

Mécanique quantique et introduction à la physique atomique

Felix Brümmer

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Montpellier

Dernière mise à jour : 14 avril 2026

Table des matières

1	Les fondamentaux : Les postulats de la mécanique quantique	5
1.1	L'espace de Hilbert	5
1.2	Opérateurs	8
1.3	Mesures	9
1.4	Équation de Schrödinger	11
2	Les fondamentaux : Compléments et précisions	13
2.1	Écart type et principe d'incertitude	13
2.2	Un système physique exemplaire : le système à deux états	14
2.3	Représentations de position et d'impulsion	16
2.4	États propres généralisés	18
3	L'oscillateur harmonique	22
3.1	L'oscillateur harmonique quantique 1-dimensionnel	22
3.2	États cohérents	26
3.3	L'oscillateur harmonique quantique d -dimensionnel	29
4	Méthodes d'approximation	32
4.1	Approximation WKB	32
4.2	Théorie des perturbations indépendantes du temps sans dégénérescence	38
4.3	Théorie des perturbations indépendantes du temps avec dégénérescence	43
5	Le moment cinétique en mécanique quantique	45
5.1	Potentiel central et moment cinétique orbital	45
5.2	Algèbre du moment cinétique	48
5.3	Moment cinétique orbital dans la représentation de position	51
5.4	Composition de moments cinétiques	52
6	L'atome d'hydrogène	54
6.1	Équation de Schrödinger pour un potentiel central	54
6.2	Puits de potentiel sphérique infini	55
6.3	Potentiel de Coulomb	57
6.4	L'atome d'hydrogène, un système intégrable	61
6.5	Effet Stark	65
6.6	Structure fine	67
6.7	Effet Zeeman	69
7	Hamiltoniens dépendants du temps	71
7.1	Système à deux états avec un potentiel oscillatoire	71
7.2	Théorie des perturbations dépendantes du temps	73
7.3	Application : Absorption dans un champ de radiation classique	78
8	Systèmes à plusieurs électrons	81
8.1	Atome d'hélium	81
8.2	Atomes avec plus que deux électrons	85

8.3	Méthode de Hartree-Fock	89
8.4	Molécules	94
A	Sujets complémentaires	98

Introduction

Le présent document sert de support de cours pour deux unités d'enseignement de physique à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier : "Mécanique quantique" (HAP604P) en troisième année de licence, ainsi que, en partie, "Atomes, molécules et rayonnement" (HAP704P) en première année de master. Il n'y a pas de version définitive de ces notes, elles évolueront plutôt au fur et à mesure. Elles contiennent sans doute toujours de nombreuses erreurs ; merci de me le signaler (felix.bruegger@umontpellier.fr) si vous en trouvez.

Pour suivre ces cours avec profit, il faudra des bonnes connaissances en physique et en mathématiques des deux premières années de la licence, notamment en mécanique classique et en algèbre linéaire (réelle et complexe). De plus, il est conseillé d'avoir suivi le cours et les TD de "Mécanique analytique et quantique" au premier semestre de L3 ou un module équivalent, pour une introduction plus élémentaire et plus illustrative aux notions de base de la physique quantique. Ici, les fondamentaux sont présentés de façon indépendante et complète mais dans un langage assez abstrait dès le début, et sans discussion des systèmes exemplaires les plus simples (particule libre, puits et barrière de potentiel etc.). Le présent cours ne convient alors pas forcément comme première introduction au sujet.

Finalement, une mise en garde : même si ces notes font parfois semblant d'exactitude mathématique en employant des "définitions", "théorèmes" ou "preuves", elles sont en fait très loin d'être rigoureuses du point de vue mathématique. À la manière des physiciens, on va largement ignorer les subtilités concernant, par exemple, les domaines de définition des opérateurs, la signification précise de leurs spectres, les distributions et les transformations de Fourier...

Littérature pour révisions et approfondissements

- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique : Tome 1, Tome 2*, Coédition CNRS 2018
- J.-J. Sakurai, J. Napolitano, *Modern quantum mechanics (3rd ed.)*, Cambridge University Press 2020
- J. Basdevant, J.-L. Dalibard, *Mécanique quantique*, Édition de l'école polytechnique 2006
- B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules (2nd ed.)*, Pearson 2003
- Il y a beaucoup d'autres livres pédagogiques, plus ou moins introductoires
- Parmi les cours qui se trouvent en ligne, un qui est très complet est celui de R. Littlejohn : "*Quantum mechanics*", <https://bohr.physics.berkeley.edu/classes/221/2021/221.html>, UC Berkeley, 2020/21

Deux textes mathématiquement rigoureux (pour les intéressés) :

- W. Thirring, *Quantum Mathematical Physics : Atoms, Molecules and Large Systems*, Springer 2002
- B. Hall, *Quantum Theory for Mathematicians*, Springer 2013

Chapitre 1

Les fondamentaux : Les postulats de la mécanique quantique

La théorie quantique est un bel exemple qu'on peut avoir compris un sujet en toute clarté, tout en sachant qu'on ne peut en parler qu'en images et paraboles.

— Werner Heisenberg (1901 – 1976)

Essayons de réfuter Heisenberg en parlant de la mécanique quantique dans un langage bien précis, quoiqu'assez abstrait. Voici l'énoncé des *postulats de la mécanique quantique* selon Dirac et von Neumann :

1. L'état d'un système physique est représenté par un *vecteur* dans un *espace de Hilbert* \mathcal{H} .
2. Une *observable* physique est représentée par un *opérateur hermitien* sur \mathcal{H} . Les *commutateurs* de ces opérateurs correspondent aux *crochets de Poisson* des observables homologues dans la mécanique classique hamiltonienne.
3. Lors d'une *mesure* d'une observable représentée par l'opérateur A dans un système qui est dans l'état $|\psi\rangle$
 - les possibles valeurs de mesure sont les *valeurs propres* de A ,
 - la *probabilité* d'obtenir la valeur de mesure λ est $\frac{\langle\psi|\Pi_\lambda|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$, où Π_λ est l'*opérateur projecteur* sur le sous-espace de \mathcal{H} engendré par les vecteurs propres de A avec valeur propre λ ,
 - ayant obtenu la valeur de mesure λ , l'état du système après la mesure devient $\Pi_\lambda|\psi\rangle$.
4. L'évolution temporelle d'un système dans l'état $|\psi\rangle$ est décrite par l'*équation de Schrödinger*

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H|\psi\rangle \quad (1.1)$$

où H est l'opérateur *hamiltonien* qui correspond à l'observable d'*énergie*.

L'objectif du présent chapitre est d'expliquer, détailler et compléter ces notions.

1.1 L'espace de Hilbert

Définition

Un *espace de Hilbert* \mathcal{H} est un espace vectoriel complexe

- qui est équipé d'un *produit scalaire hermitien*, c.-à-d. une application qui associe à deux vecteurs χ et ψ un nombre complexe $\langle\chi|\psi\rangle$ de façon que
 - $\langle\chi|z\psi + \zeta\rangle = z\langle\chi|\psi\rangle + \langle\chi|\zeta\rangle \quad \forall z \in \mathbb{C}, \chi, \psi, \zeta \in \mathcal{H}$ (*linéaire* en deuxième argument),
 - $\langle\chi|\psi\rangle = \langle\psi|\chi\rangle^*$ (*hermitien*),

- $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$; et $\langle \psi | \psi \rangle = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$ (*défini positif*),
- et qui est *complet* par rapport à la *norme*

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle \quad (1.2)$$

induite par ce produit scalaire : toute suite de Cauchy converge.

Notation de Dirac

En mécanique quantique, on écrit $|\psi\rangle$ au lieu de ψ pour les vecteurs dans \mathcal{H} .

Soulignons que cette manière d'écrire les vecteurs est purement une convention de notation. Passer de ψ à $|\psi\rangle$ n'implique pas une opération mathématique $|\cdot\rangle$ sur un objet ψ préalablement défini : $|\psi\rangle$ est simplement "le vecteur désigné par ψ ", tout comme la flèche dans \vec{v} n'implique pas d'opération $\vec{\cdot}$ sur l'objet v mais est une notation pour indiquer qu'il s'agit d'un vecteur géométrique. Après avoir défini une façon de numéroté un ensemble de vecteurs, $|0\rangle$ est "le vecteur numéro 0", qui n'est pas forcément le vecteur nul de \mathcal{H} ; et la somme des vecteurs $|1\rangle + |2\rangle$ n'est pas forcément égale à $|3\rangle$.

Cependant, quand il n'y a pas d'ambiguïté, on désignera par $\|\psi\|$ (et non pas par $\| |\psi\rangle \|$) la norme du vecteur $|\psi\rangle$, $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$.

Par le produit scalaire, tout vecteur $|\psi\rangle$ induit une application linéaire $\langle \psi | : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ (une *forme linéaire*) qui associe au vecteur $|\chi\rangle$ un nombre complexe $\langle \psi | \chi \rangle$, à savoir le produit scalaire entre $|\psi\rangle$ et $|\chi\rangle$.

On écrit $|\psi\rangle\langle \chi |$ pour l'application linéaire $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ qui associe au vecteur $|\zeta\rangle$ le vecteur $|\psi\rangle\langle \chi | \zeta \rangle$ (ou bien $\langle \chi | \zeta \rangle |\psi\rangle$; ici $\langle \chi | \zeta \rangle$ est un nombre complexe par lequel le vecteur $|\psi\rangle$ est multiplié).

Les symboles $\langle |$ et $| \rangle$ se prononcent "bra" et "ket" respectivement, étant les deux moitiés d'un "bracket" $\langle | \rangle$ (= "crochet" en anglais).

Normalisation

La multiplication d'un vecteur $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ par un scalaire non nul $z \in \mathbb{C}^*$ *ne change pas la physique*. Les vecteurs $|\psi\rangle$ et $z|\psi\rangle$ décrivent donc le même état quantique. En particulier, si $|\psi\rangle \neq 0$, le vecteur normalisé $|\psi\rangle / \|\psi\|$ représente le même état que $|\psi\rangle$. L'argument complexe global d'un tel *vecteur unitaire* reste arbitraire et on peut le choisir à sa convenance.

Base

On sous-entend généralement que \mathcal{H} est *séparable* : il existe une *base au plus dénombrable*, c.-à-d. un ensemble fini ou une suite de vecteurs $\{|e_n\rangle\}$ tel que tout vecteur $|\psi\rangle$ possède une décomposition unique

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |e_n\rangle \quad (1.3)$$

avec des coefficients complexes $\{c_n\}$. On choisira les vecteurs de base orthonormaux :

$$\langle e_n | e_m \rangle = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & (n = m) \\ 0 & (n \neq m) \end{cases} . \quad (1.4)$$

Avec ce choix, les coefficients sont donnés par (\rightarrow exercice)

$$c_n = \langle e_n | \psi \rangle . \quad (1.5)$$

En mécanique quantique, on considère parfois des espaces de Hilbert de dimension finie (avec un nombre fini de vecteurs de base), mais souvent aussi des espaces de Hilbert de dimension infinie (les vecteurs de base formant une suite infinie, auquel cas le membre de droite d'éq. (1.3) doit se comprendre comme série convergente).

Exemples

1. $\mathcal{H} = \mathbb{C}^n$ avec les vecteurs donnés par des n -uplets de nombres complexes,

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

le produit scalaire hermitien habituel sur \mathbb{C}^n

$$\langle \chi | \psi \rangle = \sum_{i=1}^n \chi_i^* \psi_i \quad (1.7)$$

et la base standard

$$|e_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |e_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad |e_n\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

2. $\mathcal{H} = L^2(I)$, où I est l'intervalle ouvert $I =]-\pi, \pi[$ et $L^2(I)$ est l'espace des fonctions de carré intégrable sur I ,¹

$$L^2(I) = \left\{ \text{fonctions complexes } \psi : I \rightarrow \mathbb{C} \mid \int_{-\pi}^{\pi} \psi^*(x)\psi(x) dx \text{ existe} \right\}. \quad (1.8)$$

On prend

$$\langle \chi | \psi \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \chi^*(x)\psi(x) dx \quad (1.9)$$

et on a la base

$$|e_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inx} \quad (n \text{ entier}) \quad (1.10)$$

qui est une base orthonormée car

$$\begin{aligned} \langle e_m | e_n \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-imx} e^{inx} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i(n-m)x} dx \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx & = 1 \quad (n = m) \\ \frac{1}{2\pi i(n-m)} [e^{i(n-m)x}]_{-\pi}^{\pi} & = 0 \quad (n \neq m) \end{cases}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Cet espace est alors de dimension infinie. Les coefficients c_n dans la décomposition $|\psi\rangle = \sum_n c_n |e_n\rangle$ sont les coefficients de Fourier de la fonction $\psi(x)$.

Plus généralement, on peut définir de la même manière $L^2(C)$ pour $C \subset \mathbb{R}^d$ ouvert et borné, avec le même produit scalaire. En général il sera difficile voire impossible d'explicitement donner une base orthonormée pour cet espace, sauf si la géométrie de C est très simple.

3. $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$, l'espace des fonctions de carré intégrable sur \mathbb{R}^d , est un espace de Hilbert avec le produit scalaire

$$\langle \chi | \psi \rangle = \int d^d x \chi^*(\vec{x})\psi(\vec{x}). \quad (1.12)$$

Attention, les "vecteurs de base" généralisant éq. (1.10)

$$|e_{\vec{k}}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \quad (\vec{k} \in \mathbb{R}^d) \quad (1.13)$$

1. La définition précise de L^2 est légèrement plus compliquée mais cela nous ne concernera pas.

ne sont pas normalisables car $|e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}|^2 = 1$ n'est pas une fonction intégrable (et de plus ils ne constituent pas un ensemble dénombrable, sauf si on se limite p.ex. aux \vec{k} aux composantes rationnelles). Dans le chapitre 2.4 on discutera en plus de détail dans quel sens on peut regarder les exponentielles complexes comme vecteurs de base généralisés.

Un exemple d'une base pour $d = 1$, c.-à-d. $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$, sont les fonctions $\{e^{-x^2/2}x^n\}_{n \in \mathbb{N}}$. Elles ne sont pas orthonormales en soi, mais on peut en former une base de combinaisons linéaires orthonormales, ce qui mène aux *fonctions d'Hermite* (voir plus tard dans le chapitre 3).

1.2 Opérateurs

Définitions

Un *opérateur* sur \mathcal{H} est une application linéaire et continue $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$.² Un opérateur A associe alors à un vecteur un autre :

$$|\psi\rangle \mapsto A|\psi\rangle. \quad (1.14)$$

Parfois il convient d'écrire $A|\psi\rangle$ au lieu de $A|\psi\rangle$ (comme dans les définitions suivantes).

Soit A un opérateur sur \mathcal{H} , alors l'*opérateur adjoint* A^\dagger est défini par

$$\langle A^\dagger \chi | \psi \rangle = \langle \chi | A \psi \rangle \quad \forall |\chi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (1.15)$$

Un opérateur A est *hermitien* si $A^\dagger = A$ et donc

$$\langle A \chi | \psi \rangle = \langle \chi | A \psi \rangle \quad \forall |\chi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (1.16)$$

Un opérateur U est *unitaire* si $U^\dagger U = \mathbb{1}$, où $\mathbb{1}$ est l'opérateur identité (qui associe à tout vecteur lui-même). Les transformations unitaires préservent le produit scalaire sur \mathcal{H} , dans le sens que, sous la transformation

$$|\psi\rangle \rightarrow U|\psi\rangle, \quad |\chi\rangle \rightarrow U|\chi\rangle$$

on a

$$\langle \chi | \psi \rangle \rightarrow \langle U\chi | U\psi \rangle = \langle \chi | U^\dagger U | \psi \rangle = \langle \chi | \psi \rangle. \quad (1.17)$$

Un opérateur A est *borné* si sa norme $\|A\|$ existe (c.-à-d. est un nombre $< \infty$) ; ici la *norme d'opérateur* est définie par

$$\|A\| = \sup_{|\psi\rangle} \frac{\|A\psi\|}{\|\psi\|}. \quad (1.18)$$

L'ensemble des opérateurs sur \mathcal{H} forme une *algèbre* (un espace vectoriel avec une multiplication, donnée par la composition des applications linéaires). Le *commutateur* entre deux opérateurs A et B est l'opérateur $[A, B]$ défini par

$$[A, B] = AB - BA. \quad (1.19)$$

Exemples

1. Les opérateurs sur $\mathcal{H} = \mathbb{C}^n$ sont les matrices $n \times n$ complexes. La matrice adjointe à A est $A^\dagger = (A^*)^T$ (la matrice transposée conjuguée). Tout opérateur sur \mathbb{C}^n est borné.
2. L'opérateur $\frac{\partial}{\partial x}$ agit sur le sous-ensemble dense de $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ donné par les fonctions infiniment dérivables à support compact³ :

$$\psi(x) \mapsto \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

2. Strictement dit, ni le domaine de définition ni l'ensemble image ne doivent forcément être l'espace \mathcal{H} entier. On va ignorer ces subtilités dans la suite (et ne pas différencier entre opérateurs hermitiens et auto-adjoints non plus).

3. Un sous-ensemble est dense dans \mathcal{H} si ses éléments peuvent approcher tout point dans \mathcal{H} (par exemple, \mathbb{Q} est dense dans \mathbb{R} car tout nombre réel peut être approché par un nombre rationnel). Une fonction $\psi(x)$ est à support compact si $\psi(x) = 0$ pour $|x|$ suffisamment grand.

Vu que $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0$, on a

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \underbrace{[\chi^*(x)\psi(x)]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \chi^*}{\partial x} \psi(x) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \chi^*}{\partial x} \psi(x) dx$$

après intégration par parties. Alors l'adjoint de $\frac{\partial}{\partial x}$ est $-\frac{\partial}{\partial x}$. Par contre, l'adjoint de l'opérateur $i\frac{\partial}{\partial x}$ est $(i\frac{\partial}{\partial x})^\dagger = (\frac{\partial}{\partial x})^\dagger (i)^\dagger = (-\frac{\partial}{\partial x})(-i) = i\frac{\partial}{\partial x}$ et l'opérateur $i\frac{\partial}{\partial x}$ est donc hermitien. Ces deux opérateurs ne sont pas bornés.

3. Étant donné une base orthonormale $\{|e_n\rangle\}$, l'opérateur identité peut s'écrire

$$\mathbb{1} = \sum_n |e_n\rangle\langle e_n| \quad (1.20)$$

car pour tout $|\psi\rangle = \sum_n c_n |e_n\rangle$

$$\sum_n |e_n\rangle\langle e_n|\psi\rangle = \sum_n c_n |e_n\rangle = |\psi\rangle \quad (1.21)$$

où on a utilisé éq. (1.5).

Correspondance aux quantités classiques

En mécanique hamiltonienne classique, les observables physiques sont des fonctions sur l'espace des phases (qui est paramétré par les variables dynamiques du système, les *coordonnées généralisées* q_i et leurs *moments conjugués* p_i). Par exemple, pour n particules en d dimensions on peut prendre $\{q_i\} = \{x_i\}$ ($i = 1, \dots, dn$) les coordonnées cartésiennes des particules et $\{p_i\}$ les composantes de leurs quantités de mouvement.

Étant donné deux observables classiques $F(\vec{p}, \vec{q})$ et $G(\vec{p}, \vec{q})$, on définit leur *crochet de Poisson*

$$\{F, G\} = \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i}. \quad (1.22)$$

En particulier, on a les crochets de Poisson dits *canoniques*

$$\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}, \quad \{q_i, q_j\} = 0, \quad \{p_i, p_j\} = 0. \quad (1.23)$$

Selon le *principe de correspondance*, les observables quantiques F et G qui correspondent aux observables classiques F et G vérifient la relation

$$[F, G] = i\hbar \{F, G\} \quad (1.24)$$

où $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ J s est la constante de Planck réduite.⁴ En particulier, pour les observables "position" \vec{X} et "quantité de mouvement" \vec{P} on postule les *commutateurs canoniques*

$$[X_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [X_i, X_j] = 0, \quad [P_i, P_j] = 0. \quad (1.25)$$

Le passage d'une théorie classique à une théorie quantique en imposant les commutateurs canoniques s'appelle la *quantification canonique*.

1.3 Mesures

Valeurs propres et vecteurs propres

Soit \mathcal{H} un espace de Hilbert et A l'opérateur hermitien associé à une observable physique. L'ensemble des possibles valeurs mesurées pour cette observable est le *spectre* de A = l'ensemble de ses *valeurs propres*.

⁴ Le sens précis de l'éq. (1.24) est plutôt subtile, car on peut montrer qu'une telle correspondance stricte entre les observables classiques et quantiques n'existe pas (*théorème de Groenewold*); au mieux éq. (1.24) pourra être valide asymptotiquement lorsque $\hbar \rightarrow 0$.

Pour rappel, le nombre $\lambda \in \mathbb{C}$ est valeur propre de l'opérateur A \Leftrightarrow il existe un vecteur $|\psi\rangle$ non nul tel que

$$A|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \quad (1.26)$$

Ce vecteur s'appelle *vecteur propre*. En mécanique quantique, on parle également des *états propres* pour les vecteurs propres qui représentent les états d'un système quantique.

L'ensemble des vecteurs propres de A à une valeur propre λ donnée forme un sous-espace vectoriel de \mathcal{H} . Si ce sous-espace est une droite complexe (de dimension 1, alors aux multiples scalaires près il n'existe qu'un seul vecteur propre de valeur propre λ) on dit que λ est une valeur propre *non dégénérée*. Si la dimension de l'espace propre est ≥ 2 , alors λ est une valeur propre dite *dégénérée*.

Les propositions suivantes s'appliquent (\rightarrow exercices) :

- Si A est hermitien, alors les valeurs propres de A sont réelles.
- Si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de l'opérateur hermitien A avec valeur propre λ et $|\chi\rangle$ est vecteur propre de A avec valeur propre $\lambda' \neq \lambda$, alors $\langle\psi|\chi\rangle = 0$.
- *Théorème spectral* : Pour le cas que $\mathcal{H} \cong \mathbb{C}^n$ est de dimension finie, tout opérateur hermitien est *diagonalisable*, c.-à-d. il existe une base orthonormale de vecteurs propres. En dimension infinie ce n'est pas toujours le cas. Les opérateurs hermitiens bornés sont pourtant au moins diagonalisables dans un sens généralisé, et on peut montrer que les opérateurs hermitiens *compacts* sont diagonalisables dans le sens plus strict (il existe une base dénombrable "de Schauder" de vecteurs propres). Une discussion rigoureuse de ce théorème dépasserait le cadre de ce cours et nécessiterait les outils et le langage de l'analyse fonctionnelle. Notre approche sera donc plutôt pragmatique : on supposera que l'on puisse toujours diagonaliser un opérateur quand il faut, au moins dans le sens généralisé détaillé plus tard dans section 2.4.
- *Diagonalisation simultanée* : Si A et B sont diagonalisables et vérifient $[A, B] = 0$, alors il existe une base de vecteurs qui sont à la fois des vecteurs propres de A et de B .

Projecteurs

Un opérateur hermitien Π qui vérifie $\Pi^2 = \Pi$ s'appelle *opérateur projecteur* (orthogonal). Soit $\{|e_n\rangle\}$ une base orthonormée de \mathcal{H} et $\{|\hat{e}_m\rangle\} \subset \{|e_n\rangle\}$ un sous-ensemble de cette base, alors l'opérateur

$$\Pi = \sum_m |\hat{e}_m\rangle\langle\hat{e}_m| \quad (1.27)$$

est un opérateur projecteur, à savoir le projecteur sur le sous-espace de \mathcal{H} engendré par les $\{|\hat{e}_m\rangle\}$.

Une mesure en mécanique quantique produira un résultat *imprévisible*, sauf si le système se trouve dans un état propre de l'observable mesurée. Une mesure est alors un processus de nature fondamentalement *aléatoire* (ce qui a donné lieu aux livres et bibliothèques entières sur l'interprétation et les implications philosophiques de la mécanique quantique...)

Si on connaît l'état $|\psi\rangle$ du système, on peut pourtant donner la *probabilité* de trouver, parmi les possibles résultats, la valeur mesurée λ :

$$P(\lambda) \equiv P(\text{trouver la valeur propre } \lambda \text{ lors d'une mesure de l'observable } A) = \frac{\langle\psi|\Pi_\lambda|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1.28)$$

où Π_λ est l'opérateur projecteur sur l'espace des états propres de A à valeur propre λ . En particulier, supposons que cet espace soit engendré par $\{|\hat{e}_m\rangle\} \subset \{|e_n\rangle\}$:

- Si $|\psi\rangle$ est lui-même un état propre de A à valeur propre λ , alors $|\psi\rangle$ peut être décomposé par rapport aux vecteurs de base $\{|\hat{e}_m\rangle\}$,

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |\hat{e}_m\rangle, \quad (1.29)$$

et donc

$$\Pi_\lambda |\psi\rangle = \sum_{lm} |\hat{e}_l\rangle\langle\hat{e}_l| c_m |\hat{e}_m\rangle = \sum_{lm} c_m \delta_{lm} |\hat{e}_l\rangle = \sum_m c_m |\hat{e}_m\rangle = |\psi\rangle \quad (1.30)$$

d'où

$$P(\lambda) = 1. \quad (1.31)$$

Alors, pour un système dans un état propre de l'observable mesurée, une mesure produira comme résultat la valeur propre correspondante *avec certitude*. De plus, elle ne changera pas l'état du système.

- Inversement, si $|\psi\rangle$ est un état propre de A à valeur propre $\lambda' \neq \lambda$, alors la probabilité d'obtenir la valeur de mesure λ dans l'état $|\psi\rangle$ est 0 (on va toujours obtenir λ').
- La somme de toutes les probabilités (d'obtenir une valeur propre quelconque) est 1 comme il faut : on choisit une base $\{|e_n\rangle\}$ telle que A est diagonal, alors

$$\sum_{\lambda} \Pi_{\lambda} = \mathbb{1} \quad \Rightarrow \quad \sum_{\lambda} P(\lambda) = \sum_{\lambda} \frac{\langle \psi | \Pi_{\lambda} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 1. \quad (1.32)$$

- En *moyenne* on obtiendra, pour un système dans l'état $|\psi\rangle$,

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \sum_{\lambda} \lambda P(\lambda) = \sum_{\lambda} \frac{\langle \psi | \lambda \Pi_{\lambda} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.33)$$

et donc, en choisissant une base telle que A est diagonal et donné par $\mathbf{A} = \sum_{\lambda} \lambda \Pi_{\lambda}$,

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (1.34)$$

Après une mesure, le système se trouve dans un état propre $\Pi_{\lambda}|\psi\rangle$ de l'observable mesurée. Une mesure entraîne ainsi un *changement aléatoire de l'état du système* (sauf si le système était déjà dans un état propre) : "*réduction/collapse de la fonction d'onde*". La distinction fondamentale entre le système observé (microscopique, quantique, aléatoire) et l'observateur (macroscopique, classique, déterministe) donne lieu aux problèmes d'interprétation, et sert ainsi à remplir même plus de livres et de bibliothèques \rightarrow *problème de la mesure quantique* (ou du "*chat de Schrödinger*").

1.4 Équation de Schrödinger

L'opérateur *hamiltonien* H est obtenu de la fonction hamiltonienne classique par le principe de correspondance. Il représente l'observable d'*énergie totale* du système (si H est indépendant du temps, ce qui est souvent le cas). Un cas particulièrement important est le hamiltonien d'une particule sans degrés de liberté internes qui est sous l'influence d'une force dérivant d'un *potentiel* V. La fonction de Hamilton classique est

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (1.35)$$

ce qui se traduit en mécanique quantique comme

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{X}}). \quad (1.36)$$

Ici on définit la fonction $V(\vec{\mathbf{X}})$ de l'opérateur $\vec{\mathbf{X}}$ par la série de Taylor ou de Laurent de $V(\vec{x})$.

