = 4$ ici.

Base couplée - réécriture

Dans le cas des moments cinétique de spins, j_i devient s_i et pour simplifier l'écriture des états de la base, on peut poser :

$$\left\{ \begin{array}{l} |++\rangle = |s_1 = 1/2, m_{s1} = +1/2, s_2 = 1/2, m_{s2} = +1/2\rangle \\ |+-\rangle = |s_1 = 1/2, m_{s1} = +1/2, s_2 = 1/2, m_{s2} = -1/2\rangle \\ |-+\rangle = |s_1 = 1/2, m_{s1} = -1/2, s_2 = 1/2, m_{s2} = +1/2\rangle \\ |--\rangle = |s_1 = 1/2, m_{s1} = -1/2, s_2 = 1/2, m_{s2} = -1/2\rangle \end{array} \right.$$

B.3.5 Représentation matricielle

On peut écrire chaque état de cette base comme un vecteur colonne et ainsi donner dans cette base la représentation matricielle (matrice 4x4) des composantes des opérateurs moments cinétiques sous forme de quatre matrices bloc 2x2 (\hat{I} et les $\{\hat{\sigma}_i\}$) :

$$\hat{S}_{1x} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \hat{I} \\ \hat{I} & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_{1y} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\hat{I} \\ i\hat{I} & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \hat{S}_{1z} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & -\hat{I} \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_{2x} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix}, \hat{S}_{2y} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_y & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_y \end{pmatrix} \text{ et } \hat{S}_{2z} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix}$$

Bibliographie

- [1] E. Elbaz, Quantique. Ellipses, 1995.
- [2] J.-L. Basdevant and J. Dalibard, Mécanique quantique. Les éditions de l'école polytechnique, Ellipses, 2002.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, Mécanique quantique - Tome II, vol. 2. hermann ed.
- [4] "[https://fr.wikipedia.org/.](https://fr.wikipedia.org/)"
- [5] D. Kobe and K.-H. Yang, "Energy of a classical charged particle in an external electromagnetic field," European Journal of Physics, vol. 8, no. 4, p. 236, 1987.
- [6] J. Hladik, M. Chrysos, P.-E. Hladik, and L. U. Ancarani, Mécanique quantique - 3ème édition - Atomes et noyaux. Applications technologiques : Cours et exercices corrigés. Dunod, 3e édition ed., 2009.
- [7] B. Cagnac, L. Tchang-Brillet, and J.-C. Pebay-Peyroula, Physique atomique - Tome 2 L'atome : un édifice quantique. Sciences Sup, Dunod.
- [8] M.-N. Sanz, F. Vandenbrock, B. Salamito, and D. Chardon, Physique Tout-en-un PC/PC*. J'intègre - Tout-en-un, Dunod, 2014.
- [9] "[http://www.laradioactivite.com/site/pages/lexperiencederutherford.htm.](http://www.laradioactivite.com/site/pages/lexperiencederutherford.htm)"
- [10] C. Aslangul, Mécanique quantique - Tome 1 Fondements et premières applications. De Boeck Supérieur.
- [11] C. Texier, Mécanique quantique - Cours et exercices corrigés. Dunod.
- [12] J. J. Thomson, "XL. Cathode rays," Philosophical Magazine Series, vol. 5, no. 44, p. 269, 1897.
- [13] B. Cagnac, L. Tchang-Brillet, and J.-C. Pebay-Peyroula, Physique atomique - Tome 1 Atomes et rayonnement : interactions électromagnétiques. Sciences Sup, Dunod.
- [14] C. Aslangul, Mécanique quantique - Tome 2 Développements et applications à basse énergie. De Boeck Supérieur.
- [15] A. Sinatra, "Physique statistique et évolution des systèmes quantiques - Master 1 PHYTEM," 2012.
- [16] "[https://cosmologie.wordpress.com/.](https://cosmologie.wordpress.com/)"
- [17] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, Mécanique quantique - Tome I, vol. 1. hermann ed.
- [18] B. Cagnac and J.-P. Faroux, Lasers.
- [19] G. Dupuis, C. de Novion, and F. Bretenaker, "Le laser : 50 ans de dialogue entre science et applications," Reflets de la physique, pp. 4-5, Oct. 2010.

- [20] P. Arnaud, F. Rouquérol, G. Chambaud, and R. Lissillour, Chimie Physique - Les Cours De Paul Arnaud. Express BTS, Dunod, 6 ed.
- [21] C. Antoine, Introduction à la physique quantique. Feb. 2018.
- [22] É. Gaudry, “Cours de physique atomique - Mines de Nancy,” 2017.
- [23] S. Andrieu, “Physique quantique : de la base aux nouvelles technologies - Mines de Nancy,” 2014.
- [24] M. Le Bellac, Physique quantique. edp sciences ed.
- [25] C. Schwob and L. Julien, “Le laser : principe de fonctionnement,” Reflets de la physique, pp. 12–16, Oct. 2010.