L'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \mathbf{H} |\psi\rangle \quad (1.37)$$

a comme solution, pour un hamiltonien qui ne dépend pas du temps,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t} |\psi(0)\rangle. \quad (1.38)$$

où l'exponentielle d'un opérateur est encore définie par sa série de Taylor. L'évolution temporelle de l'état quantique est alors complètement *déterministe* (au moins que le système ne soit pas perturbé par une mesure) : une fois l'état spécifié à $t = 0$, il est déterminé sans ambiguïté pour tout autre t .

Les états propres du hamiltonien vérifient l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.39)$$

avec valeur propre E . Un problème typique en mécanique quantique est de résoudre cette équation, c.-à-d. de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres d'un hamiltonien donné. Les états propres de H s'appellent les *états stationnaires*.

Une conséquence importante de l'équation de Schrödinger est le *théorème d'Ehrenfest* que l'on formulera pour le cas d'un opérateur indépendant du temps : Soit A un opérateur hermitien qui ne dépend pas du temps, alors sa moyenne quantique $\langle A \rangle$ vérifie l'équation

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, H] \rangle. \quad (1.40)$$

En particulier, si $[A, H] = 0$ alors $\langle A \rangle$ est constant.

Chapitre 2

Les fondamentaux : Compléments et précisions

Ceux qui ne sont pas initialement choqués par la théorie quantique ne peuvent pas l'avoir comprise.

— Niels Bohr (1885 – 1962)

2.1 Écart type et principe d'incertitude

Ici on discutera un principe fondamental de la mécanique quantique qui est une conséquence immédiate des postulats, d'importance cruciale pour sa compréhension : le *principe d'incertitude* de Heisenberg.

Regardons un système physique dans l'état $|\psi\rangle$ qui est un état propre de l'observable A . Une mesure de A produira alors comme résultat la valeur propre correspondante avec certitude. Par exemple, le système pourrait être un électron dans le potentiel électrostatique d'un proton (l'atome d'hydrogène du chapitre 6) et l'observable pourrait être l'énergie, représentée par l'opérateur hamiltonien. Un expérimentateur qui mesure l'énergie de ce système trouvera, disons, $E_0 = -13.6$ eV (qui est une des valeurs propres du hamiltonien). On dira donc que cet électron est d'énergie E_0 .

Supposons que l'expérimentateur mesure ensuite une deuxième observable B . Une mesure de B changera l'état du système et produira un résultat indéterminé (sauf si le système était déjà dans un état propre de B , mais en général les états propres de A et de B sont différents). Après cette mesure, le système se trouve dans un état propre de B caractérisé par une des valeurs propres de B ; par contre le résultat de toute mesure suivante de A est devenu incertain. Pour l'exemple ci-dessus, si on mesure l'observable "position dans l'espace" d'un électron d'énergie E_0 , on obtiendra un résultat aléatoire (suivant une loi de probabilité qui est donnée par le carré de la fonction d'onde de l'état d'énergie E_0). De plus, cette mesure perturbera le système de façon que l'énergie deviendra incertaine : si ensuite on mesure de nouveau l'énergie, le résultat ne sera plus forcément E_0 .

En résumé, pour deux observables dont les états propres ne se correspondent pas, il est *impossible de connaître avec certitude les deux valeurs de mesure à la fois*.

Pour mieux caractériser l'incertitude sur une mesure dans un état donné, on se sert de l'écart type de la loi de probabilité de la mesure. Soit $|\psi\rangle$ un état et A un opérateur hermitien, alors on écrit

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.1)$$

pour la moyenne de A dans cet état (voir éq. (1.34)); de plus on définit l'*écart type*

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}. \quad (2.2)$$

Montrons que $\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ est réel et ≥ 0 (et alors ΔA l'est aussi) : Pour un vecteur $|\psi\rangle$ quelconque, on note que l'opérateur $A - \langle A \rangle \mathbb{1}$ est hermitien car

$$(A - \langle A \rangle \mathbb{1})^\dagger = A^\dagger - \langle A \rangle^* \mathbb{1} = A - \langle A \rangle \mathbb{1}. \quad (2.3)$$

Alors, en supposant sans perte de généralité que $|\psi\rangle$ soit normalisé,

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \langle \psi | (A^2 - 2\langle A \rangle A + \langle A \rangle^2 \mathbb{1}) | \psi \rangle = \langle \psi | (A - \langle A \rangle \mathbb{1})^2 | \psi \rangle = \| (A - \langle A \rangle \mathbb{1}) \psi \|^2 \geq 0. \quad (2.4)$$

Comme d'habitude en statistique, l'écart type caractérise la déviation de la moyenne que l'on s'attend en moyenne pour une variable aléatoire.

Le principe d'incertitude de Heisenberg affirme que, pour deux observables A et B et pour un état quelconque,

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|. \quad (2.5)$$

La preuve de cette inéquation est laissée en exercice. On ne mentionne ici que quelques-unes de ses conséquences :

- Si $[A, B] = 0$, alors il est possible de simultanément diagonaliser A et B , et donc les états propres de A et de B sont les mêmes. Dans ce cas il est possible de connaître les valeurs de mesure de A et de B à la fois avec certitude ($\Delta A = \Delta B = 0$).
- Si $[A, B] \neq 0$, on parle d'*observables complémentaires*. Plus précisément est connue la valeur de mesure pour l'une des deux, plus l'autre est incertaine.
- Le cas le plus célèbre est celui de la complémentarité entre les observables *position* X et *quantité de mouvement* P . Pour une particule dans une dimension, selon éq. (1.25)

$$[X, P] = i\hbar \quad (2.6)$$

et donc

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.7)$$

Conclusion : Il est *impossible, par principe, de connaître à la fois la position et la quantité de mouvement* d'une particule quantique précisément. Le produit des incertitudes associées est toujours au moins $\hbar/2$.

2.2 Un système physique exemplaire : le système à deux états

Dans l'*expérience de Stern-Gerlach*, on étudie le moment cinétique intrinsèque (le *spin*) des atomes d'argent dans un champ magnétique non uniforme. Une particule de moment magnétique dipolaire $\vec{\mu}$ dans un champ magnétique $\vec{B} = B(z)\vec{e}_z$ est soumise à une force $\vec{F} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \vec{e}_z$. L'effet de cette force permet de mesurer μ_z et donc la composante z du moment cinétique de la particule (qui est proportionnel à $\vec{\mu}$).

On crée un faisceau non polarisé d'atomes, on mesure leur déviation lors du passage d'un champ magnétique inhomogène. Contrairement aux attentes de la physique classique, pré-quantique, au lieu de trouver un continuum de valeurs pour le moment cinétique en direction des z , on trouve en fait que seulement deux valeurs discrètes sont possibles, à savoir $\pm \frac{\hbar}{2}$. La moitié des atomes aura un spin en direction des z de $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ et l'autre moitié de $S_z = -\frac{\hbar}{2}$, voir figure 2.1. Cet effet s'explique en mécanique quantique car l'opérateur correspondant S_z n'a que ces deux valeurs propres discrètes.

Même plus étonnant (du point de vue de la physique classique) est le comportement du système si on effectue plusieurs mesures consécutives du spin du même atome en plusieurs directions. Disons qu'on mesure d'abord le moment magnétique μ_z en direction des z . Puis, on ne garde que la moitié des atomes de $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ et on mesure μ_y avec un appareil identique tourné par 90° ; enfin on mesure de nouveau μ_z . Avec cette dernière mesure on trouvera de nouveau $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ pour la moitié des atomes et $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ pour l'autre moitié, même si on n'avait gardé que les atomes avec $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ après la première mesure de μ_z .

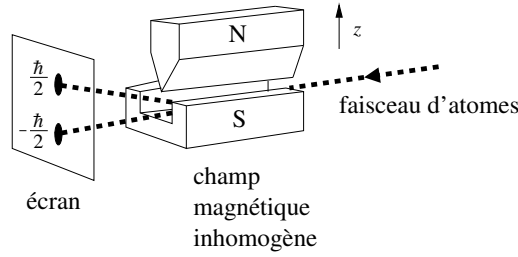


FIGURE 2.1 – Schéma d'un appareil de Stern-Gerlach. Le champ magnétique inhomogène fait dévier les trajectoires des atomes d'un faisceau initialement non polarisé, selon leur spin en direction des z de $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$.

L'explication en mécanique quantique est que les opérateurs S_y et S_z ne commutent pas ; les observables sont complémentaires. Après une mesure de S_y , un atome qui était dans un état propre de S_z avec valeur propre $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ ne l'est plus. Il est désormais dans un état propre de S_y avec valeur propre soit $+\frac{\hbar}{2}$ soit $-\frac{\hbar}{2}$. Dans ces deux états, la valeur de S_z n'est pas déterminée. Voir fig. 2.2 pour illustration.

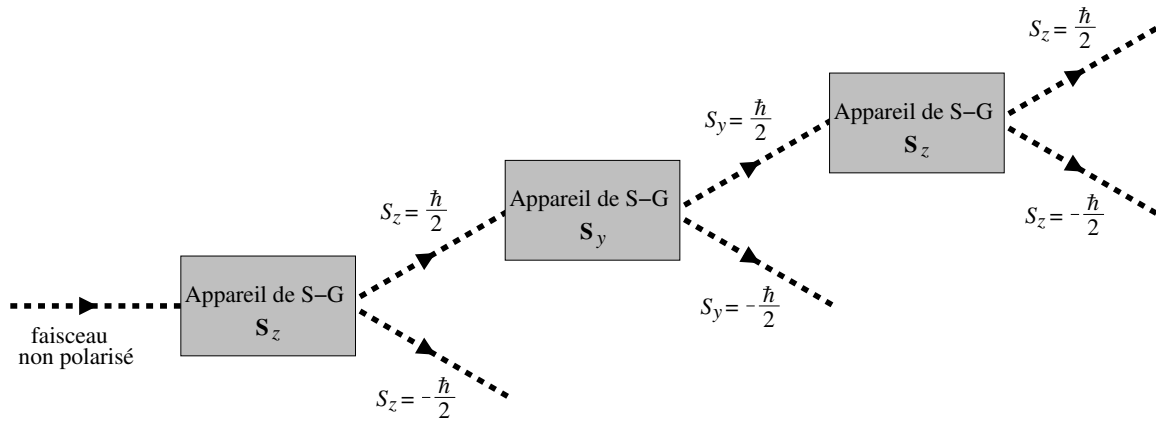


FIGURE 2.2 – Trois appareils de Stern-Gerlach en série. Le premier mesure μ_z et produit alors deux faisceaux avec $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$. Le deuxième mesure μ_y et produit aussi deux faisceaux avec $S_y = \pm \frac{\hbar}{2}$. Le troisième mesure de nouveau μ_z et produit encore deux faisceaux correspondants à $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$, même si on n'avait gardé que les atomes de $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ après la première mesure.

Résumons les propriétés quantiques essentielles de ce système plus formellement :

- L'espace de Hilbert est $\mathcal{H} \cong \mathbb{C}^2$.
- Tout vecteur $|\psi\rangle \in \mathbb{C}^2$ non nul représente un état. Deux vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ représentent le même état si et seulement si $|\psi\rangle = z|\psi'\rangle$ avec $z \in \mathbb{C}^*$. En langage mathématique, l'espace des états inéquivalents est alors la droite projective complexe $\mathbb{C}\mathbb{P}^1$, qui a la géométrie d'une 2-sphère S^2 , la *sphère de Bloch*. La structure géométrique est mise en évidence quand on représente tout état par un vecteur unitaire dont la première composante est réelle et positive :

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi. \quad (2.8)$$

Dans cette expression, on peut identifier θ et ϕ comme l'angle polaire et azimutal de la 2-sphère habituelle.

- Les observables sont des opérateurs hermitiens sur \mathcal{H} . Toute matrice hermitienne 2×2 M peut être décomposée comme

$$M = \alpha_0 \mathbb{1} + \sum_{i=1}^3 \alpha_i \sigma^i, \quad (2.9)$$

où les α_k sont réels, $\mathbb{1}$ est la matrice identité 2×2 et les *matrices de Pauli* sont données par

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

- Les observables qui nous intéressent sont les spins selon les axes du système de coordonnées. On choisit ce dernier de la sorte que les spins sont représentés par les opérateurs

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\sigma^1, \quad S_y = \frac{\hbar}{2}\sigma^2, \quad S_z = \frac{\hbar}{2}\sigma^3. \quad (2.11)$$

- Les deux vecteurs de base canoniques $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ sont alors des états propres de S_z avec valeurs propres $\pm \frac{\hbar}{2}$.
- On trouve facilement que les valeurs propres de S_x et S_y sont également $\pm \frac{\hbar}{2}$ (comme il faut : représenter $S_{x,y,z}$ comme dans éqs. (2.11) n'est qu'un choix de coordonnées ; il n'y a pas de direction préférée).
- Les atomes d'un faisceau non polarisé se trouvent dans des états complètement aléatoires. Si on mesure S_z sur plusieurs atomes, il faut donc trouver 0 en moyenne. Mais les seules valeurs de mesure possibles sont les valeurs propres de S_z , à savoir $\pm \frac{\hbar}{2}$. Alors pour la moitié des atomes on trouvera $+\frac{\hbar}{2}$ et pour l'autre moitié $-\frac{\hbar}{2}$.
- Après avoir mesuré S_z , la moitié des atomes avec $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ est dans l'état $|+\rangle$ et l'autre moitié avec $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ est dans l'état $|-\rangle$.
- Si on ne garde que les atomes dans l'état $|+\rangle$ et on mesure ensuite S_y , la probabilité de trouver $+\frac{\hbar}{2}$ est $\frac{1}{2}$ et la probabilité de trouver $-\frac{\hbar}{2}$ est $\frac{1}{2}$ également (\rightarrow exercices).
- Pour un système dans un des deux états propres de S_y , les probabilités de trouver $\pm \frac{\hbar}{2}$ lors d'une mesure de S_z sont encore $\frac{1}{2}$ pour $+\frac{\hbar}{2}$ et $\frac{1}{2}$ pour $-\frac{\hbar}{2}$ (\rightarrow exercices).

2.3 Représentations de position et d'impulsion

Dans cette section, on étudiera les représentations des opérateurs de position \vec{X} et de quantité de mouvement \vec{P} et de leurs commutateurs dits *canoniques*. Pour simplifier la discussion, on va dans un premier temps regarder le cas 1-dimensionnel. Selon éqs. (1.25) on a

$$[X, P] = i\hbar \quad (2.12)$$

et bien sûr $[X, X] = 0$ et $[P, P] = 0$. Sur quel espace de Hilbert \mathcal{H} les opérateurs X et P peuvent-ils agir ?

Représentation de position

Notons d'abord que, sur l'espace $L^2(\mathbb{R})$ des fonctions à carré intégrable sur \mathbb{R} ,

$$L^2(\mathbb{R}) = \left\{ \text{fonctions } \psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \mid \int_{\mathbb{R}} dx \psi^*(x)\psi(x) \text{ existe} \right\}, \quad (2.13)$$

deux opérateurs hermitiens qui vérifient les commutateurs canoniques agissent comme suit :¹

$$\boxed{X\psi(x) = x\psi(x), \quad P\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\psi(x)} \quad (2.14)$$

La représentation d'éq. (2.14) des opérateurs X et P , où X agit par multiplication avec x et P agit par différentiation sur des fonctions, s'appelle la *représentation de position* (ou parfois "représentation X "). Une fonction $\psi(x)$ normalisée qui représente un état $|\psi\rangle$ s'appelle *fonction d'onde*. Son interprétation

1. Strictement dit, il faut se limiter à un sous-ensemble de fonctions $\psi(x)$ tel que $x\psi(x)$ est à carré intégrable et dérivable avec dérivées également à carré intégrable. On peut pourtant montrer que toute fonction dans $L^2(\mathbb{R})$ peut être approchée par un tel $\psi(x)$ avec une précision quelconque (C_c^∞ est dense dans L^2).

physique est que, pour une particule qui se déplace en une dimension, la probabilité que la particule se trouve dans la région $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}$ est

$$P(\text{position de la particule dans } \mathcal{D}) = \int_{\mathcal{D}} dx \psi^*(x)\psi(x). \quad (2.15)$$

Ainsi le carré du module de la fonction d'onde, $|\psi(x)|^2$, correspond à une densité de probabilité sur \mathbb{R} .

Théorème de Stone – von Neumann

Est-ce qu'il existent d'autres espaces de Hilbert \mathcal{H} avec d'autres représentations de X et P ? Notons que

- \mathcal{H} est nécessairement de dimension infini, car si, contrairement, il était possible de représenter X et P par deux matrices $d \times d$, on aurait $\text{tr}(XP) = \text{tr}(PX)$ et donc

$$0 = \text{tr}[X, P] \stackrel{?}{=} i\hbar \text{tr} \mathbb{1}_{d \times d} = di\hbar.$$

- Au moins un des opérateurs P et X n'est pas borné, car pour un $n \in \mathbb{N}$ quelconque on a

$$[X^n, P] = ni\hbar X^{n-1} \quad (2.16)$$

d'où, en utilisant l'inégalité triangulaire,

$$\begin{aligned} 2 \|X^n\| \|P\| &\geq \| [X^n, P] \| = n\hbar \|X\|^{n-1} \\ \Rightarrow \|P\| \|X\| &\geq \frac{\hbar}{2} n \quad \forall n. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Le *théorème de Stone – von Neumann* classe, dans un certain sens, toutes les représentations possibles des opérateurs satisfaisant les commutateurs (2.12). Cependant, à cause du fait que les opérateurs ne sont pas bornés, même sa formulation précise est plutôt technique. On va alors se contenter d'un énoncé informel et quelque peu imprécis :

“*Toutes les représentations de l'algèbre des commutateurs canoniques sont équivalentes et liées l'une à l'autre par des transformations unitaires (préservant les produits scalaires).*”

En particulier, l'espace de Hilbert sur lequel agissent les opérateurs P et X est forcément isomorphe à l'espace $L^2(\mathbb{R})$.

Représentation d'impulsion

On note qu'on peut également représenter les opérateurs X et P sur $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ par

$$\boxed{X\tilde{\psi}(p) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \tilde{\psi}(p), \quad P\tilde{\psi}(p) = p\tilde{\psi}(p).} \quad (2.18)$$

L'interprétation physique de la fonction $\tilde{\psi}(p)$ est la suivante : Pour une particule qui se déplace en une dimension, la probabilité que sa quantité de mouvement (= son *impulsion*) tombe dans la gamme $\mathcal{E} \subset \mathbb{R}$ est

$$P(\text{quantité de mouvement de la particule dans } \mathcal{E}) = \int_{\mathcal{E}} \frac{dp}{2\pi\hbar} \tilde{\psi}^*(p)\tilde{\psi}(p). \quad (2.19)$$

On parle de la *représentation d'impulsion* (ou parfois de la “représentation P ”). Les transformations unitaires pour passer de la représentation de position à la représentation d'impulsion et vice versa sont la *transformation de Fourier* et son inverse (\rightarrow théorème de Plancherel) :

$$\boxed{\tilde{\psi}(p) = \int dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi(x),} \quad (2.20)$$

$$\boxed{\psi(x) = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\psi}(p)}. \quad (2.21)$$

Ici on a choisi la convention de normaliser la mesure d'intégration dans l'espace des p par un facteur $1/(2\pi\hbar)$. Avec cette convention, le produit scalaire de L^2 doit se calculer avec le même facteur dans l'espace des impulsions, c.-à-d.

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \tilde{\psi}^*(p) \tilde{\phi}(p). \quad (2.22)$$

Attention, quelques livres optent, en revanche, pour inclure un facteur "démocratique" de $1/\sqrt{2\pi\hbar}$, tant dans la définition de la transformation de Fourier que dans celle de son inverse.

Généralisation à d dimensions

En $d > 1$ dimensions spatiales (souvent on regarde les cas $d = 2$ ou $d = 3$), la représentation de position est donnée plus généralement sur l'espace de fonctions $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$ par

$$X_j \psi(\vec{x}) = x_j \psi(\vec{x}), \quad P_j \psi(\vec{x}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{x}) \quad (j = 1, \dots, d) \quad (2.23)$$

où la signification de la fonction d'onde d -dimensionnelle est que

$$P(\text{position de la particule dans } \mathcal{D} \subset \mathbb{R}^d) = \int_{\mathcal{D}} d^d x \psi^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}). \quad (2.24)$$

La généralisation de la représentation d'impulsion à d dimensions est

$$X_j \tilde{\psi}(\vec{p}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j} \tilde{\psi}(\vec{p}), \quad P_j \tilde{\psi}(\vec{p}) = p_j \tilde{\psi}(\vec{p}). \quad (2.25)$$

avec

$$P(\text{quantité de mouvement de la particule dans } \mathcal{E} \subset \mathbb{R}^d) = \int_{\mathcal{E}} \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d} \tilde{\psi}^*(\vec{p}) \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad (2.26)$$

et

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}), \quad (2.27)$$

$$\psi(\vec{x}) = \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \tilde{\psi}(\vec{p}). \quad (2.28)$$

2.4 États propres généralisés

En $d = 1$ dimension, on retourne à la représentation de position où tout état est caractérisé par sa fonction d'onde $\psi(x) \in L^2(\mathbb{R})$ et les opérateurs P et X agissent sur les fonctions d'onde comme dans éqs. (2.14). Est-ce qu'on peut construire des fonctions d'onde qui correspondent aux états propres de X et de P ? C'est problématique à plusieurs niveaux :

- Du point de vue physique, un état propre de position représenterait une particule dont la position est connue sans aucune incertitude. Mais en pratique, tout appareil de mesure a une résolution finie, alors un état infiniment localisé serait au mieux une idéalisation. Idem pour un état propre d'impulsion.
- De plus, selon le principe d'incertitude, un état propre hypothétique de l'opérateur P aurait une position maximale incertaine et serait donc délocalisé à travers tout l'univers. La notion d'un état qui est délocalisé sur une échelle dépassant la taille de l'appareil de mesure est évidemment problématique. De même, un état propre exact de l'opérateur X serait maximale délocalisé dans l'espace des impulsions. Autrement dit, il serait une superposition de tous les différents modes d'impulsion possibles, y compris ceux vérifiant $p > mc$ avec m la masse de la particule, dont le comportement ne peut pas être correctement décrit par notre théorie non relativiste.

- Du point de vue mathématique, les opérateurs P et X ne sont pas bornés, alors ne pas a priori diagonalisables. De plus, ils ne peuvent pas être, strictement dit, définis sur l'espace de Hilbert \mathcal{H} entier, mais seulement sur un sous-ensemble. On trouvera alors qu'ils ne sont pas diagonalisables au sens habituel, mais qu'il faut généraliser la notion des états propres.

Essayons néanmoins de résoudre les équations aux valeurs propres pour les opérateurs P et X dans la représentation de position.

- Quant à P , la fonction d'onde ψ_p correspondant à un état propre $|p\rangle$ avec valeur propre p devrait vérifier une équation différentielle :

$$P|p\rangle = p|p\rangle \Leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_p(x) = p \psi_p(x). \quad (2.29)$$

La solution générale de cette équation est une onde plane avec nombre d'onde p/\hbar ,

$$\psi_p(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (2.30)$$

où A est une constante. Or $|\psi_p(x)|^2 = |A|^2$ et $\int dx |A|^2$ diverge si $A \neq 0$, alors ψ_p n'est pas à carré intégrable : Les fonctions propres de P ne sont pas normalisables, elles ne sont pas des éléments de l'espace de Hilbert \mathcal{H} .

- Quant à X , l'état propre $|x'\rangle$ avec valeur propre x' devrait correspondre à une fonction $\psi_{x'} \in L^2(\mathbb{R})$, $\psi_{x'} : x \mapsto \psi_{x'}(x)$ vérifiant

$$X|x'\rangle = x'|x'\rangle \Leftrightarrow x \psi_{x'}(x) = x' \psi_{x'}(x) \forall x. \quad (2.31)$$

Il faudrait alors que $\psi_{x'}(x) = 0$ sauf si $x = x'$. Une fonction qui est zéro partout hormis un seul point est à carré intégrable mais l'intégrale vaut 0, alors $\psi_{x'}$ n'est pas normalisable non plus.²

On peut pourtant définir la notion d'état propre généralisé dans le calcul des distributions qui permet de parler des "états propres" des opérateurs P et X dans un sens plus large.

Définition : Soit $\Phi \subset \mathcal{H}$ un sous-espace dense de l'espace de Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ tel que l'action des opérateurs P et X est défini sur Φ .³ Une distribution sur Φ est une application linéaire et continue $\Phi \rightarrow \mathbb{C}$ (qui associe alors à un vecteur un nombre).

Les fonctions dans Φ s'appellent les *fonctions test*. L'ensemble de distributions s'appelle l'espace dual Φ^* . On a, en général,

$$\Phi \subset \mathcal{H} \subset \Phi^*, \quad (2.32)$$

alors l'espace dual Φ^* inclut des objets qui ne sont pas dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} .

Exemples :

- À tout vecteur $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ correspond une distribution par le produit scalaire, voir p. 6. Explicitement, à toute fonction $\psi \in \mathcal{H}$ correspond une distribution qui associe à la fonction test $\phi \in \Phi$ le produit scalaire de L^2 entre ψ et ϕ :

$$\phi \mapsto \int dx \psi^*(x) \phi(x).$$

- Les états propres d'impulsion d'éq. (2.30) sont des distributions sur Φ , si on choisit $\Phi =$ le sous-ensemble dense de \mathcal{H} des fonctions test ϕ pour lesquelles l'intégrale de Fourier converge,

$$\int dx e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \phi(x) < \infty.$$

Cela permet de former le produit scalaire de L^2 entre $e^{i p x / \hbar}$ et $\phi(x)$ (même si l'exponentielle complexe n'est pas elle-même dans \mathcal{H}).

2. Une définition précise de L^2 nécessite l'identification des fonctions qui ne diffèrent que sur un ensemble de mesure nulle. Toute fonction supportée dans un seul point est ainsi identifiée avec le vecteur nul.

3. Rappelons encore que ce n'est pas le cas pour tout \mathcal{H} (par exemple, les fonctions à carré intégrable ne sont pas toutes dérivables).

- La *distribution delta de Dirac* est définie par la propriété

$$\int dx \delta(x - y)\phi(x) = \phi(y). \quad (2.33)$$

Ici $\delta(x - y)$ n'est même pas une fonction car sa valeur à $x = y$ n'est pas définie. Cependant on utilise la notation d'intégrale d'éq. (2.33) comme si c'était le cas, pratique courante dans la littérature physique.⁴

La notation de Dirac permet d'écrire une distribution comme un “bra” $\langle f|$ avec l'action $\langle f|\phi$ sur tout vecteur $|\phi\rangle \in \Phi$, et même comme un “ket” $|f\rangle$ en définissant

$$\langle \phi|f\rangle = \langle f|\phi\rangle^*. \quad (2.34)$$

On définit l'action d'un opérateur A sur une distribution $\langle f|$ par une autre distribution $\langle Af|$ qui de son tour est définie par de l'action de A^\dagger sur les vecteurs $|\phi\rangle \in \Phi$:

$$\langle Af|\phi\rangle = \langle f|A^\dagger|\phi\rangle. \quad (2.35)$$

En résumé, on peut manipuler les distributions largement comme les vecteurs de l'espace de Hilbert. Il faut pourtant garder en mémoire que seulement les produits scalaires entre distributions et vecteurs dans Φ (et ceux entre deux vecteurs dans \mathcal{H} bien sûr) sont définis en général. En particulier, un produit scalaire entre deux distributions n'est, en général, pas un nombre (mais peut parfois être défini par une autre distribution, voir ci-dessous). En particulier, la norme d'une distribution n'est pas forcément définie.

Ce formalisme nous permet de représenter les états propres de P et X par des distributions et d'en donner les formes explicites dans la représentation de position.

- Quant à P , on a déjà trouvé les fonctions propres de l'opérateur $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$; les états propres généralisés $|p\rangle$ de P avec valeur propre $p \in \mathbb{R}$ dans la représentation de position sont alors

$$|p\rangle \simeq e^{\frac{i}{\hbar}px}. \quad (2.36)$$

- Quant à X , notons qu'un état propre $\langle x'|$ de X avec valeur propre x' doit vérifier

$$\langle x'|X|\psi\rangle = x' \langle x'|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (2.37)$$

ce qui est le cas si on définit son action sur un vecteur $|\psi\rangle$ avec fonction d'onde $\psi(x)$ comme

$$\langle x'|\psi\rangle = \int dx \delta(x - x')\psi(x) \quad \left(= \psi(x') \right) \quad (2.38)$$

car

$$\int dx \delta(x - x')X\psi(x) = \int dx \delta(x - x')x\psi(x) = x'\psi(x'). \quad (2.39)$$

L'état propre généralisé $|x'\rangle$ de X avec valeur propre $x' \in \mathbb{R}$ dans la représentation de position est donc la distribution delta supportée en x' ,

$$|x'\rangle \simeq \delta(x - x'). \quad (2.40)$$

Le spectre des opérateurs P et X est *continu* et pas discret : tout nombre réel est une valeur propre.

On a les relations de “orthogonalité”

$$\begin{aligned} \langle p|p'\rangle &= 2\pi\hbar\delta(p - p'), \\ \langle x|x'\rangle &= \delta(x - x') \end{aligned} \quad (2.41)$$

4. Plus précisément, on parlerait d'une *distribution delta supportée en y* , à savoir $\delta_y : \Phi \rightarrow \mathbb{C}, \phi \mapsto \delta_y[\phi]$ qui agit sur la fonction test ϕ comme $\delta_y[\phi] = \phi(y)$.

et de “complétude” ou “fermeture” ou “décomposition de l’identité”

$$\begin{aligned} \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle\langle p| &= \mathbb{1}, \\ \int dx |x\rangle\langle x| &= \mathbb{1} \end{aligned} \quad (2.42)$$

généralisant les relations d’éq. (1.4) et d’éq. (1.20) du cas d’une base dénombrable. Attention, comme toutes les relations impliquant des distributions, ces identités n’ont du sens que sous l’intégrale, c.-à-d. après convolution avec une fonction test. Pour démontrer les identités impliquant $|p\rangle$, on se sert de la représentation de la distribution delta par l’exponentielle,

$$2\pi \delta(x-y) = \int dk e^{ik(x-y)}. \quad (2.43)$$

Enfin on a

$$\langle x|p\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}. \quad (2.44)$$

En fait, selon éq. (2.38), on peut toujours écrire la fonction d’onde d’un état $|\psi\rangle$ dans l’espace des positions comme

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle. \quad (2.45)$$

La représentation dans l’espace de positions de $|x\rangle$ et $|p\rangle$ nous permet donc de déduire les éqs. (2.15) et (2.19) directement des postulats, voir section 1.3 : Concernant éq. (2.15), on trouve avec un état $|\psi\rangle$ normalisé

$$\begin{aligned} P(\text{mesurer } x \in \mathcal{D}) &= \int_{\mathcal{D}} dx P(x) = \int_{\mathcal{D}} dx \langle \psi|\Pi_x|\psi\rangle = \int_{\mathcal{D}} dx \langle \psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle \\ &= \int_{\mathcal{D}} dx \psi^*(x)\psi(x), \end{aligned} \quad (2.46)$$

et similaire pour éq. (2.19), sachant que $\langle p|\psi\rangle = \tilde{\psi}(p)$ d’après éq. (2.20).

Généralisation à d dimensions

Les états propres généralisés de la position et de l’impulsion sont des distributions sur $\Phi \subset \mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^d)$ vérifiant, dans la représentation position,

$$\vec{X}|\vec{x}'\rangle = \vec{x}'|\vec{x}'\rangle \Leftrightarrow \vec{x} \delta^{(d)}(\vec{x} - \vec{x}') = \vec{x}' \delta^{(d)}(\vec{x} - \vec{x}') \quad \forall \vec{x}, \quad (2.47)$$

$$\vec{P}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle \Leftrightarrow -i\hbar \vec{\nabla} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} = \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \quad \forall \vec{x}. \quad (2.48)$$

Ici $\delta^{(d)}(\vec{x} - \vec{x}')$ est la distribution delta d -dimensionnelle, définie par son action sur une fonction test ϕ :

$$\int d^d x \delta^{(d)}(\vec{x} - \vec{x}') \phi(\vec{x}) = \phi(\vec{x}'). \quad (2.49)$$

Chapitre 3

L'oscillateur harmonique

The career of a young theoretical physicist consists of treating the harmonic oscillator in ever-increasing levels of abstraction.

— Sidney Coleman (1937 – 2007)

3.1 L'oscillateur harmonique quantique 1-dimensionnel

Oscillateur classique

Regardons une particule classique de masse m qui se déplace en une dimension dans un potentiel générique $V(x)$. Proche d'un minimum de V à $x = x_0$, on a le développement limité

$$V(x_0 + x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 + \mathcal{O}(|x|^3). \quad (3.1)$$

Ici on a posé $V(x_0) = 0$ sans perte de généralité (l'énergie potentielle n'est définie qu'à une constante additive près). Il n'y a pas de terme linéaire en x car $V'(x_0) = 0$, vu que x_0 est un extremum ; et on a défini $\omega^2 \equiv V''(x_0)/m$ (notons que $V''(x_0) > 0$ puisqu'il s'agit d'un minimum). Dans ce sens, pour des petits déplacements autour de l'équilibre, *tout système générique ressemble à un oscillateur harmonique*.

On rappelle le traitement de l'oscillateur harmonique classique 1-dimensionnel dans le formalisme hamiltonien : Avec les paramètres réels et positifs ω (de dimension fréquence) et m (de dimension masse) la fonction de Hamilton est

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad (3.2)$$

alors on a les équations de mouvement

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x, \quad \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}. \quad (3.3)$$

La solution générale de ce système d'équations différentielles est

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t), \quad p(t) = Am\omega \cos(\omega t) - Bm\omega \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

avec A et B des constantes d'intégration. Ces dernières doivent être fixées par des conditions initiales ; si par exemple $x(0) = x_0$ et $p(0) = mv_0$, alors $B = x_0$ et $Am\omega = mv_0$, et donc

$$x(t) = \frac{v_0}{\omega} \sin(\omega t) + x_0 \cos(\omega t), \quad p(t) = mv_0 \cos(\omega t) - x_0 m\omega \sin(\omega t). \quad (3.5)$$

Oscillateur quantique

L'oscillateur harmonique quantique dans une dimension est défini par le hamiltonien

$$\boxed{H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}X^2.} \quad (3.6)$$

On cherche les états propres $|\psi_n\rangle$ de H et les valeurs propres E_n correspondantes. Autrement dit, on souhaite résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle. \quad (3.7)$$

En représentation de position, ce problème peut être regardé comme *problème de Sturm-Liouville* pour l'opérateur différentiel

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2$$

dont il faut trouver les fonctions propres et les valeurs propres. La méthode la plus élégante et plus simple de résoudre ce problème est pourtant purement algébrique, sans faire appel à la représentation des opérateurs X et P .

Pour commencer on définit les opérateurs

$$\boxed{a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X + \frac{i}{m\omega} P \right), \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X - \frac{i}{m\omega} P \right)} \quad (3.8)$$

dits *opérateurs d'échelle*. On appelle a l'*opérateur d'annihilation* et a^\dagger l'*opérateur de création*. Leur commutateur est

$$[a, a^\dagger] = \frac{m\omega}{2\hbar} \left[X + \frac{i}{m\omega} P, X - \frac{i}{m\omega} P \right] = \frac{i}{2\hbar} [P, X] - \frac{i}{2\hbar} [X, P] = -\frac{i}{\hbar} [X, P] \quad (3.9)$$

et donc, avec le commutateur canonique $[X, P] = i\hbar$ (voir éq. (1.25))

$$\boxed{[a, a^\dagger] = \mathbb{1}.} \quad (3.10)$$

Avec les relations inverses

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^\dagger + a), \quad P = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a^\dagger - a) \quad (3.11)$$

le hamiltonien éq. (3.6) peut s'écrire

$$H = -\frac{\hbar\omega}{4} (a^\dagger - a)^2 + \frac{\hbar\omega}{4} (a^\dagger + a)^2 = \frac{\hbar\omega}{2} (a^\dagger a + a a^\dagger) = \frac{\hbar\omega}{2} (a^\dagger a + \underbrace{a a^\dagger - a^\dagger a}_{[a, a^\dagger]} + a^\dagger a) \quad (3.12)$$

ce qui devient, avec $[a, a^\dagger] = \mathbb{1}$,

$$\boxed{H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right).} \quad (3.13)$$

Il convient de définir l'opérateur N par

$$N = a^\dagger a \quad (3.14)$$

et d'écrire le hamiltonien comme

$$H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right). \quad (3.15)$$

Les vecteurs propres de H sont identiques à ceux de N , et les valeurs propres sont les mêmes au facteur $\hbar\omega$ et à la constante additive $\frac{\hbar\omega}{2}$ près. Étudions donc les propriétés de N .

Proposition 1 : Toutes les valeurs propres ν de N sont positives ou zéro, $\nu \geq 0$.

Preuve :

Soit ν valeur propre de \mathbf{N} avec état propre normalisé $|\psi_\nu\rangle$. On a donc

$$\nu = \nu \langle \psi_\nu | \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \nu | \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{N} | \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} | \psi_\nu \rangle = \langle \mathbf{a} \psi_\nu | \mathbf{a} \psi_\nu \rangle = \|\mathbf{a} \psi_\nu\|^2 \geq 0. \quad (3.16)$$

Proposition 2 : Si $|\psi_\nu\rangle$ est vecteur propre de \mathbf{N} avec valeur propre ν , alors

- soit que $\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle$ est vecteur propre de \mathbf{N} avec valeur propre $\nu - 1$,
- soit que $\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle$ est le vecteur nul. (On note que $\nu = 0$ dans ce cas.)

Preuve :

On a

$$\mathbf{N} \mathbf{a} |\psi_\nu\rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \mathbf{a} |\psi_\nu\rangle = \left(\underbrace{[\mathbf{a}^\dagger, \mathbf{a}]}_{=-1} + \mathbf{a} \mathbf{a}^\dagger \right) \mathbf{a} |\psi_\nu\rangle = -\mathbf{a} |\psi_\nu\rangle + \mathbf{a} \underbrace{\mathbf{N} |\psi_\nu\rangle}_{=\nu |\psi_\nu\rangle} = (-1 + \nu) \mathbf{a} |\psi_\nu\rangle \quad (3.17)$$

et si $\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle \neq 0$, on peut conclure que $\mathbf{a}|\psi_\nu\rangle$ est vecteur propre de \mathbf{N} avec valeur propre $\nu - 1$.

Proposition 3 : Les valeurs propres de \mathbf{N} sont des nombres naturels $n \in \mathbb{N} = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$.

Preuve :

Supposons au contraire qu'il existe une valeur propre $\nu \notin \mathbb{N}$ avec vecteur propre $|\psi_\nu\rangle$. Soit $n \in \mathbb{N}$ avec $n > \nu$. On applique n fois l'opérateur \mathbf{a} à l'état $|\psi_\nu\rangle$. D'après la proposition 2, l'état $\mathbf{a}^n |\psi_\nu\rangle$ qui en résulte est état propre de \mathbf{N} avec valeur propre $\nu - n < 0$, ce qui est en contradiction avec la proposition 1. (On évite cette conclusion si ν est entier car, dans ce cas, $\mathbf{a}^{\nu+1} |\psi_\nu\rangle = 0$ et donc $\mathbf{a}^n |\psi_\nu\rangle = 0 \forall n > \nu$.) Alors la supposition était fautive et son contraire est vrai : toutes les valeurs propres sont des nombres naturels.

En résumé, tout niveau d'énergie E_n de l'oscillateur harmonique est caractérisé par un nombre naturel $n \in \mathbb{N}$ tel que

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.18)$$

Ensuite on va montrer que, inversement, tout $n \in \mathbb{N}$ correspond à un niveau d'énergie.

Proposition 4 : Si $|\psi_n\rangle$ est vecteur propre de \mathbf{N} avec valeur propre $n \in \mathbb{N}$, alors $\mathbf{a}^\dagger |\psi_n\rangle$ est vecteur propre de \mathbf{N} avec valeur propre $n + 1$.

Preuve :

Comme pour la proposition 2, on écrit

$$\mathbf{N} \mathbf{a}^\dagger |\psi_n\rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \mathbf{a}^\dagger |\psi_n\rangle = \mathbf{a}^\dagger ([\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger] + \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}) |\psi_n\rangle = \mathbf{a}^\dagger (\mathbb{1} + \mathbf{N}) |\psi_n\rangle = (1 + n) \mathbf{a}^\dagger |\psi_n\rangle. \quad (3.19)$$

Alors $\mathbf{a}^\dagger |\psi_n\rangle$ est soit vecteur propre de \mathbf{N} avec valeur propre $n + 1$, soit 0. Mais ce dernier cas est exclu car il impliquerait $0 = \mathbf{a} \mathbf{a}^\dagger |\psi_n\rangle = ([\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger] + \mathbf{N}) |\psi_n\rangle = (1 + n) |\psi_n\rangle$, ce qui est impossible vu que $n \geq 0$.

Proposition 5 : Il existe un vecteur propre du hamiltonien avec l'énergie la plus basse possible selon éq. (3.18), correspondant à $n = 0$, soit $E_n = E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$. Cet état fondamental $|\psi_0\rangle$ est non dégénéré (unique à un facteur de normalisation près).

Preuve :

On fait la démonstration dans la représentation de position. La fonction d'onde de cet état vérifie une équation différentielle :

$$\mathbf{a} |\psi_0\rangle = 0 \Leftrightarrow \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0. \quad (3.20)$$

La solution générale d'une équation différentielle linéaire du premier ordre $f'(x) + g(x)f(x) = 0$ est $f(x) = A \exp(-\int^x g(y) dy)$, où A est une constante d'intégration. Ici on a donc

$$\frac{d\psi_0}{dx} + \frac{m\omega x}{\hbar}\psi_0(x) = 0 \Leftrightarrow \psi_0(x) = A \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar} \int_0^x y dy\right). \quad (3.21)$$

La fonction d'onde de l'état fondamental est alors donnée par la fonction gaussienne

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right), \quad (3.22)$$

où A a été choisi de façon que ψ_0 soit normalisé. (Remarquons qu'il est crucial que ψ_0 soit normalisable, c.-à-d. que $\int |\psi_0(x)|^2 dx$ converge, ce qui est le cas ici grâce à la décroissance exponentielle de $\psi_0(x)$ pour $x \rightarrow \pm\infty$.)

Les états excités aux énergies $E_{n>0}$ peuvent se construire par l'action répétée de l'opérateur a^\dagger sur $|\psi_0\rangle$. Par le même argument, ils sont également non dégénérés.

Il est pratique courante de désigner le n -ème état propre $|\psi_n\rangle$ simplement par $|n\rangle$, et on adoptera cette convention dans ce qui suit. Attention, l'état $|0\rangle$ est donc l'état fondamental du système et non pas le vecteur nul de l'espace de Hilbert !

En résumé :

- Le spectre de H est non dégénéré et donné par $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ avec $n \in \mathbb{N}$.
- $|n\rangle$ désigne l'état propre correspondant à l'énergie E_n .
- L'état fondamental $|0\rangle$ avec énergie $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ est état propre de l'opérateur d'annihilation a avec valeur propre 0. Sa fonction d'onde est une fonction gaussienne donnée par éq. (3.22).
- Les opérateurs d'échelle a et a^\dagger permettent de passer d'un état propre à un autre :

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (\text{si } n \neq 0), \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (3.23)$$

- Ainsi, tous les états excités peuvent se construire par application répétée de l'opérateur de création sur l'état fondamental :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle. \quad (3.24)$$

Ici les facteurs de normalisation résultent de $\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle N \rangle = n$ et de $\langle n|aa^\dagger|n\rangle = \langle N + \mathbb{1} \rangle = n + 1$.

Avec ces propriétés, on peut construire les expressions explicites des fonctions d'onde des états excités. Sans rentrer dans les détails, on trouvera qu'elles sont données par les *fonctions d'Hermite* $\psi_n(x)$:

$$\langle x|n\rangle = \psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right), \quad (3.25)$$

avec les *polynômes d'Hermite* définis par

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}. \quad (3.26)$$

Les premières fonctions d'Hermite sont tracées dans fig. 3.1.

Application : Polarisabilité

On considère une particule de charge électrique q dans une dimension avec le potentiel d'un oscillateur harmonique, auquel on ajoute l'effet d'un champ électrique \mathcal{E} constant :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}X^2 + q\mathcal{E}X. \quad (3.27)$$

Voir fig. 3.2 pour une illustration. La *polarisabilité* α est le rapport entre le moment dipolaire résultant et le champ électrique, $\alpha = p/\mathcal{E}$.

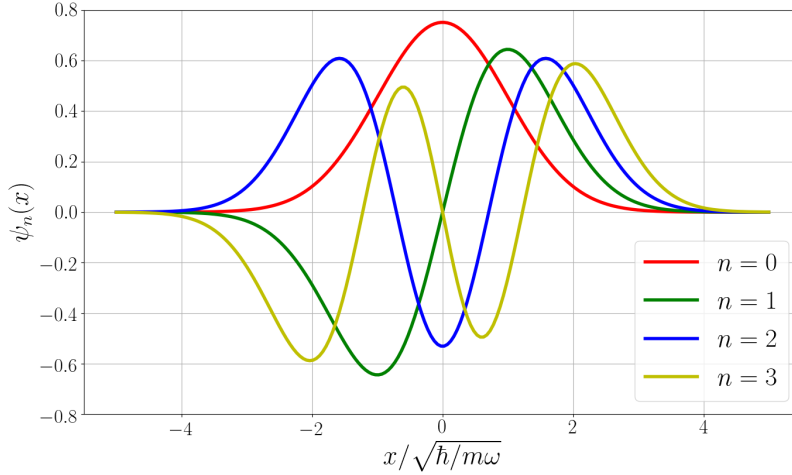


FIGURE 3.1 – Premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique.

Après un changement de variables $X \rightarrow X' = X + \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2}$ le hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}X'^2 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \quad (3.28)$$

Ce changement de variables n'affecte pas les commutateurs canoniques : on a $[X, P] = [X', P] = i\hbar$. Alors la dérivation des états propres et du spectre de la section précédente reste inchangée si on utilise X' en lieu de X , à part une constante qui s'ajoute à toutes les énergies :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \quad (3.29)$$

Les fonctions propres correspondantes sont $\psi_n(x') = \psi_n(x + q\mathcal{E}/(m\omega^2))$.

Le moment dipolaire du système est $p = \langle qX \rangle$:

$$p = \langle n|qX|n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') qx \psi_n(x') = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') q \left(x' - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \right) \psi_n(x') = -\frac{q^2\mathcal{E}}{m\omega^2}. \quad (3.30)$$

Ici la dernière égalité est due au fait que $\psi_n^*(x')x'\psi_n(x')$ est une fonction impaire, alors son intégrale s'annule. Pour la polarisabilité on a donc

$$\alpha = \frac{p}{\mathcal{E}} = -\frac{q^2}{m\omega^2}. \quad (3.31)$$

3.2 États cohérents

Un *état cohérent* $|\alpha\rangle$ est défini comme état propre de l'opérateur d'annihilation a . Il vérifie alors

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad \alpha \in \mathbb{C}. \quad (3.32)$$

Notons que α n'est pas nécessairement réel car a n'est pas hermitien. En fait, tout nombre complexe α définit un état cohérent $|\alpha\rangle$. Cet état normalisé est donné, en fonction des états propres $\{|n\rangle\}$ du hamiltonien, comme

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (3.33)$$

Pour démontrer qu'il s'agit d'un état propre de a , on utilise que $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ et donc

$$a \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n \sqrt{n}}{\sqrt{n!}} |n-1\rangle = \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (3.34)$$

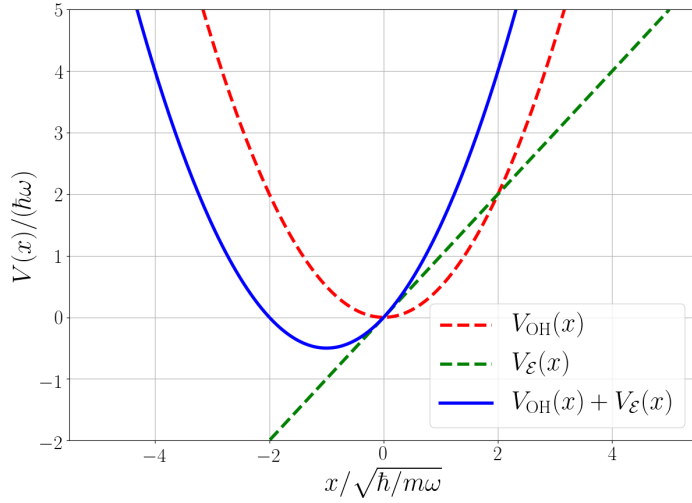


FIGURE 3.2 – Le potentiel d’un oscillateur harmonique polarisé par un champ électrique. En rouge, $V_{\text{OH}} = \frac{m\omega^2}{2}x^2$; en vert, $V_{\mathcal{E}} = \mathcal{E}qx$; en bleu, le potentiel total.

Pour démontrer que l’état $|\alpha\rangle$ défini par éq. (3.33) est normalisé, on utilise que $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ et alors

$$\langle \alpha|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^{*m}}{\sqrt{m!}} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \langle m|n\rangle = e^{-|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{-|\alpha|^2} e^{|\alpha|^2} = 1. \quad (3.35)$$

Notons que $|0\rangle$ peut désigner à la fois l’état fondamental et l’état cohérent de $\alpha = 0$ (qui sont identiques). Par contre, pour tout autre $\alpha \in \mathbb{C}$, l’état cohérent $|\alpha\rangle$ n’est pas un état propre de \mathbf{H} , même si α est un nombre naturel.

Les états cohérents ont des propriétés très particulières (\rightarrow exercices) :

- Ils *minimisent le produit des incertitudes* $(\Delta\mathbf{X})(\Delta\mathbf{P})$. Selon éq. 2.7 on a $(\Delta\mathbf{X})(\Delta\mathbf{P}) \geq \frac{\hbar}{2}$ dans un état général; dans un état cohérent cette inégalité est saturée et devient

$$(\Delta\mathbf{X})(\Delta\mathbf{P}) = \frac{\hbar}{2}. \quad (3.36)$$

- Ils forment un système *surcomplet* : on peut représenter tout état comme superposition linéaire d’états cohérents, mais cette représentation n’est pas unique. On a la décomposition de l’identité

$$\mathbb{1} = \int \frac{d\alpha d\alpha^*}{2\pi i} |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad d\alpha d\alpha^* = 2i d(\text{Re } \alpha) d(\text{Im } \alpha). \quad (3.37)$$

- La moyenne quantique $\langle \mathbf{X}(t) \rangle$ dans un état cohérent est une solution de l’équation de mouvement de l’oscillateur harmonique classique.

Cette dernière propriété est particulièrement importante pour étudier la limite classique de la mécanique quantique ($\hbar \rightarrow 0$, ou plus précisément $E \gg \hbar\omega$ où E est l’énergie du système). Pour l’oscillateur classique, la position et la quantité de mouvement sont des fonctions trigonométriques du temps comme dans éq. (3.4), ce qui n’est pas le cas pour $\langle \mathbf{X} \rangle$ et $\langle \mathbf{P} \rangle$ dans un état propre de \mathbf{H} de l’oscillateur quantique (exercices), mais ce qui est bien le cas dans un état cohérent. Pour cette raison, les états cohérents sont aussi nommés *quasi-classiques*.

Une manière alternative d’écrire l’état $|\alpha\rangle$ est

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} |0\rangle \quad (3.38)$$

car, après développement de l'exponentielle,

$$e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha \mathbf{a}^\dagger} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \underbrace{\frac{(\mathbf{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle}_{=|n\rangle} = |\alpha\rangle \quad (\text{voir \u00e9qs. (3.24) et (3.33)}). \quad (3.39)$$

Pour trouver la fonction d'onde d'un \u00e9tat coh\u00e9rent dans la repr\u00e9sentation de position, notons que $\langle x|\mathbf{P}|\psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|\psi\rangle$ et donc

$$\alpha \langle x|\alpha\rangle = \langle x|\mathbf{a}|\alpha\rangle = \left\langle x \left| \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\mathbf{X} + \frac{i}{m\omega} \mathbf{P} \right) \right| \alpha \right\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle x|\alpha\rangle \quad (3.40)$$

alors la fonction d'onde v\u00e9rifie l'\u00e9quation diff\u00e9rentielle

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} - \alpha \right) \langle x|\alpha\rangle = 0. \quad (3.41)$$

La solution g\u00e9n\u00e9rale de cette \u00e9quation est

$$\langle x|\alpha\rangle = A \exp\left(-\frac{\hbar(x-\bar{x})^2}{2m\omega} + ikx\right), \quad \bar{x} = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} \alpha, \quad k = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \operatorname{Im} \alpha \quad (3.42)$$

avec $A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$ une constante de normalisation. Il s'agit alors d'un paquet d'onde gaussien de largeur $\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$; on peut le regarder comme la fonction d'onde de l'\u00e9tat fondamental, d\u00e9cal\u00e9 en position et en impulsion par $\sim \operatorname{Re} \alpha$ et $\sim \operatorname{Im} \alpha$ respectivement.

Enfin on va \u00e9tudier l'\u00e9volution temporelle des \u00e9tats coh\u00e9rents. Dans un potentiel constant, un paquet d'onde gaussien se dissipera avec le temps (voir exercices). Dans le potentiel de l'oscillateur harmonique, en revanche, la fonction d'onde d'un \u00e9tat coh\u00e9rent ne se dissipera pas, mais elle gardera sa coh\u00e9rence. Pour montrer cela, supposons qu'un syst\u00e8me soit dans l'\u00e9tat coh\u00e9rent $|\alpha\rangle$ \u00e0 $t = 0$, alors son \u00e9tat \u00e0 un t quelconque sera donn\u00e9 par

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t\right) |\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t\right) \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} + \alpha \mathbf{a}^\dagger\right) |0\rangle. \quad (3.43)$$

Ici on a utilis\u00e9 la repr\u00e9sentation d'\u00e9q. (3.38). Pour simplifier cette expression, on ne peut pas simplement combiner les exponentielles en ajoutant les exposants, car les op\u00e9rateurs \mathbf{H} et \mathbf{a}^\dagger ne commutent pas. Mais, sachant que $[\mathbf{H}, \mathbf{a}^\dagger] = \hbar\omega \mathbf{a}^\dagger$ et donc

$$\left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t, \alpha \mathbf{a}^\dagger\right] = -i\omega t \alpha \mathbf{a}^\dagger, \quad (3.44)$$

on peut se servir d'un cas sp\u00e9cial de la formule de *Baker-Campbell-Hausdorff* : Si $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = c\mathbf{B}$ avec $c \in \mathbb{C}$, alors

$$\exp(\mathbf{A}) \exp(\mathbf{B}) \exp(-\mathbf{A}) = \exp(\exp(c)\mathbf{B}). \quad (3.45)$$

On \u00e9crit donc

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t\right) |\alpha\rangle &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t\right) \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} + \alpha \mathbf{a}^\dagger\right) \underbrace{\exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t - \frac{i\omega}{2} t\right)}_{=|0\rangle} |0\rangle \\ &= \exp\left(-\frac{i\omega}{2} t - \frac{|\alpha|^2}{2}\right) \left(\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t\right) \exp(\alpha \mathbf{a}^\dagger) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t\right) \right) |0\rangle \end{aligned} \quad (3.46)$$

o\u00f9, dans la premi\u00e8re ligne, on a utilis\u00e9 que $(\mathbf{H} - \frac{\hbar\omega}{2}) |0\rangle = 0$. Ensuite on applique \u00e9q. (3.45) avec $\mathbf{A} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t$, $\mathbf{B} = \alpha \mathbf{a}^\dagger$ et, selon \u00e9q. (3.44), $c = -i\omega t$:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H} t\right) |\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i\omega}{2} t\right) \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} + \exp(-i\omega t) \alpha \mathbf{a}^\dagger\right) |0\rangle = e^{-\frac{i\omega}{2} t} |e^{-i\omega t} \alpha\rangle \equiv e^{-\frac{i\omega}{2} t} |\alpha(t)\rangle. \quad (3.47)$$

On conclut alors que, au temps t , l'état est toujours un état cohérent, mais avec un α dont l'argument a changé depuis $t = 0$ par $-\omega t$:

$$\alpha(t) = e^{-i\omega t} \alpha(0). \quad (3.48)$$

De plus, l'état est multiplié par un facteur de phase $e^{-\frac{i\omega}{2}t}$ (qui, pour rappel, n'est pas observable en soi). La fonction d'onde d'éq. (3.42) devient

$$\begin{aligned} \langle x | e^{-\frac{i\omega}{2}t} | \alpha(t) \rangle &= A \exp \left(-\frac{\hbar(x - \bar{x}(t))^2}{2m\omega} + ik(t)x - \frac{i\omega}{2}t \right), \\ \bar{x}(t) &= \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} (\operatorname{Re} \alpha(0) \cos(\omega t) + \operatorname{Im} \alpha(0) \sin(\omega t)), \\ k(t) &= \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} (\operatorname{Im} \alpha(0) \cos(\omega t) - \operatorname{Re} \alpha(0) \sin(\omega t)). \end{aligned} \quad (3.49)$$

On retrouve ainsi les équations de mouvement de l'oscillateur classique qui décrivent ici l'évolution temporelle de $\langle X \rangle = \bar{x}$ et de $\langle P \rangle = \hbar k$.

Les états cohérents sont utilisés dans les domaines de l'optique quantique et de la physique du laser (description des systèmes bosoniques aux grands nombres d'occupation). Mais les états cohérents et ses généralisations sont également importants en physique mathématique.

En fait, les états cohérents peuvent servir pour définir une *quantification* d'une théorie classique : une prescription d'obtenir les observables quantiques (les opérateurs hermitiens qui agissent sur un espace de Hilbert) à partir des observables classiques (les fonctions sur l'espace des phases). Pour esquisser cette approche, regardons l'espace de Hilbert $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ et les états cohérents de l'oscillateur harmonique comme définis ci-dessus. L'espace des phases des (q, p) est évidemment en correspondance avec les nombres complexes $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} p$. À tout point dans l'espace des phases correspond alors un état cohérent $|\alpha\rangle$ et vice-versa ; et dans cet état, $\langle P \rangle = p$ et $\langle X \rangle = q$. Étant donné une fonction classique $F(q, p)$, ou bien $F(\alpha, \alpha^*)$, on définit l'opérateur quantique F par

$$F = \int \frac{d\alpha d\alpha^*}{2\pi i} F(\alpha, \alpha^*) |\alpha\rangle\langle\alpha|. \quad (3.50)$$

Vu que l'on peut représenter les opérateurs a et a^\dagger par

$$a = \int \frac{d\alpha d\alpha^*}{2\pi i} \alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad a^\dagger = \int \frac{d\alpha d\alpha^*}{2\pi i} \alpha^* |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad (3.51)$$

(ce qui se démontre par action sur un état stationnaire $|n\rangle$), il est évident que les opérateurs

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \int \frac{d\alpha d\alpha^*}{2\pi i} (\alpha + \alpha^*) |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad P = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \int \frac{d\alpha d\alpha^*}{2\pi i} (\alpha^* - \alpha) |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (3.52)$$

sont en fait les opérateurs habituels X et P , qui vérifient leurs relations de commutateur canoniques habituelles. De même pour tout autre opérateur qui peut s'écrire en fonction de a et a^\dagger , ou bien de X et P . Éq. (3.50) définit donc un schéma de quantification pour obtenir une théorie quantique de la théorie classique.

3.3 L'oscillateur harmonique quantique d -dimensionnel

Définition : Produit tensoriel entre deux espaces de Hilbert

Le produit tensoriel des espaces de Hilbert sert à décrire des systèmes quantiques avec plus qu'un degré de liberté, par exemple, une particule en $d > 1$ dimensions avec plusieurs degrés de liberté de translation.

Soient \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 deux espaces de Hilbert. On définit leur *produit tensoriel* $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ comme l'espace de toutes les combinaisons linéaires des vecteurs $|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle$ avec $|\psi_1\rangle \in \mathcal{H}_1$ et $|\psi_2\rangle \in \mathcal{H}_2$. Un élément de $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ peut alors s'écrire comme

$$|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle + |\chi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle + \dots + |\zeta_1\rangle \otimes |\zeta_2\rangle.$$

Ici on identifie (*bilinéarité*)

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle \otimes (\alpha|\psi_2\rangle + |\phi_2\rangle) &= \alpha|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle, \\ (\alpha|\psi_1\rangle + |\phi_1\rangle) \otimes |\psi_2\rangle &= \alpha|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Autrement dit, $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ est l'espace vectoriel engendré par les vecteurs de base $\{|e_{1n}\rangle \otimes |e_{2m}\rangle\}$, où $\{|e_{1n}\rangle\}$ est une base de \mathcal{H}_1 et $\{|e_{2m}\rangle\}$ est une base de \mathcal{H}_2 .

L'espace $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ est lui-même un espace de Hilbert si on définit son produit scalaire par

$$\left\langle (|v\rangle \otimes |w\rangle) \middle| (|v'\rangle \otimes |w'\rangle) \right\rangle = \langle v|v'\rangle \langle w|w'\rangle \quad \forall |v\rangle, |v'\rangle \in \mathcal{H}_1, \quad |w\rangle, |w'\rangle \in \mathcal{H}_2. \quad (3.54)$$

Même si les vecteurs de $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ ne sont pas tous de la forme $|v\rangle \otimes |w\rangle$, il suffit de savoir comment agit le produit scalaire sur les vecteurs de cette forme pour le définir sans ambiguïté sur tout $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, grâce à la linéarité.

Si A et B sont des opérateurs qui agissent sur \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 respectivement, alors $A \otimes B$ agit sur $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, avec l'action sur vecteurs de la forme $|v\rangle \otimes |w\rangle$ donnée par

$$(A \otimes B)(|v\rangle \otimes |w\rangle) = (A|v\rangle) \otimes (B|w\rangle). \quad (3.55)$$

L'action de $A \otimes B$ sur tout autre vecteur dans $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, c.-à-d. sur des combinaisons linéaires de vecteurs de cette forme, est encore définie par linéarité.

Oscillateur harmonique en deux dimensions

Le hamiltonien d'un oscillateur 2-dimensionnel est

$$H = \frac{P_1^2 + P_2^2}{2m} + \frac{m}{2} (\omega_1^2 X_1^2 + \omega_2^2 X_2^2). \quad (3.56)$$

Cet hamiltonien est facile à diagonaliser parce que il est la somme des hamiltoniens de deux oscillateurs 1-dimensionnels H_1 et H_2 qui peuvent être regardés comme agissant sur deux espaces de Hilbert séparés \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 , donc le problème *factorise*. En fait, si $|n_1\rangle$ et $|n_2\rangle$ sont des états propres des oscillateurs 1-dimensionnels avec fréquences respectives ω_1 et ω_2 , alors un état propre du hamiltonien d'éq. (3.56) est donné par

$$|n_1 n_2\rangle \equiv |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2. \quad (3.57)$$

On peut maintenant écrire le hamiltonien d'éq. (3.56) comme opérateur agissant sur l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$:

$$H = H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2 = \frac{P_1^2 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes P_2^2}{2m} + \frac{m}{2} (\omega_1^2 X_1^2 \otimes \mathbb{1} + \omega_2^2 \mathbb{1} \otimes X_2^2). \quad (3.58)$$

Il agit notamment sur l'état $|n_1 n_2\rangle$ comme

$$\begin{aligned} H|n_1 n_2\rangle &= H(|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle) = H_1|n_1\rangle \otimes \mathbb{1}|n_2\rangle + \mathbb{1}|n_1\rangle \otimes H_2|n_2\rangle \\ &= \hbar\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle + |n_1\rangle \otimes \hbar\omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) |n_2\rangle \\ &= \hbar \left(\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \right) |n_1 n_2\rangle \end{aligned} \quad (3.59)$$

ce qui montre que $|n_1 n_2\rangle$ est en fait vecteur propre de H et donne la valeur propre correspondante. Ici on a utilisé la propriété bilinéaire du produit tensoriel et le fait que $|n_1\rangle$ et $|n_2\rangle$ sont des états propres de H_1 et H_2 avec valeurs propres $E_i = \hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2})$.

Dans la représentation de position, la fonction d'onde d'un tel état est donné par le produit des fonctions d'onde 1-dimensionnelles :

$$\psi_{n_1 n_2}(x_1, x_2) = \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2). \quad (3.60)$$

Plus que deux dimensions

Le hamiltonien d'un oscillateur d -dimensionnel est

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^d P_i^2 + \frac{m}{2} \sum_{i=1}^d \omega_i X_i^2. \quad (3.61)$$

Tout comme avant, le problème factorise : les états propres sont caractérisés par d nombres quantiques entiers n_i ($i = 1 \dots d$) et ils peuvent s'écrire comme produits des états propres 1-dimensionnels :

$$|n_1 n_2 \dots n_d\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_d\rangle. \quad (3.62)$$

Les valeurs propres correspondantes de H sont

$$E_{n_1 \dots n_d} = \hbar \sum_{i=1}^d \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.63)$$

et les fonctions d'onde sont les produits des fonctions d'onde 1-dimensionnelles.

Oscillateur isotrope, dégénérescence

Contrairement au cas 1-dimensionnel, il peut y avoir des *dégénérescences* des niveaux d'énergie des états excités. Regardons par exemple le cas spécial d'un oscillateur 2-dimensionnel *isotrope* (avec une seule fréquence $\omega_2 = \omega_1 = \omega$) :

$$H = \frac{P_1^2 + P_2^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (X_1^2 + X_2^2). \quad (3.64)$$

Il est évident que l'état $|0 1\rangle$ a la même énergie que l'état $|1 0\rangle$, à savoir $2\hbar\omega$, car il n'y a pas de distinction entre les deux directions spatiales. Toute combinaison linéaire

$$\alpha|0 1\rangle + \beta|1 0\rangle$$

est alors vecteur propre de H avec valeur propre $2\hbar\omega$ (énergie 2-fois dégénérée). Plus généralement, toute combinaison linéaire

$$\sum_{k=0}^n \alpha_k |(n-k) k\rangle$$

est vecteur propre de H avec valeur propre $\hbar\omega(n+1)$, $(n+1)$ -fois dégénérée.

Un état propre de H n'est donc plus caractérisé uniquement par son énergie mais il faut un deuxième "nombre quantique", correspondant à une deuxième observable qui commute avec H . Par exemple, on peut spécifier un état sans ambiguïté en donnant soit (n, n_1) soit (n, n_2) soit (n_1, n_2) .

Alternativement, on peut considérer l'opérateur L défini par

$$L = X_1 P_2 - X_2 P_1. \quad (3.65)$$

Cet opérateur est hermitien et commute avec H ; il représente l'observable de moment cinétique (qui est conservé dans ce système grâce à l'invariance par rotations de H). Son expression en fonction des opérateurs d'échelle est

$$L = i\hbar (a_1 a_2^\dagger - a_1^\dagger a_2). \quad (3.66)$$

Les états propres communs à H et L peuvent se construire à partir des états propres communs à H_1 et H_2 par une méthode algébrique, voir exercices.

Chapitre 4

Méthodes d'approximation

La théorie ça va, tant qu'il n'y a pas de calculs.

— Étudiant en licence de physique à Montpellier

4.1 Approximation WKB

La méthode WKB (nommée après Wentzel, Kramers et Brioullin) permet d'étudier analytiquement l'équation de Schrödinger dans une approximation dite *semi-classique* ; en gros, dans la limite $\hbar \rightarrow 0$.¹ On l'étudiera pour le cas d'une particule dans une dimension. L'objectif sera de résoudre (approximativement) l'équation de Schrödinger dans la représentation de position

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t). \quad (4.1)$$

On va se limiter aux états stationnaires ultérieurement, mais pour éclairer la connexion avec la physique classique, il convient de garder la dépendance du temps pour l'instant.

La fonction d'onde $\psi(x, t)$, comme toute fonction à valeurs complexes, peut toujours s'écrire en forme polaire

$$\psi(x, t) = R(x, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x, t)\right) \quad (4.2)$$

où R et S sont des fonctions réelles et $R \geq 0$. On insère cette décomposition dans l'équation de Schrödinger et on trouve

$$\begin{aligned} & i\hbar \left(\frac{\partial R}{\partial t} + R \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \right) e^{\frac{i}{\hbar} S} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial x^2} + 2 \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial R}{\partial x} + R \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + R \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 \right) e^{\frac{i}{\hbar} S} + V R e^{\frac{i}{\hbar} S}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Ordre \hbar^0

En comparant les coefficients des différentes puissances de \hbar , on trouve alors, à l'ordre \hbar^0 ,

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V(x) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (4.4)$$

Cette équation est bien connue en mécanique classique, il s'agit de l'*équation de Hamilton-Jacobi*. En mécanique, sa solution S s'appelle *fonction principale de Hamilton* et elle est fonction génératrice

1. Plus précisément, puisque \hbar est une quantité dimensionnelle, dans la limite $\hbar/s \ll 1$ où s est une combinaison appropriée des paramètres caractéristiques du problème avec la même dimension que \hbar .

d'une transformation canonique qui trivialisent l'équation de mouvement. On résout l'équation de Hamilton-Jacobi, pour une fonction hamiltonienne qui ne dépend pas du temps, en posant

$$S(x, t) = W(x) - Et \quad (4.5)$$

où la fonction W et la constante E restent à déterminer. Si $E > V(x)$, alors on obtient

$$\frac{\partial W}{\partial x} = \pm \sqrt{2m(E - V(x))} \Leftrightarrow W(x) = \pm \int^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} \quad (4.6)$$

et donc

$$S(x, t) = \pm \int^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} - Et. \quad (4.7)$$

Ordre \hbar^1

En comparant les termes de l'ordre \hbar dans éq. (4.3), on trouve

$$\frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{1}{2} R \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + m \frac{\partial R}{\partial t} = 0. \quad (4.8)$$

Si ψ représente un état stationnaire, alors $\frac{\partial R}{\partial t} = 0$ et on trouve

$$\frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{R}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \quad (4.9)$$

ce qui devient, avec éq. (4.7),

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial x} = \frac{V'(x)}{4(E - V(x))}. \quad (4.10)$$

On a alors $\frac{\partial}{\partial x} \log R(x) = -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial x} \log(E - V(x))$ et donc

$$R(x) = \frac{A}{(E - V(x))^{1/4}} \quad (4.11)$$

avec une constante A .

Résumé pour le cas $E > V(x)$:

Pour un état stationnaire, dans l'approximation où les termes d'ordre supérieur en \hbar sont négligés, et sur des domaines où $E > V(x)$, la fonction d'onde vérifie

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (4.12)$$

où $\psi(x)$ est une solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui prend la forme

$$\begin{aligned} \psi(x) = \frac{1}{(E - V(x))^{1/4}} & \left(A_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))}\right) \right. \\ & \left. + A_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))}\right) \right). \end{aligned} \quad (4.13)$$

La solution avec une fonction d'onde spatiale réelle peut alors s'écrire

$$\psi(x) = \frac{A}{(E - V(x))^{1/4}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} - \theta\right). \quad (4.14)$$

Ici A , θ et E sont des constantes réelles que l'on n'a pas encore déterminées.

Le cas $E < V(x)$:

Le même raisonnement ne peut pas être appliqué aux les domaines où $E < V(x)$; en fait une particule classique ne pourrait pas pénétrer dans ces domaines. En mécanique quantique, la fonction d'onde ne s'y annule pas, mais elle devient exponentiellement décroissante. On peut vérifier que, dans la même approximation, elle est donnée par la continuation analytique de (4.13),

$$\psi(x) = \frac{1}{(V(x) - E)^{1/4}} \left(B_1 \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int^x dx' \sqrt{2m(V(x') - E)} \right) + B_2 \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int^x dx' \sqrt{2m(V(x') - E)} \right) \right). \quad (4.15)$$

Le cas $E \approx V(x)$:

Sous quelles conditions est-ce que les termes d'ordre \hbar^2 dans éq. (4.3) sont effectivement négligeables ? En particulier, on avait négligé le terme $\hbar \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}$ devant $\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2$, alors il faut que

$$\hbar \left| \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right| \ll \left| \frac{\partial S}{\partial x} \right|^2 \Leftrightarrow \frac{\hbar m |V'(x)|}{\sqrt{2m(E - V(x))}} \ll 2m(E - V(x)) \quad (4.16)$$

en supposant toujours que $E > V(x)$; ou bien

$$\frac{\hbar}{p(x)} \ll \frac{2(E - V(x))}{|V'(x)|} \quad (4.17)$$

avec $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}$ la quantité de mouvement d'une particule classique d'énergie totale E et énergie potentielle $V(x)$. Pour que l'approximation soit justifiée, il faut alors que la longueur d'onde de de Broglie $\lambda = 2\pi\hbar/p$ soit petite sur l'échelle typique de la variation spatiale du potentiel $V(x)$. Une condition similaire se trouve pour les régions où $E < V(x)$.

Ces conditions ne sont pas satisfaites proche des "points tournants classiques" du potentiel, c.-à-d. des points x_0 où $V(x_0) = E$. Afin de déterminer la fonction d'onde au voisinage des x_0 , la procédure est différente : on linéarise le potentiel

$$V(x) = E + V'(x_0)(x - x_0) + \underbrace{\mathcal{O}((x - x_0)^2)}_{\text{négligeable pour } x \text{ proche de } x_0} \quad (4.18)$$

et on trouve la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V'(x_0)(x - x_0) \psi = 0 \quad (4.19)$$

qui est donnée par

$$\psi(x) = C_1 \text{Ai} \left(\left(\frac{2mV'(x_0)}{\hbar^2} \right)^{1/3} (x - x_0) \right) + C_2 \text{Bi} \left(\left(\frac{2mV'(x_0)}{\hbar^2} \right)^{1/3} (x - x_0) \right). \quad (4.20)$$

Ici Ai et Bi sont des fonctions spéciales qui s'appellent *fonctions d'Airy* (de première et de seconde espèce).

Résumé :

Afin de déterminer une forme approximative de la fonction d'onde d'une particule d'énergie E avec la méthode WKB, il faut séparer le domaine de solution en plusieurs régions (voir fig. 4.1 :

- Sur les intervalles où $E \gg V(x)$, on utilise la solution d'éq. (4.14) (régions I),
- Sur les intervalles où $V(x) \gg E$, on utilise la solution d'éq. (4.15) (régions II),
- sur les intervalles autour des points tournants, on utilise la solution d'éq. (4.20) (régions III).

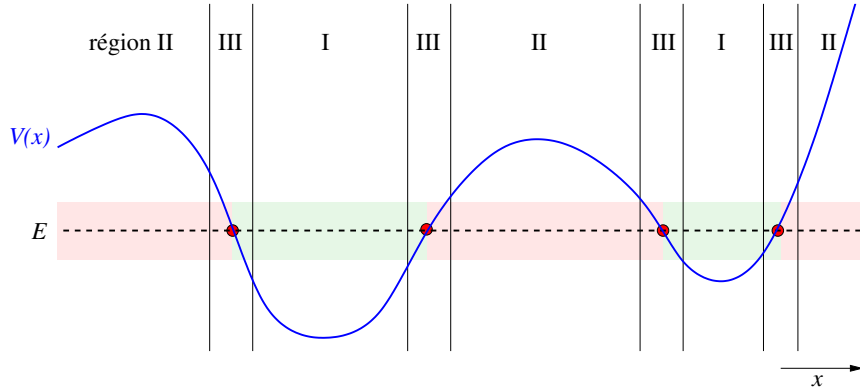


FIGURE 4.1 – Les différentes régions pour une particule d'énergie E dans un potentiel $V(x)$. Les points tournants sont marqués en rouge. En rose, les domaines inaccessibles à une particule classique ($E < V(x)$). En vert, les domaines accessibles à une particule classique ($E \geq V(x)$). Dans les régions I, la fonction d'onde est oscillatoire et dans les régions II, elle est exponentielle. Dans les régions III, proche des points tournants, l'approximation WKB n'est pas valide ; pour l'interpolation entre les régions I et les régions II on utilise les fonctions d'Airy.

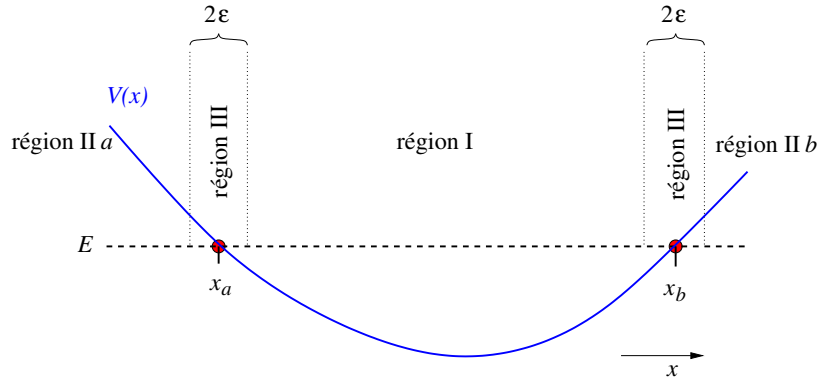


FIGURE 4.2 – Une particule dans un potentiel avec deux points tournants x_a et x_b .

- Enfin il faut imposer des conditions de continuité aux jonctions et des conditions appropriées aux asymptotes $x \rightarrow \pm\infty$ afin de fixer les normalisations A, B_i, C_i (à un facteur global près), les phases θ et l'énergie E . Il y aura généralement plusieurs solutions discrètes, correspondant aux différents vecteurs propres du hamiltonien.

Cette procédure peut être regardée comme une généralisation du traitement standard d'un potentiel constant par morceaux (par exemple, un puits ou une barrière de potentiel), voir Mécanique Quantique 1.

Cas special : deux points tournants

Regardons en plus de détail le cas avec seulement deux points tournants x_a et x_b . Un potentiel exemplaire est tracé dans fig. 4.2. La fonction d'onde doit décroître exponentiellement vers $x \rightarrow -\infty$ et vers $x \rightarrow \infty$ afin que la fonction d'onde soit normalisable, ce qui donne $B_2 = 0$ dans la région IIa et $B_1 = 0$ dans la région IIb. Dans les régions II, la fonction d'onde sera alors

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{B_2^{(a)}}{(V(x) - E)^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_a} dx' \sqrt{2m(V(x') - E)}\right) & (-\infty < x < x_a - \varepsilon), \\ \psi(x) &= \frac{B_1^{(b)}}{(V(x) - E)^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_b}^x dx' \sqrt{2m(V(x') - E)}\right) & (x_b + \varepsilon < x < \infty). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Dans la région I, la fonction d'onde pourra s'écrire

$$\left. \begin{aligned} \text{soit } \psi(x) &= \frac{A^{(a)}}{(E - V(x))^{1/4}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_a}^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} - \theta^{(a)}\right) \\ \text{soit } \psi(x) &= \frac{A^{(b)}}{(E - V(x))^{1/4}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_b} dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} - \theta^{(b)}\right) \end{aligned} \right\} (x_a + \varepsilon < x < x_b - \varepsilon). \quad (4.22)$$

Une étude détaillée du comportement asymptotique des fonctions d'Airy, utilisées pour interpoler entre la région I et les régions II, donne les *conditions de jonction*

$$\begin{aligned} A^{(a)} &= \pm 2 B_2^{(a)}, & \theta^{(a)} &= \frac{\pi}{4} & \text{à } x_a, \\ A^{(b)} &= \pm 2 B_1^{(b)}, & \theta^{(b)} &= \frac{\pi}{4} & \text{à } x_b. \end{aligned} \quad (4.23)$$

En particulier, dans la région I on a

$$\begin{aligned} &\frac{A^{(a)}}{(E - V(x))^{1/4}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_a}^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} - \frac{\pi}{4}\right) \\ &= \psi(x) \\ &= \frac{A^{(b)}}{(E - V(x))^{1/4}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_b} dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} - \frac{\pi}{4}\right) \\ &= \frac{A^{(b)}}{(E - V(x))^{1/4}} \cos\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_b} dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} + \frac{\pi}{4}\right). \end{aligned} \quad (4.24)$$

En comparant la première et la dernière ligne, on obtient une *condition sur les énergies possibles* : les arguments du cosinus doivent coïncider, à part une phase qui est un multiple entier de π , afin d'avoir une fonction d'onde unique. Il faut alors que

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_a}^x dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} - \frac{\pi}{4} = -\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_b} dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} + \frac{\pi}{4} + n\pi, \quad n \in \mathbb{N} \quad (4.25)$$

d'où

$$\boxed{\int_{x_a}^{x_b} dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} = \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad n \in \mathbb{N}.} \quad (4.26)$$

Cette expression correspond à la condition de quantification heuristique de Sommerfeld et Wilson dans la théorie des quanta pré-MQ, sauf pour le terme $\frac{\pi\hbar}{2}$. Elle permet d'approximativement déterminer les possibles niveaux d'énergies.

Exemple

On va calculer les niveaux d'énergie d'une particule dans un potentiel triangulaire (esquissé dans fig. 4.3) avec la méthode WKB. Le système physique correspondant pourrait être un neutron dans le champ gravitationnel de la terre, réfléti par un miroir à $x = 0$, voir exercices. Certains états liés entre un quark et un antiquark (*quarkonia*) peuvent également être modélisés par un potentiel de cette forme, ainsi que des hétérojonctions dans la physique des semi-conducteurs. L'équation de Schrödinger pour le potentiel triangulaire peut être résolue exactement avec des fonctions d'Airy, vu qu'il s'agit de nouveau d'un potentiel linéaire ; cf. encore les exercices pour les détails. Ici on utilisera la solution analytique pour vérifier la qualité de l'approximation WKB.

On pose alors

$$V(x) = \begin{cases} mgx & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases}. \quad (4.27)$$

La barrière de potentiel infinie à $x = 0$ donne la condition aux limites $\psi(0) = 0$. On pourrait modifier le formalisme de WKB pour la prendre en compte, mais il est plus facile d'étudier un potentiel modifié :

$$\hat{V}(x) = mg|x| \quad \forall x. \quad (4.28)$$

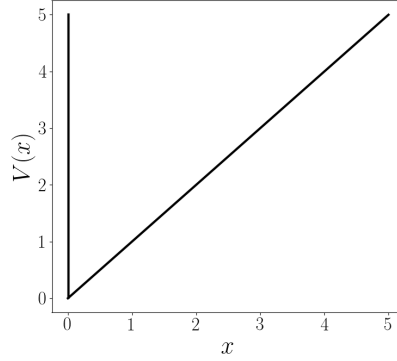


FIGURE 4.3 – Potentiel triangulaire, linéaire pour $x > 0$ avec une barrière infinie à $x = 0$.

Puisque \hat{V} est une fonction paire, toutes les fonctions d'onde des états stationnaires auront une parité définie : soit $\psi(x) = -\psi(-x)$ soit $\psi(x) = \psi(-x)$. Les fonctions d'onde impaires vérifient $\psi(0) = 0$, alors elles correspondent précisément aux fonctions d'onde du potentiel triangulaire V d'éq. (4.27).

Avec le potentiel \hat{V} , (4.26) devient

$$\frac{1}{\hbar} \int_{-E/mg}^{E/mg} dx' \sqrt{2m(E - mg|x'|)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (4.29)$$

L'intégrale est

$$\begin{aligned} \int_{-E/mg}^{E/mg} dx' \sqrt{2m(E - mg|x'|)} &= 2 \int_0^{E/mg} dx' \sqrt{2m(E - mgx')} \\ &= -\frac{2}{3m^2g} \left[(2m(E - mgx'))^{3/2} \right]_0^{E/mg} = \frac{2(2mE)^{3/2}}{3m^2g}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Si on se limite aux n impairs, correspondant aux fonctions d'onde impaires qui vérifient la condition aux limites $\psi(0) = 0$, alors $n = 2k + 1$ avec $k \in \mathbb{N}$. Enfin on obtient pour les niveaux d'énergie du potentiel V dans l'approximation WKB

$$E_k = \frac{(3\pi(k + \frac{3}{4}))^{2/3}}{2} (mg^2\hbar^2)^{1/3} \quad (k \in \mathbb{N}). \quad (4.31)$$

Voir table 4.1 pour une comparaison numérique avec la solution exacte ; on s'aperçoit que l'approximation est en fait très bonne.

k	E_k (WKB)	E_k (exact)
0	1.8416	1.8558
1	3.2397	3.2446
2	4.3790	4.3817
3	5.3848	5.3866
4	6.3040	6.3053
5	7.1603	7.1613
6	7.9681	7.9689
7	8.7368	8.7375
8	9.4730	9.4736

TABLE 4.1 – Les premiers niveaux énergétiques du potentiel triangulaire en unités de $(mg^2\hbar^2)^{1/3}$, calculés dans l'approximation WKB et avec la solution exacte. L'erreur relative est de l'ordre 10^{-2} pour $k = 0$ et de l'ordre 10^{-4} pour $k = 8$.

4.2 Théorie des perturbations indépendantes du temps sans dégénérescence

Dans la suite, on étudiera l'équation de Schrödinger indépendante du temps; notre objectif sera alors de nouveau de trouver les niveaux d'énergie et les états propres d'un hamiltonien donné. Les cas où le hamiltonien peut être diagonalisé analytiquement sont rares; typiquement il faut recourir aux méthodes numériques. Cependant, pour un système qui est "proche" d'un système analytiquement soluble, dans un sens approprié, on peut obtenir des résultats approximatifs analytiquement par la *théorie des perturbations*. Ce formalisme trouve ses applications non seulement en mécanique quantique, mais aussi dans certains domaines de la mécanique classique (la mécanique céleste notamment), en théorie quantique des champs et en cosmologie, pour ne mentionner que quelques exemples.

Le point de départ est un hamiltonien qui peut être paramétré comme

$$H = H_0 + \lambda W \quad (4.32)$$

où H_0 est un hamiltonien soluble dont on connaît le spectre et les états propres exactement, tant que W est le *hamiltonien de perturbation* avec λ un paramètre réel. Puis, on cherche des expressions pour les états propres et les valeurs propres de H sous forme de *séries entières* en λ . En général on ne peut pas s'attendre qu'une telle série de perturbation converge, typiquement il s'agit d'une *série asymptotique* divergente. La théorie des perturbations est pourtant utile si les premiers termes de la série donnent une bonne approximation au résultat exact pour λ suffisamment petit (ce qui peut être difficile à vérifier a priori).

Supposons que les états propres normalisés $|\psi_n^{(0)}\rangle$ de H_0 et ses valeurs propres $E_n^{(0)}$ soient connus. Ils vérifient

$$H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (4.33)$$

et les $|\psi_n^{(0)}\rangle$ forment une base orthonormale de l'espace de Hilbert. On regardera d'abord le cas où les valeurs propres de H_0 sont tous non dégénérées. Écrivons les états propres inconnus $|\psi_n\rangle$ de H et ses valeurs propres E_n comme

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3), \quad (4.34)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (4.35)$$

Ici on a utilisé que les $|\psi_n^{(0)}\rangle$ forment une base par rapport à laquelle tout vecteur $|\psi_n\rangle$ peut être décomposé. On a choisi la normalisation de $|\psi_n\rangle$ telle que $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$;² de ce fait, les sommes n'incluent pas le terme $k = n$. Les coefficients $c_{nk}^{(1)}$, $c_{nk}^{(2)}$, $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ sont à déterminer.³ On substitue les eqs. (4.32), (4.34) et (4.35) dans l'équation de Schrödinger

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (4.36)$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda W) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \\ = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned} \quad (4.37)$$

2. La seule motivation pour ce choix est de ne pas trop encombrer la notation. Cependant, il est possible de passer aux états normalisés, vérifiant $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$, à tout moment si on le souhaite.

3. On s'est limité au second ordre en λ ici, mais en principe on pourrait poursuivre cette méthode jusqu'à un ordre quelconque.

On réarrange afin de comparer les coefficients des différentes puissances de λ jusqu'à λ^2 :

$$\begin{aligned} & \text{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \left(\text{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \text{W} |\psi_n^{(0)}\rangle \right) + \lambda^2 \left(\text{W} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \text{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \\ & = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \left(E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \\ & \quad + \lambda^2 \left(E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) \end{aligned} \quad (4.38)$$

À l'ordre λ^0 on retrouve alors éq. (4.33), comme attendu, car dans la limite $\lambda \rightarrow 0$, il faut retrouver l'équation de Schrödinger pour le système sans perturbation.

À l'ordre λ , on a

$$\text{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \text{W} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (4.39)$$

ou bien, après réarrangement et en utilisant que $\text{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle$,

$$\sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) |\psi_k^{(0)}\rangle + \left(\text{W} - E_n^{(1)} \right) |\psi_n^{(0)}\rangle = 0. \quad (4.40)$$

On multiplie éq. (4.40) à la gauche par $\langle \psi_m^{(0)} |$ avec $n \neq m$ pour trouver l'expression de $c_{nm}^{(1)}$:

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \text{W} \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (4.41)$$

Ici on a utilisé que $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \delta_{mk}$ et on a défini l'élément de matrice de l'opérateur W par

$$\langle \text{W} \rangle_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \text{W} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (4.42)$$

Notons que, par hypothèse, les énergies $E_n^{(0)}$ sont non dégénérées, alors le dénominateur dans éq. (4.41) est toujours non nul.

On multiplie éq. (4.40) à la gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$ pour trouver l'expression de $E_n^{(1)}$:

$$E_n^{(1)} = \langle \text{W} \rangle_{nn}, \quad (4.43)$$

ce qui est simplement la moyenne du hamiltonien perturbateur dans l'état non perturbé.

À l'ordre λ^2 , on a

$$\text{W} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \text{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle = E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle. \quad (4.44)$$

On multiplie éq. (4.44) à la gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$ pour trouver

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \text{W} | \psi_k^{(0)} \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \text{W} \rangle_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (4.45)$$

On multiplie éq. (4.44) à la gauche par $\langle \psi_m^{(0)} |$ avec $m \neq n$ pour trouver

$$\begin{aligned} c_{nm}^{(2)} & = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \text{W} | \psi_k^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} c_{nm}^{(1)} \right) \\ & = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\sum_{k \neq n} \frac{\langle \text{W} \rangle_{mk} \langle \text{W} \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - \frac{\langle \text{W} \rangle_{nn} \langle \text{W} \rangle_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

Résumé :

Les niveaux d'énergie E_n du système perturbé sont donnés en fonction des niveaux d'énergie $E_n^{(0)}$ du système non perturbé comme

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle W \rangle_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle W \rangle_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (4.47)$$

Les états propres correspondants (non normalisés) sont donnés en fonction des états propres normalisés du système non perturbé $|\psi_n^{(0)}\rangle$ comme

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle = & |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle W \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle \\ & + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left(\sum_{\ell \neq n} \frac{\langle W \rangle_{k\ell} \langle W \rangle_{\ell n}}{E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)}} - \frac{\langle W \rangle_{nn} \langle W \rangle_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right) |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3). \end{aligned} \quad (4.48)$$

Ici $\langle W \rangle_{kn}$ est l'élément de matrice du hamiltonien de perturbation W par rapport à la base des $|\psi_n^{(0)}\rangle$,

$$\langle W \rangle_{kn} = \langle \psi_k^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (4.49)$$

On pourrait poursuivre le calcul afin de trouver des expressions pour les termes d'ordre λ^3 ou supérieurs, et d'ainsi améliorer la précision de l'approximation.

Exemple : Particule dans une boîte avec perturbation linéaire

On va appliquer le formalisme de la théorie des perturbations à une particule dans une boîte (un puits de potentiel infiniment profond) en une dimension :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & x \leq 0 \text{ ou } x \geq L \end{cases} \quad (4.50)$$

À ce potentiel on ajoute une perturbation linéaire. Pour faciliter le calcul, il convient d'aussi inclure un terme constant dans le potentiel de perturbation⁴ tel qu'il prend la forme

$$W = \left(x - \frac{L}{2}\right) F \quad (4.51)$$

avec F une constante de dimension force. Effectivement on a donné une pente au fond du puits, voir le panneau gauche de fig. 4.4.

On va traiter le problème dans la représentation de position. Les fonctions d'onde des états stationnaires de H_0 et ses énergies sont bien connues :

$$\psi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (4.52)$$

On peut déterminer $\langle W \rangle_{nn}$ quasiment sans calcul : par réflexion $x \rightarrow L - x$ par rapport au point de milieu $x = L/2$, toutes les fonctions d'onde $\psi_n^{(0)}$ sont soit paires soit impaires (car $\sin \frac{n\pi(L-x)}{L} = (-1)^n \sin \frac{n\pi x}{L}$; voir le panneau droit de fig. 4.4). Alors leurs carrés sont tous pairs et donc l'intégrande est impaire dans l'expression de $\langle W \rangle_{nn}$, d'où

$$\langle W \rangle_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_n^{(0)} \rangle = F \int_0^L dx \psi_n^{(0)}(x) \left(x - \frac{L}{2}\right) \psi_n^{(0)}(x) = 0. \quad (4.53)$$

4. Au niveau du résultat final, cette constante ne fait que décaler toutes les énergies propres par $-\lambda FL/2$.

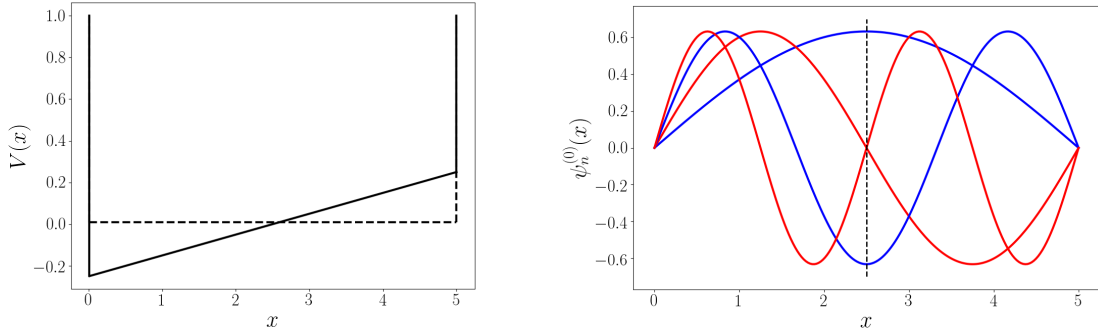


FIGURE 4.4 – La particule dans une boîte avec une perturbation linéaire pour un choix exemplaire de paramètres : $m = 1$, $L = 5$, $F = 1$, $\lambda = 0.1$ en unités où $\hbar = 1$. A gauche, le potentiel sans perturbation (ligne interrompue) et avec le terme de perturbation inclus (ligne solide). A droite, on s'aperçoit que les fonctions propres sinusoïdales $\psi_n^{(0)}$ du hamiltonien non perturbé sont soit paires (courbes bleues, n impair) soit impaires (courbes rouges, n pair) par réflexion par rapport au point de milieu $x = L/2$.

Calculons maintenant $\langle W \rangle_{nk}$ avec $k \neq n$: Le terme constant dans W ne contribue pas (car $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 0$ si $k \neq n$), d'où

$$\begin{aligned} \langle W \rangle_{nk} &= \langle \psi_n^{(0)} | W | \psi_k^{(0)} \rangle = \frac{2F}{L} \int_0^L dx x \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{k\pi x}{L} \\ &= \frac{F}{L} \int_0^L dx x \left(\cos \frac{(n-k)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+k)\pi x}{L} \right). \end{aligned} \quad (4.54)$$

On a

$$\int dx x \cos(\alpha x) = \frac{x}{\alpha} \sin(\alpha x) + \frac{1}{\alpha^2} \cos(\alpha x) + \text{cste.} \quad \text{si } \alpha \neq 0, \quad (4.55)$$

et donc

$$\begin{aligned} \langle W \rangle_{nk} &= \frac{F}{L} \int_0^L dx x \left(\cos \frac{(n-k)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+k)\pi x}{L} \right) \\ &= \frac{F}{L} \left[\frac{xL}{(n-k)\pi} \sin \frac{(n-k)\pi x}{L} + \frac{L^2}{(n-k)^2\pi^2} \cos \frac{(n-k)\pi x}{L} \right. \\ &\quad \left. - \frac{xL}{(n+k)\pi} \sin \frac{(n+k)\pi x}{L} - \frac{L^2}{(n+k)^2\pi^2} \cos \frac{(n+k)\pi x}{L} \right]_0^L. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Or $\sin(\ell\pi) = 0$ et $\cos(\ell\pi) = (-1)^\ell$ pour tout $\ell \in \mathbb{N}$, alors

$$\begin{aligned} \langle W \rangle_{nk} &= \frac{F}{L} \left(\frac{L^2}{(n-k)^2\pi^2} ((-1)^{n-k} - 1) - \frac{L^2}{(n+k)^2\pi^2} ((-1)^{n+k} - 1) \right) \\ &= \begin{cases} 0 & n+k \text{ pair,} \\ -\frac{2FL}{\pi^2} \left(\frac{1}{(n-k)^2} - \frac{1}{(n+k)^2} \right) = -\frac{8FLnk}{(n^2-k^2)^2\pi^2}, & n+k \text{ impair.} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Avec ces éléments de matrice, on peut maintenant calculer les corrections aux niveaux d'énergie et aux fonctions d'onde des état stationnaires selon éqs. (4.47) et (4.48). Notamment, la somme pour la correction des niveaux énergétiques au deuxième ordre peut être calculée exactement :

$$E_n^{(2)} = \frac{mF^2L^4}{24\pi^4\hbar^2} \left(\frac{\pi^2}{n^2} - \frac{15}{n^4} \right). \quad (4.58)$$

L'effet des corrections des premiers deux ordres est illustré pour un choix exemplaire de paramètres dans fig. 4.5. La figure à droite montre comment la qualité de l'approximation s'améliore quand on

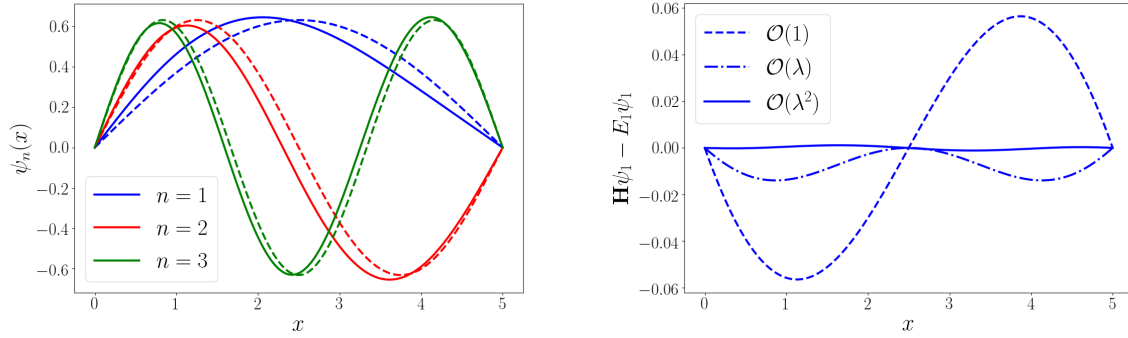


FIGURE 4.5 – À gauche, les fonctions d’onde des premiers trois modes à l’ordre λ^0 (c.-à.-d. les fonctions sinusoïdales $\psi_n^{(0)}(x)$, lignes interrompues) et les fonctions d’onde incluant les corrections jusqu’à l’ordre λ^2 (lignes continues). À droite, pour l’état fondamental, $H\psi_1 - E_1\psi_1$ avec des corrections à différents ordres inclus dans ψ_1 et E_1 selon éqs. (4.47), (4.48) et (4.57). Visiblement l’approximation devient plus précise aux ordres supérieurs.

n	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(0)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$
1	0.197	0.184
2	0.790	0.794
3	1.777	1.779

TABLE 4.2 – Les énergies à l’ordre λ^0 et à l’ordre λ^2 des premiers trois modes pour les mêmes valeurs de paramètres que dans fig. 4.4. (On note que $E_n^{(1)} = 0$ ici car $\langle W \rangle_{nn} = 0$.)

inclut les termes de correction d’ordre supérieur. Les décalages des premiers niveaux d’énergie sont donnés dans tableau 4.2.

Exemple : Oscillateur anharmonique

Pour ce deuxième exemple, on retourne au hamiltonien de l’oscillateur harmonique 1-dimensionnel,

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}X^2 \quad (4.59)$$

auquel on ajoute un terme de perturbation

$$\lambda W = \lambda \hbar \omega \left(\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} X \right)^p, \quad p \in \mathbb{N}. \quad (4.60)$$

- Pour $p = 0$ c’est l’ajout d’une constante $\lambda \hbar \omega$ au potentiel, ce qui cause un décalage de tous les niveaux d’énergie par $\lambda \hbar \omega$ sans influencer la forme des états stationnaires. En théorie des perturbations, $\langle W \rangle_{nn} = \hbar \omega$ et $\langle W \rangle_{nn'} = 0$ pour $n \neq n'$, alors l’effet est exactement décrit au premier ordre et toutes les corrections des ordres supérieures sont zéro.
- Pour la solution exacte du système avec $p = 1$, voir la discussion de la polarisabilité de l’oscillateur harmonique dans section 3.1. En théorie des perturbations,

$$\begin{aligned} \langle W \rangle_{nn'} &= \sqrt{2m\hbar\omega^3} \langle n | X | n' \rangle = \sqrt{2m\hbar\omega^3} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | (a^\dagger + a) | n' \rangle \\ &= \hbar \omega (\sqrt{n} \delta_{n,n'+1} + \sqrt{n+1} \delta_{n,n'-1}) \end{aligned} \quad (4.61)$$

Le décalage des niveaux d’énergie est alors 0 au premier ordre. Au second ordre on trouve

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle W \rangle_{nn'}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} = \frac{|\langle W \rangle_{n,n+1}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{|\langle W \rangle_{n,n-1}|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \\ &= \lambda^2 \hbar^2 \omega^2 \left(\frac{n+1}{\hbar \omega (n - (n+1))} + \frac{n}{\hbar \omega (n - (n-1))} \right) = -\lambda^2 \hbar \omega. \end{aligned} \quad (4.62)$$

ce qui est le résultat exact de section 3.1. Pour retrouver les fonctions d'onde il faudrait travailler un peu plus (on ne détaillera pas le calcul ici).

- Pour $p = 2$ il s'agit de nouveau d'un oscillateur harmonique mais avec fréquence $\omega\sqrt{1+4\lambda}$, alors le système est encore exactement soluble. Voir les exercices pour une comparaison entre la solution exacte et le résultat obtenu en théorie des perturbations.
- Pour $p \geq 3$ il n'existe plus de solution exacte ; c'est pour ces cas que la théorie des perturbations devient vraiment utile. En titre d'exemple, on calcule le décalage des niveaux énergétiques au premier ordre pour $p = 4$: le hamiltonien de perturbation est

$$\lambda W = \lambda \frac{4m^2\omega^3}{\hbar} X^4 = \lambda \hbar \omega (a + a^\dagger)^4. \quad (4.63)$$

Pour calculer $\langle W \rangle_{nn} = \langle n|W|n \rangle$, il faut développer $(a + a^\dagger)^4$ en ne gardant que les termes qui contiennent deux puissances de a et deux puissances de a^\dagger (les autres ne contribuent pas car $\langle n|n' \rangle = 0$ si $n \neq n'$). On a donc

$$\langle W \rangle_{nn} = \hbar \omega \langle n | (a^2 a^{\dagger 2} + a a^\dagger a a^\dagger + a a^{\dagger 2} a + a^{\dagger 2} a^2 + a^\dagger a a^\dagger a + a^\dagger a^2 a^\dagger) | n \rangle. \quad (4.64)$$

Puis on échange l'ordre des opérateurs a et a^\dagger (en utilisant que $[a, a^\dagger] = 1$) afin d'exprimer tous les termes en fonction de l'opérateur $N = a^\dagger a$:

$$\begin{aligned} a^\dagger a a^\dagger a &= N^2, \\ a^\dagger a^2 a^\dagger &= a^\dagger a a^\dagger a + a^\dagger a [a, a^\dagger] = a^\dagger a a^\dagger a + a^\dagger a = N^2 + N, \\ a^{\dagger 2} a^2 &= a^\dagger a a^\dagger a - a^\dagger [a, a^\dagger] a = a^\dagger a a^\dagger a - a^\dagger a = N^2 - N, \\ a a^{\dagger 2} a &= [a, a^\dagger] a^\dagger a + a^\dagger a a^\dagger a = a^\dagger a a^\dagger a + a^\dagger a = N^2 + N, \\ a a^\dagger a a^\dagger &= a^\dagger a^2 a^\dagger + [a, a^\dagger] a a^\dagger = a^\dagger a^2 a^\dagger + a a^\dagger = a^\dagger a^2 a^\dagger + [a, a^\dagger] + a^\dagger a = a^\dagger a^2 a^\dagger + a^\dagger a + 1 \\ &= a^\dagger a a^\dagger a + 2 a^\dagger a + 1 = N^2 + 2N + 1, \\ a^2 a^{\dagger 2} &= a a^\dagger a a^\dagger + [a, a^\dagger] a^\dagger = a a^\dagger a a^\dagger + a a^\dagger = a a^\dagger a a^\dagger + [a, a^\dagger] + a^\dagger a = a a^\dagger a a^\dagger + a^\dagger a + 1 \\ &= a^\dagger a a^\dagger a + 3 a^\dagger a + 2 = N^2 + 3N + 2. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Enfin, sachant que $\langle n|N|n \rangle = n$ et que $\langle n|N^2|n \rangle = n^2$, on a

$$E_n^{(1)} = \langle W \rangle_{nn} = \hbar \omega \langle n | (6N^2 + 6N + 3) | n \rangle = 3\hbar \omega (2n^2 + 2n + 1). \quad (4.66)$$

4.3 Théorie des perturbations indépendantes du temps avec dégénérescence

Le formalisme de la section précédente doit être modifié si les valeurs propres du hamiltonien H_0 sont dégénérées. Dans la limite $\lambda \rightarrow 0$, il faut que tout état propre du système perturbé tende vers un des états propres du système sans perturbations, mais si ces derniers ne sont plus uniquement caractérisés par leurs énergies respectives, il n'est plus clair a priori à quelle combinaison linéaire d'états dégénérés on s'approchera. De plus, visiblement les expressions éq. (4.47) et éq. (4.48) deviennent singulières si les énergies aux dénominateurs ne sont pas toutes différentes.

On peut résoudre ces complications par un choix de base approprié. En fait les singularités dans éq. (4.47) et éq. (4.48) ne sont présents que si $\langle W \rangle_{kn} \neq 0$ pour $k \neq n$, ce qui indique déjà le choix de base qui s'impose : Il faut que la perturbation soit *diagonale* dans la base des $|\psi_n^{(0)}\rangle$ sur l'espace propre dégénéré.

En titre d'exemple, regardons un système avec seulement deux niveaux énergétiques, dont un deux fois dégénéré :

$$H_0 = \begin{pmatrix} H_1 & 0 & 0 \\ 0 & H_2 & 0 \\ 0 & 0 & H_2 \end{pmatrix}. \quad (4.67)$$

Une base orthonormale d'états propres de H_0 est

$$|\psi_1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\psi_2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad |\psi_3^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\beta^* \\ \alpha^* \end{pmatrix}, \quad (4.68)$$

pour un binôme de nombres $(\alpha, \beta) \in \mathbb{C}^2 \setminus \{(0, 0)\}$ quelconque. Les états $|\psi_2^{(0)}\rangle$ et $|\psi_3^{(0)}\rangle$ sont dégénérés avec énergie $E_2^{(0)} = E_3^{(0)} = H_2$. En théorie des perturbations, on choisira α et β de sorte que le hamiltonien de perturbation est diagonale sur le sous-espace des états dégénérés. Par exemple, si

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \\ 0 & \epsilon & 0 \end{pmatrix} \quad (4.69)$$

alors il convient de choisir $\alpha = \beta = 1$. Si par contre la perturbation est déjà diagonale par rapport à la base standard,

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix}, \quad (4.70)$$

alors on choisira cette dernière en posant $\alpha = 1$ et $\beta = 0$. Pour une perturbation générale,

$$W = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12}^* & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13}^* & \epsilon_{23}^* & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (4.71)$$

il faut choisir α et β de la sorte que la sous-matrice 2×2 correspondant à l'espace propre dégénéré

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{23}^* & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

est diagonalisée. Dans cette base les formules éq. (4.47) et (4.48) peuvent s'appliquer sans tomber sur des singularités, car $\langle W \rangle_{23} = \langle W \rangle_{32} = 0$, c.-à-d. les coefficients des termes $\propto 1/(E_2^{(0)} - E_3^{(0)})$ s'annulent.

Chapitre 5

Le moment cinétique en mécanique quantique

La symétrie est une idée par laquelle l'homme a toujours cherché de comprendre et de créer l'ordre, la beauté, la perfection.

— Hermann Weyl (1885 – 1955)

5.1 Potentiel central et moment cinétique orbital

Considérons une particule classique de masse m en trois dimensions dans un potentiel $V(\vec{x})$. Si le potentiel ne dépend que de la norme $|\vec{x}|$, alors on l'appelle *potentiel central* et la force correspondante $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$ *force centrale*.

Exemples

- Le potentiel gravitationnel de Newton généré par un objet de masse M à l'origine,

$$V_{\text{Newton}}(\vec{x}) = -\frac{G m M}{|\vec{x}|}. \quad (5.1)$$

- Si la particule porte une charge électrique q : Le potentiel électrostatique¹, donnant lieu à la force de Coulomb, généré par une charge Q à l'origine

$$V_{\text{Coulomb}}(\vec{x}) = \frac{qQ}{|\vec{x}|}. \quad (5.2)$$

- Le potentiel de l'oscillateur harmonique isotrope en trois dimensions :

$$V_{\text{OH}}(\vec{x}) = \frac{m\omega^2}{2}(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) = \frac{m\omega^2}{2}|\vec{x}|^2. \quad (5.3)$$

- Le puits de potentiel sphérique :

$$V_{\text{puits}}(\vec{x}) = \begin{cases} 0, & |\vec{x}| < R, \\ V_0, & |\vec{x}| \geq R. \end{cases} \quad (5.4)$$

Un potentiel central est *symétrique par rotations* car une rotation du vecteur \vec{x} ne change pas sa norme $|\vec{x}|$. Selon le *théorème de Noether*, l'invariance d'un hamiltonien par une symétrie continue implique qu'il y existe une *quantité conservée*. La quantité conservée associée à l'invariance par rotations est le *moment cinétique*. Plus précisément :

1. Pour plus de clarté de notation, nous utiliserons des unités gaussiennes. Pour passer aux unités du SI, il faudrait inclure un coefficient $1/(4\pi\epsilon_0)$.

Conservation du moment cinétique dans un potentiel central classique

Un point matériel classique dans un potentiel central $V(|\vec{x}|)$ vérifie

$$\dot{\vec{L}} = 0 \quad (5.5)$$

où le vecteur du moment cinétique orbital \vec{L} est donné en fonction de \vec{x} et de la quantité de mouvement \vec{p} par

$$\vec{L} = \vec{x} \wedge \vec{p}. \quad (5.6)$$

Preuve :

On a

$$\dot{\vec{L}} = \dot{\vec{x}} \wedge \vec{p} + \vec{x} \wedge \dot{\vec{p}} \quad (5.7)$$

où $\dot{\vec{x}}$ et $\dot{\vec{p}}$ sont donnés par les équations de Hamilton,

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}. \quad (5.8)$$

La fonction de Hamilton est

$$H = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + V(|\vec{x}|) \quad (5.9)$$

et alors

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = -V'(|\vec{x}|) \frac{\partial |\vec{x}|}{\partial x_i} = -V'(|\vec{x}|) \frac{x_i}{|\vec{x}|}. \quad (5.10)$$

On insère ce résultat dans éq. (5.7) :

$$\dot{\vec{L}} = \frac{1}{m} \vec{p} \wedge \vec{p} - \frac{V'(|\vec{x}|)}{|\vec{x}|} \vec{x} \wedge \vec{x} \quad (5.11)$$

et on utilise que $\vec{p} \wedge \vec{p} = 0$ et $\vec{x} \wedge \vec{x} = 0$, ce qui donne la conservation du moment cinétique éq. (5.5).

Une preuve équivalente (et quasiment identique au calcul en mécanique quantique ci-dessous) serait de montrer que les crochets de Poisson entre \vec{L} et H s'annulent, $\{\vec{L}, H\} = 0$. La conservation de \vec{L} est alors une conséquence de $\dot{\vec{L}} = \{\vec{L}, H\}$.

On regarde maintenant un potentiel central en mécanique quantique :

$$V = V(|\vec{X}|). \quad (5.12)$$

En accord avec le principe de correspondance, on définit le moment cinétique orbital en mécanique quantique par

$$\vec{L} = \vec{X} \wedge \vec{P}. \quad (5.13)$$

Les composantes du moment cinétique orbital peuvent également s'écrire avec le symbole de Levi-Civita² ϵ_{ijk} :

$$L_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} X_j P_k. \quad (5.14)$$

Ils sont des opérateurs hermitiens car

$$L_i^\dagger = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} (X_j P_k)^\dagger = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} P_k^\dagger X_j^\dagger = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} P_k X_j = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} X_j P_k = L_i \quad (5.15)$$

où on a utilisé que P_i et X_i sont hermitiens et que $[P_k, X_j] = 0$ si $j \neq k$.

2. Pour rappel, $\epsilon_{ijk} = 1$ si (ijk) est une permutation paire de (123) , $\epsilon_{ijk} = -1$ si c'est une permutation impaire, et $\epsilon_{ijk} = 0$ autrement (si deux indices sont identiques).

Conservation du moment cinétique dans un potentiel central quantique

1. Les composantes du moment cinétique orbital *commutent* avec le hamiltonien d'un potentiel central :

$$[H, L_i] = 0, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (5.16)$$

2. Cela implique que, pour tout état $|\psi(t)\rangle$,

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | L_i | \psi(t) \rangle = 0, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5.17)$$

alors les moyennes quantiques des composantes du moment cinétique sont conservées dans le temps.

Preuve :

1. D'après éq. (5.14),

$$[H, L_i] = \left[\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(|\vec{X}|), \sum_{jk} \epsilon_{ijk} X_j P_k \right]. \quad (5.18)$$

Grace à la bilinéarité et avec l'identité $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$, et avec $[X_i, X_j] = 0$ et $[P_i, P_j] = 0$, le commutateur devient

$$\begin{aligned} [H, L_i] &= \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \left(\frac{1}{2m} [\vec{P}^2, X_j] P_k + X_j [V(|\vec{X}|), P_k] \right) \\ &= \sum_{jk} \epsilon_{ijk} \left(-\frac{i\hbar}{m} P_j P_k + i\hbar X_j V'(|\vec{X}|) |\vec{X}|^{-1} X_k \right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Pour la deuxième égalité on a utilisé le commutateur canonique $[X_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}$ et le fait que (\rightarrow exercices)

$$[f(A), B] = f'(A) [A, B] \quad \text{si } [A, [A, B]] = 0. \quad (5.20)$$

Comme dans la preuve ci-dessus pour le cas classique, dans éq. (5.19) on trouve deux termes qui sont proportionnels à $\vec{P} \wedge \vec{P} = 0$ et $\vec{X} \wedge \vec{X} = 0$ respectivement. Autrement dit, dans la somme

$$\sum_{jk} \epsilon_{ijk} P_j P_k$$

le facteur ϵ_{ijk} est *antisymétrique* par échange de j et k tant que le facteur $P_j P_k$ est *symétrique*; on se rend compte facilement que la somme doit alors s'annuler. Idem pour le deuxième terme $\propto \sum_{jk} \epsilon_{ijk} X_j X_k$.

2. La conservation des moyennes quantiques est une conséquence immédiate du théorème d'Ehrenfest, éq. (1.40).

Même si les composantes du moment cinétique orbital commutent toutes avec le hamiltonien, *elles ne commutent pas entre elles*. Cette observation est à la base de l'étude du moment cinétique en mécanique quantique, du côté expérimentale (expérience de Stern-Gerlach, voir section 2.2) ainsi que théorique (théorie des représentations de l'algèbre $\mathfrak{su}(2)$). On a plutôt la relation fondamentale

$$[L_i, L_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} L_k, \quad (5.21)$$

ou explicitement

$$[L_1, L_2] = i\hbar L_3, \quad [L_1, L_3] = -i\hbar L_2, \quad [L_2, L_3] = i\hbar L_1. \quad (5.22)$$

Preuve :

$$\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \left[\sum_{lm} \epsilon_{ilm} X_l P_m, \sum_{np} \epsilon_{jnp} X_n P_p \right] = \sum_{lmnp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnp} [X_l P_m, X_n P_p] \\
&= \sum_{lmnp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnp} (X_l [P_m, X_n] P_p + X_n [X_l, P_p] P_m) \\
&= i\hbar \sum_{lmnp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnp} (-X_l P_p \delta_{mn} + X_n P_m \delta_{lp}) \\
&= i\hbar \left(- \sum_{lmp} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jmp} X_l P_p + \sum_{lmn} \epsilon_{ilm} \epsilon_{jnl} X_n P_m \right) \\
&= i\hbar \sum_{lmn} \epsilon_{iln} \epsilon_{jmn} (X_l P_m - X_m P_l)
\end{aligned} \tag{5.23}$$

où dans la dernière ligne on a renommé quelques indices et on a utilisé que ϵ_{ijk} est complètement antisymétrique sous échange d'indices. Maintenant on utilise l'identité

$$\sum_{n=1}^3 \epsilon_{iln} \epsilon_{jmn} = \delta_{ij} \delta_{lm} - \delta_{im} \delta_{jl} \tag{5.24}$$

pour obtenir

$$[L_i, L_j] = i\hbar \left(\sum_l \underbrace{(X_l P_l - X_l P_l)}_{=0} \delta_{ij} - X_j P_i + X_i P_j \right) = i\hbar (X_i P_j - X_j P_i) = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} L_k. \tag{5.25}$$

Par conséquent, il n'est pas possible de simultanément diagonaliser L_1 et L_2 , ou L_1 et L_3 , ou L_2 et L_3 . Si un système est dans un état propre de L_3 (et donc une mesure de L_3 produira un résultat bien déterminé), alors une mesure soit de L_1 soit de L_2 produira, en général, un résultat indéterminé. Cf. la discussion du système à deux états dans section 2.2.

5.2 Algèbre du moment cinétique

Soient J_1, J_2, J_3 trois opérateurs hermitiens sur un espace de Hilbert vérifiant la relation

$$\boxed{[J_i, J_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} J_k.} \tag{5.26}$$

On dit alors que les $\{J_i\}$ génèrent une *représentation de l'algèbre du moment cinétique*.

Exemples

- Les composantes du moment cinétique orbital, $J_i = L_i$.
- Sur $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$, les opérateurs $J_i = S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma^i$, où $\{\sigma^i\}$ sont les *matrices de spin de Pauli*,

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{5.27}$$

Opérateur de Casimir

L'opérateur (dit *opérateur de Casimir*)

$$\vec{J}^2 \equiv \sum_{i=1}^3 J_i J_i$$

commute avec les J_i :

$$[\vec{J}^2, J_i] = 0 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (5.28)$$

Il est alors possible de simultanément diagonaliser \vec{J}^2 et *un* des J_i , par exemple \vec{J}^2 et J_3 . Il se trouve que les commutateurs éq. (5.26) sont suffisants pour largement fixer les valeurs propres. Plus précisément :

Théorème : Valeurs propres de \vec{J}^2 et J_3

Soit $\{|\phi_{jm}\rangle\}$ une base orthonormale de vecteurs propres de J_3 et de \vec{J}^2 . Alors les valeurs propres sont de la forme

$$\vec{J}^2|\phi_{jm}\rangle = \hbar^2 j(j+1)|\phi_{jm}\rangle, \quad 2j \in \mathbb{N}, \quad (5.29)$$

$$J_3|\phi_{jm}\rangle = \hbar m|\phi_{jm}\rangle, \quad m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}. \quad (5.30)$$

Preuve :

De manière similaire que pour l'oscillateur harmonique, on définit des *opérateurs d'échelle*

$$J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2. \quad (5.31)$$

Par un calcul direct, en utilisant les relations de commutation éq. (5.26), on vérifie que

$$[\vec{J}^2, J_{\pm}] = 0, \quad [J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm} \quad (5.32)$$

Ensuite remarquons que :

1. Si $|\phi\rangle$ est vecteur propre de \vec{J}^2 avec valeur propre $\hbar^2\lambda$ (λ étant un nombre sans dimension), alors
 - soit $J_+|\phi\rangle = 0$,
 - soit $J_+|\phi\rangle$ est aussi vecteur propre de \vec{J}^2 avec la même valeur propre.

Cela est une conséquence immédiate du fait que \vec{J}^2 et J_+ commutent :

$$\vec{J}^2(J_+|\phi\rangle) = J_+\vec{J}^2|\phi\rangle = J_+\hbar^2\lambda|\phi\rangle = \hbar^2\lambda(J_+|\phi\rangle). \quad (5.33)$$

2. De même pour $J_-|\phi\rangle$ (car \vec{J}^2 et J_- commutent également).
3. Si $|\phi\rangle$ est vecteur propre de J_3 avec valeur propre $\hbar m$, alors
 - soit $J_+|\phi\rangle = 0$,
 - soit $J_+|\phi\rangle$ est aussi vecteur propre de J_3 mais avec valeur propre $\hbar(m+1)$.

Pour la démonstration on se sert du commutateur $[J_3, J_+]$ dans éqs. (5.32) :

$$J_3(J_+|\phi\rangle) = (J_+J_3 + [J_3, J_+])|\phi\rangle = J_+(J_3 + \hbar)|\phi\rangle = J_+\hbar(m+1)|\phi\rangle = \hbar(m+1)(J_+|\phi\rangle). \quad (5.34)$$

4. De même : Si $|\phi\rangle$ est vecteur propre de J_3 avec valeur propre $\hbar m$, alors $J_-|\phi\rangle$ est soit 0, soit aussi vecteur propre de J_3 mais avec valeur propre $\hbar(m-1)$.

Soit maintenant $|\phi\rangle$ un vecteur propre commun à J_3 et \vec{J}^2 avec valeurs propres respectives $\hbar m$ et $\hbar^2\lambda$. Sans perte de généralité on prend $\|\phi\| = 1$. On a $\lambda \geq 0$ car

$$0 \leq \sum_{i=1}^3 \|J_i\phi\|^2 = \langle \phi | \vec{J}^2 | \phi \rangle = \hbar^2\lambda \langle \phi | \phi \rangle = \hbar^2\lambda. \quad (5.35)$$

Il est alors toujours possible d'écrire $\lambda = j(j+1)$ avec $j \geq 0$. Mais le théorème affirme, en plus, que $2j$ est entier, ce que l'on n'a pas encore démontré.

En utilisant les commutateurs de l'algèbre du moment cinétique éq. (5.26), il est facile de vérifier que

$$J_+J_- = \vec{J}^2 - J_3J_3 + \hbar J_3, \quad J_-J_+ = \vec{J}^2 - J_3J_3 - \hbar J_3. \quad (5.36)$$

Puisque $(J_-)^\dagger = J_+$, on a donc

$$\begin{aligned} 0 \leq \langle \phi | J_+ J_- | \phi \rangle &= \langle \phi | \hbar^2 (\lambda - m^2 + m) | \phi \rangle = \hbar^2 (\lambda - m^2 + m) , \\ 0 \leq \langle \phi | J_- J_+ | \phi \rangle &= \langle \phi | \hbar^2 (\lambda - m^2 - m) | \phi \rangle = \hbar^2 (\lambda - m^2 - m) , \end{aligned} \quad (5.37)$$

d'où on conclut que

$$|m|(|m| + 1) \leq \lambda. \quad (5.38)$$

Si on agit sur $|\phi\rangle$ avec l'opérateur J_- , le résultat est un autre vecteur propre avec valeurs propres $\hbar^2\lambda$ et $\hbar(m-1)$ (ou le vecteur nul) selon propriétés 2. et 4. On peut imaginer les états propres correspondant à un λ fixe comme arrangés sur une échelle, où chaque échelon est caractérisé par un des différents m . L'opérateur J_- fait descendre les échelons (il laisse fixe λ mais transforme $m \rightarrow m-1$). Or, il n'est pas possible de descendre l'échelle infiniment et d'ainsi construire une suite infinie d'états propres, car après un certain nombre de pas, éq. (5.38) ne serait plus vérifiée. Il faut alors qu'il existe un vecteur propre tout en bas de l'échelle; celui-ci sera annulé par J_- . On appelle m_- le m correspondant à l'échelon le plus bas. Selon éq. (5.37), m_- vérifie

$$m_-^2 - m_- - \lambda = 0 \Rightarrow m_- = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda} = \frac{1}{2} \pm \left(j + \frac{1}{2}\right), \quad (5.39)$$

où on a posé $\lambda = j(j+1)$ avec $j \geq 0$. L'opérateur J_+ , en revanche, fait monter les échelons, dans le sens qu'il produit un vecteur propre avec valeurs propres $\hbar^2\lambda$ et $\hbar(m+1)$ (ou le vecteur nul) selon propriétés 1. et 3. Par le même argument qu'avant, il doit y exister un échelon le plus haut de l'échelle, c.-à-d. un vecteur propre commun à J_+ et \vec{J}^2 qui est annulé par J_+ . On appelle m_+ le m correspondant à cet échelon; il vérifiera, selon éq. (5.37),

$$\lambda = m_+^2 + m_+ \Rightarrow m_+ = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda} = -\frac{1}{2} \pm \left(j + \frac{1}{2}\right). \quad (5.40)$$

Évidemment il faut que $m_+ \geq m_-$, alors il faut choisir la solution “-” d'éq. (5.39) et la solution “+” d'éq. (5.40), ce qui donne enfin

$$m_- = -j, \quad m_+ = j. \quad (5.41)$$

Puisqu'il y a $m_+ - m_- = 2j$ d'échelons à monter pour passer du plus bas au plus haut (ou à descendre pour passer du plus haut au plus bas), on déduit que $2j \in \mathbb{N}$. Étant donné un $j \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\}$, il y a ainsi $2j + 1$ valeurs possibles pour m , à savoir $m = -j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j$, ce qui conclut la preuve.

Si on écrit $|\phi_{jm}\rangle$ pour un état caractérisé par les nombres quantiques j et m , on obtient la normalisation des états obtenus par action de J_\pm avec éq. (5.37) :

$$\boxed{J_\pm |\phi_{jm}\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |\phi_{j(m \pm 1)}\rangle.} \quad (5.42)$$

Représentations irréductibles

On dit que les $\{J_i\}$ génèrent une représentation *irréductible* si \vec{J}^2 n'a qu'une seule valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ et si toutes les valeurs propres de J_3 sont non dégénérées (autrement dit, les espaces propres sont de dimension 1 : pour deux vecteurs propres $|\phi\rangle$ et $|\phi'\rangle$ de J_3 avec la même valeur propre, $|\phi\rangle$ est forcément un multiple scalaire de $|\phi'\rangle$). Dans ce cas, tous les vecteurs propres se trouvent sur une seule échelle. La dimension d'une telle représentation (le nombre de vecteurs propres de \vec{J}^2 linéairement indépendants) est $2j + 1$, puisqu'il y a $2j + 1$ valeurs propres $\hbar m$ de J_3 différentes avec $m \in \{-j, \dots, j\}$:

$$\{J_i\} \text{ forment une représentation irréductible} \Leftrightarrow \exists j \in \frac{1}{2}\mathbb{N} : \vec{J}^2 = \hbar^2 j(j+1) \mathbb{1}_{2j+1}. \quad (5.43)$$

Deux représentations irréductibles avec le même j sont *isomorphes* : elles partagent toutes leurs caractéristiques. La représentation irréductible d'un j donné s'appelle la *représentation de spin j* . Par exemple, les opérateurs $J_i = \frac{\hbar}{2} \sigma^i$, cf. éq. (5.27), forment la représentation de spin $\frac{1}{2}$.

Étant donné une représentation générale $\{J_i\}$, on peut toujours la *décomposer en somme directe* de n représentations irréductibles :

$$J_i = J_i^{(1)} \oplus J_i^{(2)} \oplus \dots \oplus J_i^{(n)}, \quad (5.44)$$

les $\{J_i^{(k)}\}_{i=1,2,3}$ générant des représentations irréductibles. La dimension de la représentation générale est la somme de toutes les dimensions de ces représentations irréductibles. Voir aussi section 5.4.

5.3 Moment cinétique orbital dans la représentation de position

On retourne aux potentiels centraux en trois dimensions et à l'opérateur du moment cinétique orbital $\vec{L} = \vec{X} \wedge \vec{P}$. Rappelons que, dans la représentation de position, l'opérateur \vec{P} est représenté par $-i\hbar\vec{\nabla}$ et l'opérateur \vec{X} par \vec{x} . Pour un système sphériquement symétrique, il convient de passer aux coordonnées sphériques

$$x_1 = r \sin \theta \cos \phi, \quad x_2 = r \sin \theta \sin \phi, \quad x_3 = r \cos \theta \quad (5.45)$$

où

$$-i\hbar\vec{x} \wedge \vec{\nabla} = i\hbar \left(\left(\cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \vec{e}_1 + \left(\sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \vec{e}_2 - \frac{\partial}{\partial \phi} \vec{e}_3 \right). \quad (5.46)$$

Si $Y_l^m(\theta, \phi)$ est une fonction propre de $L_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ avec valeur propre $\hbar m$, alors

$$Y_l^m(\theta, \phi) = f(\theta) e^{im\phi}. \quad (5.47)$$

Ici m est entier parce que $Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi + 2\pi)$. Si Y_l^m est aussi fonction propre de

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 \right) \quad (5.48)$$

avec valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$, alors l doit également être entier selon la discussion dans section 5.2 (il est courant d'écrire l plutôt que j dans le contexte du moment cinétique orbital). Les fonctions $Y_l^m(\theta, \phi)$ ainsi définies s'appellent les *harmoniques sphériques*. Explicitement, on va adopter une convention de normalisation telle qu'elles sont données par

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta). \quad (5.49)$$

où les *fonctions associées de Legendre* P_l^m sont

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l. \quad (5.50)$$

Les harmoniques sphériques forment un système complet orthonormal sur la 2-sphère S^2 paramétrée par θ et ϕ , alors elles vérifient

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^m(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) = \delta^{mm'} \delta_{ll'}. \quad (5.51)$$

Toute fonction $f(\theta, \phi)$ sur S^2 peut être développée en harmoniques sphériques comme

$$f(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_l^m Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.52)$$

avec les coefficients complexes

$$c_l^m = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^m(\theta, \phi) f(\theta, \phi). \quad (5.53)$$

5.4 Composition de moments cinétiques

Regardons un système physique de plusieurs composantes ou degrés de liberté qui apportent plusieurs contributions au moment cinétique total.

Spin l + spin $\frac{1}{2}$

Un cas particulier, important pour le traitement de l'atome d'hydrogène plus tard, est la composition du moment cinétique orbital avec le moment cinétique intrinsèque d'un électron. Selon la section 5.3, si l'électron est dans un état propre de l'opérateur du moment cinétique orbital \vec{L}^2 , celui-ci se décrit par la représentation irréductible de spin l avec l entier. Mais l'électron possède aussi un moment cinétique intrinsèque (appelé *spin* également), décrit par la représentation irréductible de spin $\frac{1}{2}$, voir section 2.2. On dénomme les générateurs correspondants par

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma^i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5.54)$$

avec les matrices de Pauli σ^i définies dans éq. (5.27).

Les deux ensembles de générateurs agissent dans deux espaces de Hilbert \mathcal{H}_L et \mathcal{H}_S différents. L'état de l'électron correspond à un vecteur dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$.³

Sur $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$, on regarde l'opérateur

$$\vec{J} = \vec{L} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \vec{S}. \quad (5.55)$$

Il est courant de supprimer les produits tensoriels par les opérateurs identité et d'écrire éq. (5.55) comme

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (5.56)$$

même si, strictement dit, les espaces sur lesquels agissent \vec{J} , \vec{L} et \vec{S} sont tous différents. Dans ce qui suit on utilisera cette notation compacte mais quelque peu imprécise.

Les trois composantes de \vec{J} vérifient (avec des $\otimes \mathbb{1}$ et $\mathbb{1} \otimes$ supprimés)

$$J_i J_j = L_i L_j + L_i \otimes S_j + L_j \otimes S_i + S_i S_j \quad (5.57)$$

d'où

$$[J_i, J_j] = [L_i, L_j] + [S_i, S_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} (L_k + S_k) = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} J_k. \quad (5.58)$$

Alors \vec{J} satisfait la relation éq. (5.26) et représente donc un moment cinétique, le *moment cinétique total*. Quels sont les valeurs propres et les vecteurs propres associés, en fonction de ceux de \vec{L} et \vec{S} ?

Soient

- $|\phi_{l m_l}\rangle \in \mathcal{H}_L$ des états propres de \vec{L}^2 et de L_3 avec valeurs propres respectives $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar m_l$ (avec les fonctions d'onde $Y_l^{m_l}$ en représentation de position),
- $|\chi_{m_s}\rangle \in \mathcal{H}_S$ ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) des états propres de \vec{S}^2 et S_3 avec valeurs propres $\frac{3}{4}\hbar^2$ et $\hbar m_s$ (en composantes, $|\chi_{\frac{1}{2}}\rangle = |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $|\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle = |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$),
- $|\psi_{j m_j}\rangle \in \mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$ les états propres recherchés de \vec{J}^2 et de J_3 avec valeurs propres $\hbar^2 j(j+1)$ et $\hbar m_j$.

On cherche donc les j et m_j possibles, ainsi que les coefficients $C_{l m_l m_s}^{j m_j}$ dans la décomposition

$$|\psi_{j m_j}\rangle = \sum_{l m_l m_s} C_{l m_l m_s}^{j m_j} |\phi_{l m_l}\rangle \otimes |\chi_{m_s}\rangle \quad (5.59)$$

dits *coefficients de Clebsch-Gordan*.

Une méthode pour le calcul de ces coefficients est la suivante :

3. Pour rappel, la définition du produit tensoriel de deux espaces de Hilbert se trouve dans section 3.3.

1. On observe que $|\psi_{l+\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}\rangle = |\phi_u\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle$ est état propre de \vec{J}^2 avec valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ et de J_3 avec valeur propre $\hbar m_j = \hbar j$, si on pose $j = l + \frac{1}{2}$.
2. Si on définit l'opérateur d'échelle (cf. équ. (5.31))

$$J_- = J_1 - iJ_2 = (L_1 - iL_2) + (S_1 - iS_2) = L_- + S_- \quad (5.60)$$

alors on peut construire $2j$ autres états avec la même valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ de \vec{J}^2 et avec valeurs propres $\hbar m_j$ de J_3 , où $m_j = j-1, j-2, \dots, -j+1, -j$, par action répétée de J_- sur $|\psi_{l+\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}\rangle$. L'ensemble de tous ces états constitue une représentation irréductible de spin j avec $j = l + \frac{1}{2}$, voir section 5.2.

3. On montre facilement que tout $|\phi_{l m_l}\rangle \otimes |\chi_{m_s}\rangle$ est vecteur propre de J_3 avec valeur propre $\hbar(m_l + m_s)$. Alors toutes les combinaisons linéaires de $|\phi_{l, l}\rangle \otimes |\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle$ et $|\phi_{l, l-1}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle$ sont vecteurs propres de J_3 avec valeur propre $\hbar(l - \frac{1}{2})$. Une parmi elles est le vecteur $|\psi_{l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}}\rangle \propto J_- |\psi_{l+\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}\rangle$ qu'on vient de construire. Il se trouve que la combinaison linéaire normalisée qui est orthogonale à $|\psi_{l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}}\rangle$ est vecteur propre de \vec{J}^2 avec valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$, où $j = l - \frac{1}{2}$. On l'appelle $|\psi_{l-\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}}\rangle$; ce vecteur est unique à son argument complexe près.
4. Par action répétée de J_- sur $|\psi_{l-\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}}\rangle$, on peut construire toute une représentation irréductible de spin j avec $j = l - \frac{1}{2}$.

Les $2(l + \frac{1}{2}) + 1$ vecteurs $|\psi_{l+\frac{1}{2}, m_j}\rangle$ (formant une représentation irréductible de spin $l + \frac{1}{2}$) et les $2(l - \frac{1}{2}) + 1$ vecteurs $|\psi_{l-\frac{1}{2}, m_j}\rangle$ (formant une représentation irréductible de spin $l - \frac{1}{2}$) ainsi construits forment une base orthonormée de l'espace $2(2l+1)$ -dimensionnel $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$. On a alors trouvé tous les vecteurs $|\psi_j m_j\rangle$. Les détails de ce calcul sont laissés en exercice.

Notons que tout $|\psi_j m_j\rangle$ est toujours vecteur propre de \vec{L}^2 et de \vec{S}^2 car $[J_i, \vec{L}^2] = 0$ et $[J_i, \vec{S}^2] = 0$. Par contre, les vecteurs $|\psi_j m_j\rangle$ ne sont en général pas vecteurs propres de L_3 ni de S_3 . En physique atomique, les nombres quantiques angulaires qui caractérisent un état seront alors

- le nombre quantique du moment cinétique orbital $l \in \mathbb{N}$,
- le nombre quantique du moment cinétique intrinsèque s (toujours $\frac{1}{2}$ pour un électron),
- le nombre quantique du moment cinétique total j , avec $j = l \pm \frac{1}{2}$,
- le nombre quantique magnétique du moment cinétique total m_j , avec $|m_j| \leq j$.

La notation pour un tel état est $|j, l, s, m_j\rangle$; il n'aura en général pas de valeur définie ni de m_l ni de m_s , mais il sera une superposition d'états de différents m_l et m_s vérifiant $m_s + m_l = m_j$. Le résultat d'un calcul détaillé de la décomposition de Clebsch-Gordan pour $s = \frac{1}{2}$ est (sans preuve) :

$$|j = l \pm \frac{1}{2}, l, s = \frac{1}{2}, m_j\rangle = \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} |\phi_{l, m_l = m_j - \frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + \sqrt{\frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} |\phi_{l, m_l = m_j + \frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle. \quad (5.61)$$

Cas général : Spin j + spin j'

La procédure ci-dessus se généralise au cas d'un produit de représentations irréductibles quelconques. On trouve que les nombres quantiques J qui peuvent figurer dans la composition de deux moments cinétiques j et $j' \leq j$ (avec $\hbar^2 J(J+1)$ les valeurs propres de l'opérateur de Casimir du moment cinétique total) sont

$$J \in \{j + j', j + j' - 1, j + j' - 2, \dots, j - j' + 1, j - j'\}. \quad (5.62)$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan peuvent se construire comme ci-dessus avec les opérateurs d'échelle et des relations d'orthogonalité.

Plus mathématiquement : si V_j et $V_{j'}$ portent des représentations irréductibles de spin j et spin j' respectivement, alors

$$V_j \otimes V_{j'} = \bigoplus_{k=0}^{2j'} V_{j-j'+k}. \quad (5.63)$$

Des formules analytiques pour les coefficients de Clebsch-Gordan générales se trouvent dans la littérature, mais on n'en aura pas besoin ici.

Chapitre 6

L'atome d'hydrogène

Comment doit-on avoir l'air heureux quand on réfléchit sur l'effet Zeeman anormal ?
— Wolfgang Pauli (1900 – 1958)

6.1 Équation de Schrödinger pour un potentiel central

On regarde une particule en trois dimensions dans le potentiel central $V = V(|\vec{X}|)$. Le hamiltonien est donc

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(|\vec{X}|). \quad (6.1)$$

On peut écrire \vec{P}^2 en fonction de \vec{X}^2 , de \vec{L}^2 et de $\vec{X} \cdot \vec{P}$ car

$$\vec{L}^2 = \sum_{k=1}^3 L_k L_k = \sum_{klmnp} \epsilon_{klm} \epsilon_{knp} X_l P_m X_n P_p = \sum_{lm} (X_l P_m X_l P_m - X_l P_m X_m P_l) \quad (6.2)$$

d'après l'identité d'éq. (5.24) ; puis on utilise les commutateurs canoniques éq. (1.25) pour obtenir

$$\vec{L}^2 = \vec{X}^2 \vec{P}^2 - (\vec{X} \cdot \vec{P})^2 + i\hbar \vec{X} \cdot \vec{P} \quad (6.3)$$

alors, finalement,

$$\vec{P}^2 = (\vec{X}^2)^{-1} (\vec{L}^2 + (\vec{X} \cdot \vec{P})^2 - i\hbar \vec{X} \cdot \vec{P}). \quad (6.4)$$

Pour un potentiel central il convient d'utiliser des coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) . En représentation de position, on a

$$\vec{X}^2 = r^2, \quad \vec{X} \cdot \vec{P} = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r}, \quad (6.5)$$

alors le hamiltonien éq. (6.1) s'écrit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \vec{L}^2 + V(r). \quad (6.6)$$

Remarquons que, selon éq. (5.48), l'opérateur \vec{L}^2 n'agit que sur θ et ϕ .

On cherche maintenant des fonctions propres communes à H , à \vec{L}^2 et à L_3 . Pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (6.7)$$

on se sert de la méthode de *séparation des variables* : on écrit

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta, \phi) \quad (6.8)$$

et l'équation de Schrödinger devient

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \bar{\mathbb{L}}^2 + V(r) - E \right) R(r)\Theta(\theta, \phi) = 0 \\ & \Leftrightarrow \Theta(\theta, \phi) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - E \right) R(r) = R(r) \left(-\frac{1}{2mr^2} \bar{\mathbb{L}}^2 \right) \Theta(\theta, \phi) \quad (6.9) \\ & \Leftrightarrow \frac{2mr^2}{R(r)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - E \right) R(r) = -\frac{1}{\Theta(\theta, \phi)} \bar{\mathbb{L}}^2 \Theta(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Dans la dernière ligne, le membre de gauche ne dépend pas de θ et ϕ tant que le membre de droite ne dépend pas de r . On conclut que les deux membres sont constants. Cela implique, en particulier, que la fonction $\Theta(\theta, \phi)$ doit être fonction propre de $\bar{\mathbb{L}}^2$:

$$\bar{\mathbb{L}}^2 \Theta(\theta, \phi) = (\text{cte.}) \times \Theta(\theta, \phi). \quad (6.10)$$

Puisque $\bar{\mathbb{L}}^2$ et \mathbb{L}_3 sont simultanément diagonalisables, on peut choisir $\Theta(\theta, \phi)$ comme fonction propre de $\bar{\mathbb{L}}^2$ et de \mathbb{L}_3 ; en vu de la discussion dans 5.3, on pose donc

$$\Theta(\theta, \phi) = Y_l^{m_l}(\theta, \phi). \quad (6.11)$$

Rappelons maintenant que les $Y_l^{m_l}$ vérifient $\bar{\mathbb{L}}^2 Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$, alors on peut remplacer l'opérateur $\bar{\mathbb{L}}^2$ par sa valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$ dans le hamiltonien d'éq. (6.6) s'il agit sur la fonction propre correspondante.

Pour la partie radiale de la fonction d'onde, il convient de définir $u(r) = r R(r)$. L'équation de Schrödinger pour un l fixe devient

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) \frac{u(r)}{r} = E \frac{u(r)}{r}. \quad (6.12)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) u(r) = E u(r)}. \quad (6.13)$$

6.2 Puits de potentiel sphérique infini

Pour s'échauffer avant d'étudier l'atome d'hydrogène, on regardera d'abord le potentiel

$$V(\vec{x}) = \begin{cases} 0, & |\vec{x}| < r_0, \\ \infty, & |\vec{x}| \geq r_0. \end{cases} \quad (6.14)$$

À l'intérieur du volume sphérique de rayon r_0 , la fonction d'onde radiale vérifie alors l'équation différentielle ordinaire de second ordre

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) u(r) = E u(r) \quad (6.15)$$

avec les conditions aux limites

$$u(r_0) = 0, \quad u(0) = 0, \quad (6.16)$$

ce qui constitue un exemple d'un *problème de Sturm-Liouville*.

La solution générale de l'équation différentielle éq. (6.15) est donnée par

$$R(r) = A j_l(\rho) + B y_l(\rho) \quad (6.17)$$

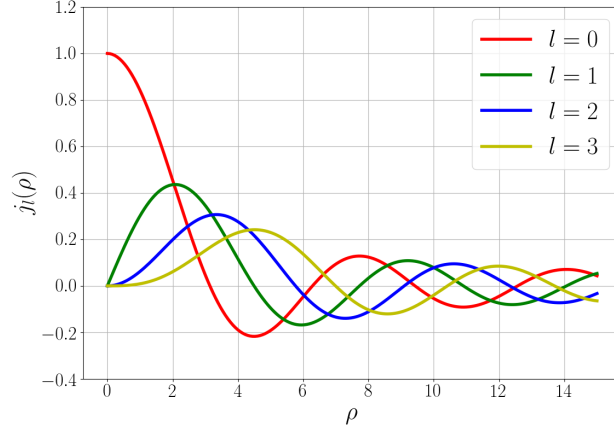


FIGURE 6.1 – Les premières quatre fonctions de Bessel sphériques de première espèce.

où $R(r) = u(r)/r$ comme avant, A et B sont des constantes, la variable ρ est définie par

$$\rho = \kappa r, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (6.18)$$

et j_l et y_l sont les *fonctions de Bessel sphériques* de première et de deuxième espèce respectivement. Les fonctions y_l sont singulières à $\rho = 0$ et donc ne respectent pas la deuxième condition aux limites éq. (6.16), alors $B = 0$ et

$$R(r) = A j_l(\rho). \quad (6.19)$$

Les premières fonctions de Bessel sphériques de première espèce sont données par

$$\begin{aligned} j_0(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho}, \\ j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, \\ j_2(\rho) &= -\left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right) \sin \rho - \frac{1}{\rho^2} \cos \rho, \\ &\vdots \end{aligned}$$

Voir aussi fig. 6.1. Chacune des fonctions j_l a infiniment de zéros $\{\hat{\rho}_{ln}\}_{n \in \mathbb{N}}$ sur l'axe réelle positive, donnant lieu à la quantification des niveaux d'énergie selon la première condition aux limites éq. (6.16) :

$$u(r_0) = 0 \Leftrightarrow j_l(\kappa r_0) = 0 \Leftrightarrow \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} r_0 = \hat{\rho}_{ln} \quad \text{pour un } n \in \mathbb{N} \quad (6.20)$$

et alors

$$E = E_{nl} \equiv \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \hat{\rho}_{ln}^2. \quad (6.21)$$

Pour résumer, les solutions de l'équation de Schrödinger avec le potentiel d'éq. (6.14) sont caractérisées par trois nombres quantiques n , l et m_l . Les fonctions d'onde sont, aux facteurs de normalisation près,

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = j_l\left(\frac{r}{r_0} \hat{\rho}_{ln}\right) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \quad (6.22)$$

où $\hat{\rho}_{ln}$ est le n -ème zéro positif de la fonction j_l . Les valeurs propres de H , de $\vec{\mathsf{L}}^2$ et de L_3 sont données par les relations

$$\mathsf{H} \psi_{nlm_l} = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \hat{\rho}_{ln}^2 \psi_{nlm_l}, \quad \vec{\mathsf{L}}^2 \psi_{nlm_l} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{nlm_l}, \quad \mathsf{L}_3 \psi_{nlm_l} = \hbar m_l \psi_{nlm_l}. \quad (6.23)$$

6.3 Potentiel de Coulomb

On regarde maintenant un électron dans le potentiel électrostatique de Coulomb généré par un proton à $r = 0$. (Puisque la masse m_e de l'électron est inférieure à celle du proton par un facteur ≈ 2000 , on va dans un premier temps négliger le fait qu'il s'agit ici d'un problème à deux corps et traiter la position du proton comme le centre de masse du système.) Le potentiel est

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (6.24)$$

avec e la charge de l'électron.¹ Le potentiel tend vers 0 à $r \rightarrow \infty$: loin du proton, l'électron serait approximativement libre avec $E > 0$. Les états correspondants, dont le spectre est continu, s'appellent *états de diffusion*.

Étudions plutôt la fonction d'onde d'un électron lié, c.-à-d. avec énergie $E < 0$. Le spectre de ces *états liés* est discret et suit la célèbre formule de Bohr, $E_n \propto -1/n^2$; on va maintenant dériver cette relation de la mécanique quantique.

Notre point de départ est encore l'éq. (6.13). On définit une variable sans dimension ρ comme avant, ainsi qu'une constante ρ_0 :

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e |E|}}{\hbar}, \quad \rho = \kappa r, \quad \rho_0 = \frac{e^2 \kappa}{|E|} \quad (6.25)$$

L'équation de Schrödinger radiale dans ces variables est

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) u(\rho) = 0. \quad (6.26)$$

Regardons d'abord le comportement asymptotique des solutions de cette équation. Lorsque $\rho \rightarrow \infty$, éq. (6.26) devient approximativement

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u(\rho) \sim u(\rho) \quad \text{pour } \rho^2 \gg l(l+1), \quad \rho \gg \rho_0, \quad (6.27)$$

alors

$$u(\rho) \sim A e^{-\rho} + B e^{\rho}. \quad (6.28)$$

Or la partie exponentiellement croissante ne menerait pas à une fonction d'onde normalisable, d'où $B = 0$. Lorsque $\rho \rightarrow 0$, éq. (6.26) devient

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u(\rho) \sim \frac{l(l+1)}{\rho^2} u(\rho) \quad \text{pour } \rho^2 \ll l(l+1), \quad \rho \ll l(l+1)/\rho_0, \quad (6.29)$$

alors

$$u(\rho) \sim C \rho^{l+1} + D \rho^{-l}. \quad (6.30)$$

Or le deuxième terme est singulier à $\rho = 0$, d'où $D = 0$.

Compte tenu de ces observations, on va poser, à titre d'essai,

$$u(\rho) = e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho) \quad (6.31)$$

avec $v(\rho)$ une fonction à déterminer. Par un calcul un peu fastidieux mais facile, on montre que

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} (e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho)) = e^{-\rho} \rho^{l+1} \left(\left(1 - \frac{2(l+1)}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) v(\rho) + 2 \left(\frac{l+1}{\rho} - 1 \right) \frac{\partial v}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 v}{\partial \rho^2} \right). \quad (6.32)$$

Après substitution dans l'éq. (6.26) et multiplication par $e^{\rho} \rho^{-l}$, on obtient que v vérifie l'équation différentielle

$$\left(\rho_0 - 2(l+1) + 2((l+1) - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \right) v(\rho) = 0. \quad (6.33)$$

Proposition : La fonction $v(\rho)$ est un polynôme.

1. Pour rappel, on utilise des unités gaussiennes. Pour passer aux unités du SI, il faudrait remplacer $e^2 \rightarrow e^2/(4\pi\epsilon_0)$ dans tout ce qui suit.

Preuve :

Désignons par c_k les coefficients du développement en série de Taylor de $v(\rho)$:

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k. \quad (6.34)$$

On a

$$\frac{\partial}{\partial \rho} v(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} k c_k \rho^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) c_{k+1} \rho^k \quad (6.35)$$

et

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} v(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} k(k+1) c_{k+1} \rho^{k-1}. \quad (6.36)$$

En substituant dans l'équation différentielle éq. (6.33) pour v , on obtient

$$\sum_{k=0}^{\infty} ((\rho_0 - 2(l+1)) c_k + 2(l+1)(k+1) c_{k+1} - 2k c_k + k(k+1) c_{k+1}) \rho^k = 0 \quad (6.37)$$

d'où on déduit la relation de récurrence

$$c_{k+1} = \frac{2(l+k+1) - \rho_0}{(2l+2+k)(k+1)} c_k. \quad (6.38)$$

Il y a maintenant deux possibilités :

1. Soit que $c_{\hat{k}+1} = 0$ pour un certain \hat{k} , impliquant que $c_k = 0 \quad \forall k > \hat{k}$, alors la série de Taylor termine et $v(\rho)$ est un polynôme ;
2. soit que aucun des c_k ne s'annule. Dans ce cas, pour k suffisamment grand,

$$\frac{c_k}{c_{k+1}} \sim \frac{k}{2} \quad (6.39)$$

ce qui correspond au comportement asymptotique

$$v(\rho) \sim e^{2\rho} \quad (6.40)$$

et donc à une croissance exponentielle de $u(\rho) = e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho) \sim e^{\rho} \rho^{l+1}$. Cette deuxième possibilité est alors exclu car la fonction d'onde ne serait pas normalisable.

En conclusion, cet argument montre que $v(\rho)$ doit bien être un polynôme.

Énergies de liaison

On pose \hat{k} = le degré du polynôme $v(\rho)$; puis on définit l'entier positif n par

$$n = \hat{k} + l + 1. \quad (6.41)$$

Vu que $c_{\hat{k}+1} = 0$, éq. (6.38) donne

$$0 = \frac{2n - \rho_0}{(2l+2+\hat{k})(\hat{k}+1)} c_{\hat{k}} \quad (6.42)$$

et alors

$$\rho_0 = 2n. \quad (6.43)$$

De la définition de ρ_0 dans éq. (6.25) et d'éq. (6.43), on déduit que les possibles valeurs de l'énergie de liaison E_n sont

$$\boxed{E_n = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n \in \mathbb{N}^*}. \quad (6.44)$$

Les états stationnaires de l'atome d'hydrogène sont alors caractérisés par trois nombres quantiques entiers : $n \in \mathbb{N}^* = \{1, 2, 3, \dots\}$, qui donne l'énergie selon éq. (6.44), et les nombres quantiques l et m associés au moment cinétique, avec $0 \leq l \leq n-1$ et $-l \leq m \leq l$. La fonction d'onde correspondante est désignée $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$.

Remarquons que les énergies de liaison E_n sont n^2 -fois dégénérées, car pour tout l il y a $2l+1$ valeurs possibles de m , et

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

État fondamental

On pose $n = 1$ pour étudier l'état d'énergie minimale $E_1 = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} = -13.6 \text{ eV} = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$. Éq. (6.41) donne $\hat{k} = l = 0$, alors

$$u(\rho) \propto \rho e^{-\rho}, \quad (6.45)$$

soit

$$R(r) = A e^{-r/a_0} \quad (6.46)$$

où A est une constante de normalisation et le *rayon de Bohr* est donné par

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}. \quad (6.47)$$

Pour $l = 0$, la seule valeur propre possible de L_3 est 0 et la partie angulaire de la fonction d'onde est alors la fonction constante Y_0^0 . Pour la fonction d'onde normalisée on trouve

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}. \quad (6.48)$$

La fonction d'onde de l'état fondamental est sphériquement symétrique et décroît exponentiellement avec la distance du noyau. Son échelle de longueur caractéristique est le rayon de Bohr $a_0 = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m}$.

États excités : $n = 2$

Selon éq. (6.41), soit $\hat{k} = 1$ et alors $l = 0$, soit $\hat{k} = 0$ et alors $l = 1$.

- Pour $l = 0$ on a deux coefficients c_0 et c_1 non nuls. Éq. (6.38) donne

$$c_1 = -c_0, \quad (6.49)$$

alors on a

$$u(\rho) \propto \rho(\rho-1)e^{-\rho} \quad (6.50)$$

et

$$R(r) \propto e^{-r/(2a_0)} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right). \quad (6.51)$$

La partie angulaire est encore constante, et pour la fonction d'onde normalisée on trouve

$$\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} e^{-r/(2a_0)} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right). \quad (6.52)$$

- Pour $l = 1$ la fonction $v(\rho)$ est constante comme pour l'état fondamental. Par contre, il y a trois fonctions angulaires différentes, correspondant aux harmoniques sphériques $Y_1^{\pm 1}$ et Y_1^0 . Les fonctions d'onde normalisées sont

$$\begin{aligned} \psi_{2,1,0} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} r e^{-r/(2a_0)} \cos \theta, \\ \psi_{2,1,1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} a_0^{-5/2} r e^{-r/(2a_0)} \sin \theta e^{i\phi}, \\ \psi_{2,1,-1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} a_0^{-5/2} r e^{-r/(2a_0)} \sin \theta e^{-i\phi}. \end{aligned} \quad (6.53)$$

États excités : Cas général

Pour un $n = 1, 2, 3, \dots$ donné, les valeurs possibles de l sont $l = 0, 1, 2 \dots n-1$ et les valeurs possibles de m sont $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. La fonction d'onde normalisée est uniquement déterminée à son argument complexe près. La convention usuelle est de choisir ce dernier de façon que la partie radiale de la fonction d'onde est réelle et positive pour des petits r . On peut montrer que $\psi_{n,l,m}$ est alors donnée par

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \\ \text{avec } R_{nl}(r) &= \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2} \left(\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}\right)^{1/2} e^{-x_n/2} (x_n)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x_n) \quad \text{et } x_n = \frac{2r}{na_0} \end{aligned}} \quad (6.54)$$

où $L_{n-l-1}^{(2l+1)}$ est un *polynôme de Laguerre généralisé* de degré $\hat{k} = n-l-1$ (le polynôme v d'auparavant, après un changement de variable et de normalisation). Les polynômes de Laguerre généralisés peuvent être définis par

$$L_k^{(\alpha)}(x) = \frac{x^{-\alpha} e^x}{k!} \frac{d^k}{dx^k} (e^{-x} x^{k+\alpha}). \quad (6.55)$$

Les premiers $L_k^{(\alpha)}$ sont

$$\begin{aligned} L_0^{(\alpha)}(x) &= 1, \\ L_1^{(\alpha)}(x) &= 1 + \alpha - x, \\ L_2^{(\alpha)}(x) &= \frac{(\alpha+1)(\alpha+2)}{2} - (\alpha+2)x + \frac{x^2}{2}, \\ &\vdots \end{aligned}$$

Deux polynômes de Laguerre généralisés avec le même α sont orthogonaux par rapport à la fonction de poids $x^\alpha e^{-x}$,

$$\int_0^\infty dx e^{-x} x^\alpha L_k^{(\alpha)}(x) L_{k'}^{(\alpha)}(x) = \frac{(k+\alpha)!}{k!} \delta_{kk'}. \quad (6.56)$$

Attention, on trouve des conventions de normalisation différentes dans les différents ouvrages.

Les premières fonctions radiales $R_{nl}(r)$ sont tracées dans fig. 6.2.

Atomes hydrogénéoïdes

La même solution de l'équation de Schrödinger peut servir pour décrire des atomes *hydrogénéoïdes*, avec peu de modifications. Un atome hydrogénéoïde est un état à deux corps chargés liés par la force de Coulomb. Exemples :

- Un noyau contenant Z protons (dont la charge électrique est alors Ze) auquel est lié un seul électron. Il s'agit alors d'un *ion* de charge totale $(Z-1)e$. On peut garder la solution de l'atome d'hydrogène si on remplace $e^2 \rightarrow Ze^2$.
- *Positronium* (ou *muonium*) : des états liés instables entre un électron et un positron e^+ (ou un antimuon μ^+). Quand les masses des deux particules liées sont similaires ou égales, il faut résoudre le problème à deux corps : On remplace la masse par la masse réduite

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (6.57)$$

et les coordonnées par des coordonnées relatives, voir mécanique classique. Le même remplacement peut se faire aussi pour l'atome d'hydrogène afin d'augmenter la précision du calcul ; ainsi on prend en compte que la masse du proton n'est pas infini en réalité.

- *Atomes de Rydberg* avec plusieurs électrons dont un est dans un état très excité ($n \gg 1$) et donc, en moyenne, très éloignée des autres et du noyau. Alors le potentiel vu par cet électron est approximativement décrit par une seule charge ponctuelle.
- *Atomes alcalins* si on regarde seulement l'électron de valence (les autres électrons remplissant des couches complètes), par le même argument.

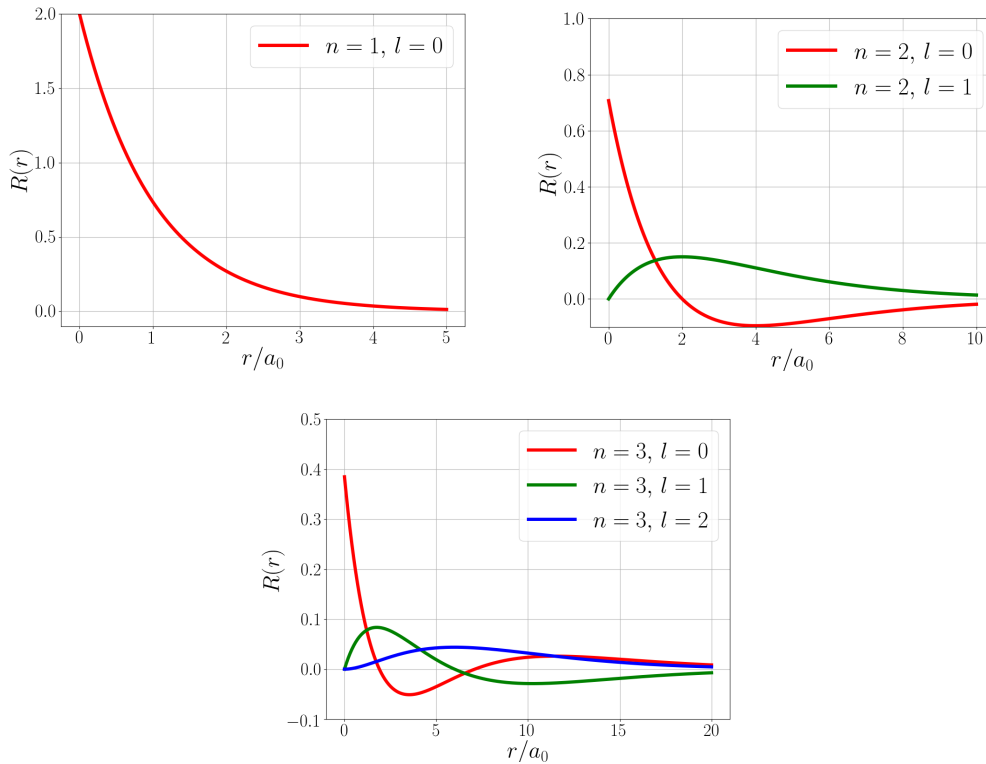


FIGURE 6.2 – Quelques fonctions d’onde radiales pour l’atome d’hydrogène.

Limitations de la solution

Il est très remarquable que l’équation de Schrödinger de l’atome d’hydrogène permet une solution analytique. Néanmoins, celle-ci ne permet pas de prédire les propriétés détaillées d’un vrai atome d’hydrogène physique précisément, car l’électron est traité comme une particule non relativiste, ce qui n’est justifié qu’en première approximation. L’intérêt de la solution analytique est alors qu’elle peut servir de point de départ pour des calculs de précision plus complexes, avec les corrections relativistes prises en compte systématiquement, par exemple avec l’outil de la théorie des perturbations (voir section 6.6). De plus, cette solution est statique et donc ne pas capable de décrire la désexcitation spontanée des états excités par une émission d’un photon : elle n’intègre pas le couplage de l’atome au champ de radiation quantifié (voir chapitre 7, ou ultérieurement la théorie quantique des champs).

6.4 L’atome d’hydrogène, un système intégrable

Dans cette section, on va essayer de mieux comprendre quelles sont les caractéristiques du potentiel de Coulomb qui ont permis d’obtenir une solution exacte pour l’atome d’hydrogène. Une grande partie de la discussion s’applique également au système classique équivalent, à savoir le problème de Kepler, où le potentiel gravitationnel est aussi $\propto 1/r$.

On va alors commencer avec une brève discussion d’un point matériel classique de masse m dans un potentiel 3-dimensionnel $V(\vec{x}) = -k/|\vec{x}|$, où k est une constante positive. La fonction hamiltonienne est

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{k}{|\vec{x}|}. \quad (6.58)$$

Dans ce système, les trois composantes du moment cinétique sont conservées, parce qu’il s’agit d’un potentiel central. De plus, l’énergie est conservée car la fonction de Hamilton ne dépend pas du temps. Mais il existe en fait une cinquième quantité conservée indépendante, donnée par le *vecteur*

de Runge-Lenz

$$\vec{A} = \frac{1}{m} \vec{p} \wedge \vec{L} - k \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}. \quad (6.59)$$

On montre facilement que ce vecteur est conservé : sa dépendance du temps est

$$\dot{\vec{A}} = \frac{1}{m} \dot{\vec{p}} \wedge \vec{L} + \frac{1}{m} \vec{p} \wedge \dot{\vec{L}} - k \frac{\dot{\vec{x}}}{|\vec{x}|} + k \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|^3} (\vec{x} \cdot \dot{\vec{x}}). \quad (6.60)$$

Maintenant on utilise la conservation du moment cinétique, $\dot{\vec{L}} = \vec{0}$, ainsi que les équations de mouvement de Hamilton, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -k \frac{x_i}{|\vec{x}|^3}$ et $\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i/m$:

$$\dot{\vec{A}} = \frac{1}{m} \left(-k \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|^3} \right) \wedge \vec{L} - k \frac{\vec{p}}{|\vec{x}|m} + k \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|^3} \left(\vec{x} \cdot \frac{\vec{p}}{m} \right). \quad (6.61)$$

Finalement, on a $\vec{a} \wedge (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$, ce qui donne, avec $\vec{L} = \vec{x} \wedge \vec{p}$,

$$\dot{\vec{A}} = \frac{k}{m} \left(-\frac{1}{|\vec{x}|^3} (\vec{x}(\vec{x} \cdot \vec{p}) - \vec{p}(\vec{x} \cdot \vec{x})) - \frac{\vec{p}}{|\vec{x}|} + \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|^3} (\vec{x} \cdot \vec{p}) \right) = \vec{0}. \quad (6.62)$$

On vérifie tout aussi facilement que $\vec{A}^2 = \frac{2}{m} H \vec{L}^2 + k^2$, alors la norme du vecteur de Runge-Lenz est une fonction des autres quantités conservées \vec{L} et H . De plus, vu que $\vec{L} \cdot \vec{A} = 0$, le vecteur \vec{A} est contraint d'être situé dans le plan du mouvement, donc il n'y a que son orientation dans ce plan qui n'est pas déjà donnée par \vec{L} et H . Sa signification géométrique est qu'il pointe du centre de force vers le périapside (le point de la trajectoire qui est le plus proche du centre). Dans le problème à deux corps en gravité newtonienne, comme pour une planète qui tourne autour du soleil, il n'y a alors pas de précession du périhélie (contrairement, par exemple, à la relativité générale, qui prédit des corrections à la loi de $1/r$).

En résumé, pour le problème à deux corps avec un potentiel $\propto 1/r$ en $d = 3$ dimensions, il y a cinq quantités conservées indépendantes : l'énergie, les trois composantes du moment cinétique et la direction du périapside.

Un système hamiltonien avec d degrés de liberté s'appelle *intégrable* si on peut identifier d quantités conservées dont les crochets de Poisson sont tous zéro. Par exemple, une particule dans un potentiel central en trois dimensions constitue un système intégrable, vu que H , \vec{L}^2 et L_3 sont trois quantités conservées indépendantes qui commutent entre eux au sens des crochets de Poisson. Si, en plus, il y a même plus de quantités conservées indépendantes (sans forcément commuter avec les autres), le système est dit *superintégrable* ; et s'il y en a $2d - 1$ au total, il est *maximalement superintégrable*. Dans ce cas, vu que l'espace des phases est $2d$ -dimensionnel, on peut trouver des coordonnées telles que ne qu'une seule des $2d$ équations de mouvement est nontriviale. Avec les cinq quantités conservées que l'on a identifiées, la particule dans le potentiel $\propto 1/r$ en trois dimensions est donc maximalement superintégrable.

Construisons maintenant l'équivalent du vecteur de Runge-Lenz en mécanique quantique. Un premier problème qui se pose toute de suite est dû au fait que les opérateurs \vec{L} et \vec{P} ne commutent pas, alors ce qui résulte si on remplace \vec{L} , \vec{p} et \vec{x} par \vec{L} , \vec{P} et \vec{X} dans éq. (6.59) sans faire attention à l'ordre,

$$\vec{A} \stackrel{?}{=} \frac{1}{m_e} \vec{P} \wedge \vec{L} - e^2 \frac{\vec{X}}{|\vec{X}|},$$

n'est pas un opérateur hermitien. Mais on peut exploiter l'antisymétrie du produit vectoriel afin de construire un autre opérateur qui correspond à \vec{A} dans la limite classique, et qui en plus est hermitien :

$$\vec{A} = \frac{1}{2m_e} \left(\vec{P} \wedge \vec{L} - \vec{L} \wedge \vec{P} \right) - e^2 \frac{\vec{X}}{|\vec{X}|}. \quad (6.63)$$

Pour que \vec{A} soit une quantité conservée, il faut que ses composantes commutent avec le hamiltonien, donné par

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\vec{X}|}. \quad (6.64)$$

Afin d'en faire la démonstration, il convient de se rappeler que

$$[\vec{L}, \vec{P}^2] = 0, \quad [\vec{L}, |\vec{X}|^{-1}] = 0 \quad (6.65)$$

par invariance par rotations, et que

$$[\vec{P}, |\vec{X}|^{-n}] = i\hbar n \vec{X} |\vec{X}|^{-(n+2)} \quad (6.66)$$

(voir exercice 2.3). Avec éqns. (6.65) on trouve

$$[\vec{A}, H] = -\frac{e^2}{2m} [\vec{P} \wedge \vec{L} - \vec{L} \wedge \vec{P}, |\vec{X}|^{-1}] - \frac{e^2}{2m} [\vec{X} |\vec{X}|^{-1}, \vec{P}^2]; \quad (6.67)$$

cette expression peut se simplifier avec l'aide d'éq. (6.66), de la définition de $\vec{L} = \vec{X} \wedge \vec{P}$ et des commutateurs canoniques $[X_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}$. Un calcul de quelques lignes, en prenant garde à l'ordre des opérateurs, montre enfin que \vec{A} est tout à fait une quantité conservée :

$$[\vec{A}, H] = 0. \quad (6.68)$$

De la même façon, on peut montrer que

$$\vec{A}^2 = \frac{2}{m} H (\vec{L}^2 + \hbar^2) + e^4 \quad (6.69)$$

et, plus facilement,

$$\vec{A} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{A} = 0 \quad (6.70)$$

alors, comme pour le vecteur de Runge-Lenz classique, il n'y a qu'une seule quantité conservée indépendante contenue dans \vec{A} qui n'est pas déjà donnée par H et \vec{L} .

L'opérateur \vec{A} permet de reconstruire les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sans faire appel à l'expression des fonctions d'onde, et en fait sans spécifier la représentation (de position ou autre) des opérateurs \vec{P} et \vec{X} . De plus, en vue de la correspondance entre symétries et lois de conservation selon le théorème de Noether, il permet d'éclairer comment la symétrie du système est élargie par rapport à la symétrie rotationnelle. Considérons l'opérateur

$$\vec{J} = \frac{1}{2} \left(\vec{L} + \sqrt{-\frac{m_e}{2H}} \vec{A} \right). \quad (6.71)$$

Dans la mesure où \vec{J} agit sur des états liés avec énergies $E < 0$, il est hermitien. (On ne regardera pas son opération sur des états de diffusion avec $E > 0$ ici, même s'il est tout à fait possible de généraliser la discussion pour les inclure.) Par un calcul quelque peu fastidieux, on peut montrer que les composantes de \vec{J} vérifient

$$[J_i, J_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} J_k. \quad (6.72)$$

Les opérateurs J_i forment donc une représentation du moment cinétique, et les valeurs propres de \vec{J}^2 sont de la forme $\hbar^2 j(j+1)$, avec $2j \in \mathbb{N}$. Vu que \vec{J} commute avec H , on peut trouver une base de vecteurs propres communs $\{|j\rangle\}$ vérifiant

$$\vec{J}^2 |j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j\rangle, \quad H |j\rangle = E_j |j\rangle. \quad (6.73)$$

Or, d'après éqs. (6.69), (6.70) et (6.71),

$$\vec{J}^2 = -\frac{\hbar^2}{4} \left(\mathbb{1} + \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} H^{-1} \right), \quad (6.74)$$

d'où

$$\hbar^2 j(j+1) = -\frac{\hbar^2}{4} \left(1 + \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 E_j} \right) \quad (6.75)$$

ou bien

$$E_j = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2(2j+1)^2}, \quad 2j \in \mathbb{N}. \quad (6.76)$$

On a retrouvé l'expression pour les énergies de liaison d'éq. (6.44) en identifiant $n = 2j + 1$. Notons qu'on n'a utilisé que des arguments purement algébriques; en fait, ce calcul a été publié par Pauli même avant la découverte de l'équation de Schrödinger.

De même, on peut définir

$$\vec{K} = \frac{1}{2} \left(\vec{L} - \sqrt{-\frac{m_e}{2H}} \vec{A} \right) \quad (6.77)$$

et vérifier que les K_i forment une représentation du moment cinétique également,

$$[K_i, K_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} K_k, \quad (6.78)$$

tant que

$$[J_i, K_j] = 0. \quad (6.79)$$

Les opérateurs \vec{J} et \vec{K} forment donc deux représentations de l'algèbre du moment cinétique $\mathfrak{so}(3)$ en trois dimensions qui commutent l'une avec l'autre. Ensemble ils forment une représentation de l'algèbre du moment cinétique *en quatre dimensions spatiales* $\mathfrak{so}(4) \simeq \mathfrak{so}(3) \times \mathfrak{so}(3)$. Bien entendu, cela ne veut pas dire que l'espace physique est devenu quadri-dimensionnel. Pourtant cette observation indique que la symétrie rotationnelle générée par $\mathfrak{so}(3)$ est élargie pour le cas spécial d'un potentiel $\propto 1/r$.

Il est possible d'aller plus loin et d'identifier une action globale du groupe $SO(4)$ des rotations en quatre dimensions sur les variables du système, suivant une méthode inventée par Fock. Vu que cette méthode nécessite quelques notions de la géométrie différentielle, on ne va qu'esquisser la procédure et laisser aux intéressés de remplir les détails. Le point de départ est l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui peut s'écrire soit dans l'espace des positions

$$\left(-\hbar^2 \vec{\nabla}^2 - 2m_e E \right) \psi(\vec{x}) = \frac{2m_e e^2}{|\vec{x}|} \psi(\vec{x}) \quad (6.80)$$

soit dans l'espace des impulsions

$$(\vec{p}^2 - 2m_e E) \tilde{\psi}(\vec{p}) = 8\pi \hbar^2 m_e e^2 \int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\tilde{\psi}(\vec{p}')}{|\vec{p} - \vec{p}'|^2}. \quad (6.81)$$

Ici on a utilisé le théorème de convolution pour la transformation de Fourier, ainsi que le fait que la transformée de Fourier de $1/r$ en trois dimensions est $4\pi\hbar^2/\vec{p}^2$. Il convient d'employer des coordonnées adimensionnées $\vec{q} = \vec{p}/\sqrt{-2Em_e}$; avec $\varepsilon = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2}$ on trouve alors

$$(\vec{q}^2 + 1) \tilde{\psi}(\vec{q}) = \frac{1}{\pi^2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{E}} \int d^3 q' \frac{\tilde{\psi}(\vec{q}')}{|\vec{q} - \vec{q}'|^2}. \quad (6.82)$$

Ensuite on identifie les coordonnées \vec{q} avec les coordonnées stéréographiques d'une 3-sphère S^3 , qui est définie par

$$S^3 = \left\{ (\vec{X}, X_4) \in \mathbb{R}^4 \mid \vec{X}^2 + X_4^2 = 1 \right\}. \quad (6.83)$$

Ainsi

$$\vec{X} = \frac{2}{\vec{q}^2 + 1} \vec{q}, \quad X_4 = \frac{\vec{q}^2 - 1}{\vec{q}^2 + 1}, \quad (6.84)$$

ou bien

$$\vec{q} = \frac{1}{1 - X_4} \vec{X}. \quad (6.85)$$

La métrique de S^3 en coordonnées stéréographiques est

$$ds^2 = \sum_{ij} g_{ij}(\vec{q}) dq_i dq_j = \left(\frac{2}{\vec{q}^2 + 1} \right)^2 d\vec{q}^2 \quad (6.86)$$

et donc on a pour la forme volume

$$d\Omega(\vec{q}) = \sqrt{\det g(\vec{q})} d^3q = \left(\frac{2}{\vec{q}^2 + 1} \right)^3 d^3q. \quad (6.87)$$

La distance euclidéenne entre deux points $X = (\vec{X}, X_4)$ et $X' = (\vec{X}', X'_4)$ sur S^3 peut s'écrire

$$\begin{aligned} |X - X'|^2 &= X^2 + X'^2 - 2X \cdot X' = 2 - 2 \left(\vec{X} \cdot \vec{X}' + X_4 X'_4 \right) \\ &= 2 - 2 \left(\frac{4}{(\vec{q}^2 + 1)(\vec{q}'^2 + 1)} \vec{q} \cdot \vec{q}' + \frac{(\vec{q}^2 - 1)(\vec{q}'^2 - 1)}{(\vec{q}^2 + 1)(\vec{q}'^2 + 1)} \right) = \frac{4|\vec{q} - \vec{q}'|^2}{(\vec{q}^2 + 1)(\vec{q}'^2 + 1)} \end{aligned} \quad (6.88)$$

Finalement, avec

$$\Phi(X) = (\vec{q}^2 + 1) \tilde{\psi}(\vec{q}) \quad (6.89)$$

l'équation de Schrödinger éq. (6.82) prend la forme

$$\Phi(X) = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{E}} \int d\Omega(X') \frac{\Phi(X')}{|X - X'|^2}. \quad (6.90)$$

Cette équation est manifestement invariante par l'action du groupe d'isométries $SO(4)$ de la 3-sphère. Elle permet, en plus, de réobtenir le spectre du hamiltonien en fonction des valeurs propres du laplacien sur S^3 , par le moyen des identités de Green.

6.5 Effet Stark

On entend par l'*effet Stark* le décalage des niveaux d'énergie atomiques sous l'effet d'un champ électrique externe.

Regardons alors un atome d'hydrogène dans un champ électrique homogène externe en direction de x_3 , $\vec{\mathcal{E}}(\vec{x}) = \mathcal{E} \vec{e}_3$, dont le potentiel électrostatique est

$$\Phi(\vec{x}) = \mathcal{E} x_3. \quad (6.91)$$

L'effet combiné du champ externe et du champ de proton est décrit par le hamiltonien

$$H = H_0 + e \mathcal{E} X_3, \quad (6.92)$$

où H_0 est le hamiltonien de l'atome d'hydrogène de section 6.3.

On supposera que le champ externe est faible par rapport au champ généré par le proton, ce qui nous permet de le traiter comme une petite perturbation. Rappelons que, en théorie des perturbations, l'écart d'énergies au premier ordre résulte des éléments de matrice du hamiltonien de perturbation (voir éq. (4.47)). Alors, étant donné $H = H_0 + W$ et un état propre normalisé $|\psi^{(0)}\rangle$ de H_0 avec énergie $E^{(0)}$ non dégénéré, on a

$$E \approx E^{(0)} + \delta E, \quad \delta E = \langle \psi^{(0)} | W | \psi^{(0)} \rangle. \quad (6.93)$$

Plus généralement, si H_0 possède plusieurs états propres dégénérés $|\psi_i^{(0)}\rangle$ avec la même énergie $E^{(0)}$, les niveaux n'énergie du système perturbé sont décalés par rapport à $E^{(0)}$ par les valeurs propres de la matrice

$$\delta E_{ij} = \langle W \rangle_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | W | \psi_j^{(0)} \rangle. \quad (6.94)$$

Ici on suppose que les $|\psi_i^{(0)}\rangle$ sont orthonormaux, $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij}$.

(Absence d')Effet linéaire pour l'état fondamental

On calcule l'effet au premier ordre pour $|\psi^{(0)}\rangle =$ l'état fondamental (non dégénéré), dont la fonction d'onde est donnée par éq. (6.48) :

$$\langle \psi^{(0)} | e \mathcal{E} \underbrace{X_3}_{\rightarrow r \cos \theta} | \psi^{(0)} \rangle = e \mathcal{E} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) r \cos \theta \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} = 0. \quad (6.95)$$

Il n'y a pas d'effet au premier ordre parce que la fonction d'onde est sphériquement symétrique, alors l'intégrale angulaire sur $\cos \theta$ donne zéro.

Effet linéaire pour les premiers états excités

Pour $n = 2$, il y a 4 états dégénérés avec les fonctions d'onde données dans éqs. (6.52) et (6.53). Pour la matrice δE_{ij} on trouve

$$\delta E_{ij} = -3e\mathcal{E}a_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.96)$$

si on définit $|\psi_1^{(0)}\rangle = |\psi_{2,0,0}\rangle$, $|\psi_2^{(0)}\rangle = |\psi_{2,1,0}\rangle$, $|\psi_3^{(0)}\rangle = |\psi_{2,1,1}\rangle$ et $|\psi_4^{(0)}\rangle = |\psi_{2,1,-1}\rangle$. Ses valeurs propres sont deux fois zéro, correspondant aux états $|\psi_{2,1,1}\rangle$ et $|\psi_{2,1,-1}\rangle$, et $\pm 3e\mathcal{E}a_0$, correspondant aux états

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{2,0,0}\rangle \mp |\psi_{2,1,0}\rangle).$$

On trouve alors que la dégénérescence des quatre niveaux d'énergie de $n = 2$ est levée. Les nouveaux états propres d'énergie au premier ordre en théorie de perturbations sont les états $|\psi_{2,1,\pm 1}\rangle$ (dont les énergies ne changent pas et qui restent alors dégénérés) et les combinaisons linéaires $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{2,0,0}\rangle \mp |\psi_{2,1,0}\rangle)$ avec un écart d'énergie de $\pm 3e\mathcal{E}a_0$. Ces dernières ne sont plus états propres de \vec{L}^2 ; en fait, le hamiltonien perturbé n'est plus symétrique par rotations générales. Cependant, elles sont toujours états propres de L_3 , car L_3 commute avec le hamiltonien de perturbation (le hamiltonien perturbé est toujours symétrique par rotations autour de l'axe des x_3).

Effet quadratique pour l'état fondamental

Pour voir un effet sur l'état fondamental, il faut passer au second ordre en théorie des perturbations. Le décalage d'énergie au second ordre est (cf. éq. (4.47))

$$\delta E = \sum_{n \neq 1} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \frac{\langle \psi_{1,0,0} | W | \psi_{n,l,m} \rangle \langle \psi_{n,l,m} | W | \psi_{1,0,0} \rangle}{E_1 - E_n}. \quad (6.97)$$

Dans l'espace de positions,

$$W = e\mathcal{E}r \cos \theta = 2\sqrt{\frac{\pi}{3}} e\mathcal{E}r Y_1^0(\theta, \phi) \quad (6.98)$$

et donc

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{n,l,m} | W | \psi_{1,0,0} \rangle \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \left(R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)^* \right) \left(2\sqrt{\frac{\pi}{3}} e\mathcal{E}r Y_1^0(\theta, \phi) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0} \right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{3}} e\mathcal{E}a_0^{-3/2} \delta_{1l} \delta^{0m} \int_0^\infty dr R_{nl}(r) r^3 e^{-r/a_0} \end{aligned} \quad (6.99)$$

où R_{nl} est la partie radiale de la fonction d'onde $\psi_{n,l,m}$ incluant les facteurs de normalisation, voir éq. (6.54). On a utilisé l'orthogonalité des harmoniques sphériques sur S^2 . Alors les sommes éq. (6.97) se réduisent à une seule somme sur n :

$$\delta E = \frac{4}{3} e^2 \mathcal{E}^2 a_0^{-3} \sum_{n=2}^\infty \frac{\left(\int_0^\infty dr R_{n1}(r) r^3 e^{-r/a_0} \right)^2}{E_1 - E_n}. \quad (6.100)$$

Si on ne prend en compte que le premier terme $n = 2$:

$$\int_0^\infty dr R_{21}(r) r^3 e^{-r/a_0} = \frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-5/2} \int_0^\infty dr r^4 e^{-3r/(2a_0)} = a_0^{5/2} \frac{64\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \quad (6.101)$$

et alors, avec $E_1 - E_2 = -\frac{3}{8} \frac{e^2}{a_0}$,

$$\delta E \approx \frac{4}{3} e^2 \mathcal{E}^2 a_0^{-3} \frac{\left(\int_0^\infty dr R_{21}(r) r^3 e^{-r/a_0} \right)^2}{E_1 - E_2} = -\frac{2^{18}}{3^{11}} a_0^3 \mathcal{E}^2 \approx -1.48 a_0^3 \mathcal{E}^2. \quad (6.102)$$

Cette première estimation donne déjà environ 2/3 du résultat exact (dont le calcul est beaucoup plus compliqué)

$$\delta E = -\frac{9}{4}a_0^3 \mathcal{E}^2. \quad (6.103)$$

6.6 Structure fine

Jusqu'à présent on a traité l'électron comme particule non relativiste ($E \ll m_e c^2$) sans degrés de liberté interne. Un traitement plus précis en mécanique quantique relativiste utilisera l'équation de Dirac plutôt que celle de Schrödinger. Une des implications de la théorie de la relativité est que l'électron possède un degré de liberté interne, le *spin*, qui doit être pris en compte pour le calcul des niveaux d'énergie. Ici on ne discutera pas l'équation de Dirac en détail, mais on calculera les corrections relativistes les plus importantes en théorie des perturbations.

Couplage spin-orbite

Le spin de l'électron lui donne un moment magnétique $\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{m_e c} \vec{S}$. Quand l'électron se déplace dans le champ électrique du noyau, dans le référentiel de repos de l'électron il y a un champ magnétique, et le couplage entre ce dernier et le moment magnétique de l'électron donne une correction aux énergies de liaison. L'évaluation de cette correction est assez subtile (elle nécessite de correctement traiter la *précession de Thomas*; si on néglige celle-ci, on se trompera par un facteur 2).

On obtient que, en première approximation, le hamiltonien non relativiste pour un électron de spin \vec{S} dans un potentiel $V(r)$ est corrigé par le terme

$$H_{\text{LS}} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} V(r) \quad (6.104)$$

où l'opérateur $\vec{L} \cdot \vec{S}$ est défini par

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \sum_{i=1}^3 L_i \otimes S_i \quad (6.105)$$

ou, en fonction de l'opérateur du moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ de section 5.4

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 \right). \quad (6.106)$$

Le hamiltonien $H = H_{\text{Coulomb}} + H_{\text{LS}}$ commute avec les opérateurs \vec{J}^2 , \vec{L}^2 et \vec{S}^2 ainsi qu'avec J_3 , mais pas avec L_3 ou avec S_3 . Il convient alors de choisir une base d'états propres communs à H , \vec{J}^2 , \vec{L}^2 , \vec{S}^2 et J_3 caractérisés par les nombres quantiques n , l , $s = \frac{1}{2}$, $j = l \pm \frac{1}{2}$ et m_j :

$$\begin{aligned} H|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= E_n |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ \vec{L}^2|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ \vec{S}^2|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2 |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ \vec{J}^2|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle, \\ J_3|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle &= \hbar m_j |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle. \end{aligned} \quad (6.107)$$

La décomposition de Clebsch-Gordan de ces états en états propres du spin et de L_3 est donnée dans éq. (5.61).

Avec éq. (6.106) on a

$$\vec{L} \cdot \vec{S}|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) |n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (6.108)$$

où

$$\frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) = \begin{cases} \frac{l\hbar^2}{2}, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{(l+1)\hbar^2}{2}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}. \quad (6.109)$$

En théorie des perturbations, la différence d'énergie entre le système perturbé et le système non perturbé est donné, au premier ordre, par la moyenne du hamiltonien de perturbation. Avec $V = -e^2/r$ dans éq. (6.104) on trouve

$$\langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | H_{\text{LS}} | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle = \frac{\hbar^2 e^2}{4 m_e^2 c^2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \left(\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) \left(\frac{1}{r^3} \right) R_{nl}(r) \right). \quad (6.110)$$

L'intégrale sur r est calculable analytiquement. Ici on ne donne que le résultat sans preuve :

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) \left(\frac{1}{r^3} \right) R_{nl}(r) = \frac{1}{a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (l \neq 0). \quad (6.111)$$

Pour $l = 0$ (impliquant $j = \frac{1}{2}$), le préfacteur dans éq. (6.110) s'annule et le résultat est zéro.

En résumé : les niveaux d'énergie du même n et l , qui étaient dégénérés en première approximation, se subdivisent si on considère l'effet du spin. La différence d'énergies dépend de n , l et du moment cinétique total j :

$$\delta E_{\text{LS}} = \frac{1}{4} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (l \neq 0). \quad (6.112)$$

Ici α est la *constante de structure fine*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (6.113)$$

La magnitude de cet effet est alors supprimé par un facteur α^2 par rapport aux différences des niveaux d'énergie typiques pour le potentiel de Coulomb, qui sont de l'ordre $\sim \frac{e^2}{a_0}$ (voir éq. (6.44)).

Autres corrections relativistes

Le couplage spin-orbit est du même ordre de grandeur que deux autres effets provenant de la relativité restreinte. Le premier effet est la correction à l'expression de l'énergie cinétique : Selon la relation habituelle relativiste on a

$$E = \sqrt{m_e^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} = m_e c^2 + \frac{\vec{p}^2}{2 m_e} - \frac{(\vec{p}^2)^2}{8 m_e^3 c^2} + \dots \quad (6.114)$$

En mécanique quantique non relativiste, l'opérateur d'énergie cinétique s'obtient du terme $\vec{p}^2/(2m_e)$ par le principe de correspondance. La première correction relativiste se traduit en opérateur de perturbation

$$H_{\text{cin}} = -\frac{1}{8} \frac{(\vec{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} \quad (6.115)$$

Avec la théorie des perturbations on trouve que la différence d'énergies causée par cet opérateur est, au premier ordre,

$$\delta E_{\text{cin}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2 \left(\frac{1}{n^3(l + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4 n^4} \right). \quad (6.116)$$

Une troisième correction relativiste au même ordre, le *terme de Darwin*, ne peut être correctement dérivé qu'à partir de l'équation de Dirac. Il n'affecte que les états avec $l = 0$:

$$\delta E_{\text{Darwin}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \alpha^2 \frac{1}{n^3} \delta_{l0}. \quad (6.117)$$

Sans preuve, on donne enfin le résultat exact de la mécanique quantique relativiste pour l'énergie d'un électron dans le champ électromagnétique créé par un proton, qui inclut ces trois effets. Maintenant l'énergie ne dépend plus que de n mais aussi de j (notamment pas de l car les corrections

correspondantes se suppriment). De l'équation de Dirac on obtient la *formule de Sommerfeld*

$$\begin{aligned}
 E_{n,j} &= m_e c^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{\left(n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - \alpha^2} \right)^2} \right)^{-1/2} \\
 &= m_e c^2 - \underbrace{\frac{m_e c^2 \alpha^2}{2n^2}}_{E_n \text{ d'eq. 6.44}} - \underbrace{\frac{m_e c^2 \alpha^4}{2} \left(\frac{1}{n^3(j + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^4} \right)}_{\text{structure fine } \delta E_{\text{LS}} + \delta E_{\text{cin}} + \delta E_{\text{Darwin}}} + \underbrace{\mathcal{O}(\alpha^6)}_{\text{ordres supérieures}}.
 \end{aligned} \tag{6.118}$$

Structure hyperfine, décalage de Lamb...

D'autres corrections des niveaux d'énergie résultent du spin du noyau (*structure hyperfine*) et des effets de l'électrodynamique quantique au-delà de l'équation de Dirac (*décalage de Lamb*). Ces derniers ont joué un rôle important pour le développement de la théorie quantique des champs.

6.7 Effet Zeeman

L'*effet Zeeman* est le décalage des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ magnétique externe. Il s'agit donc de l'analogie magnétique de l'effet Stark. Dans l'histoire de la mécanique quantique, l'effet Zeeman a joué un rôle particulièrement important pour la compréhension de la physique atomique.

En mécanique classique, le hamiltonien d'une particule de charge q dans un champ magnétique \vec{B} s'obtient du hamiltonien libre en remplaçant $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}$, où le potentiel vectoriel \vec{A} vérifie $\vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \vec{B}$. Par le principe de correspondance, pour un électron en mécanique quantique on remplace alors

$$\vec{P} \rightarrow \vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A}, \quad \vec{P}^2 \rightarrow \vec{P}^2 - \frac{e}{c} (\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P}) + \frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2.$$

Prenons le champ magnétique \vec{B} constant et en direction des x_3 , c.-à-d. $\vec{B}(\vec{x}) = B \vec{e}_3$. On choisira un potentiel vectoriel qui vérifie la condition de jauge de Coulomb, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, ou explicitement

$$\vec{A} = -\frac{B}{2} (x_2 \vec{e}_1 - x_1 \vec{e}_2). \tag{6.119}$$

Au niveau des opérateurs, avec ce choix de potentiel vectoriel on trouve que

$$\vec{P} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{P} = \frac{B}{2} L_3 \tag{6.120}$$

et alors

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} - \frac{Be}{2m_e c} L_3 + \frac{B^2 e^2}{8m_e c^2} (X_1^2 + X_2^2) + \dots \tag{6.121}$$

Pour prendre en compte aussi le moment magnétique $\vec{\mu}$ induit par le spin de l'électron, il faut inclure le terme supplémentaire

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{Be}{m_e c} S_3. \tag{6.122}$$

On va ensuite négliger le terme quadratique en B et étudier le hamiltonien

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m_e} - \frac{Be}{2m_e c} (L_3 + 2S_3) + H_{\text{LS}} + V_{\text{Coulomb}} \tag{6.123}$$

où on a inclu les corrections originant du couplage spin-orbite.² On supposera que l'effet du champ magnétique est faible devant ces dernières, alors on peut utiliser la théorie des perturbations avec les états de base $|n, l, \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$ pour le calcul. On a

$$L_3 + 2S_3 = J_3 + S_3 \tag{6.124}$$

2. Le facteur 2 devant le spin de l'électron se justifie en détail dans la théorie relativiste.

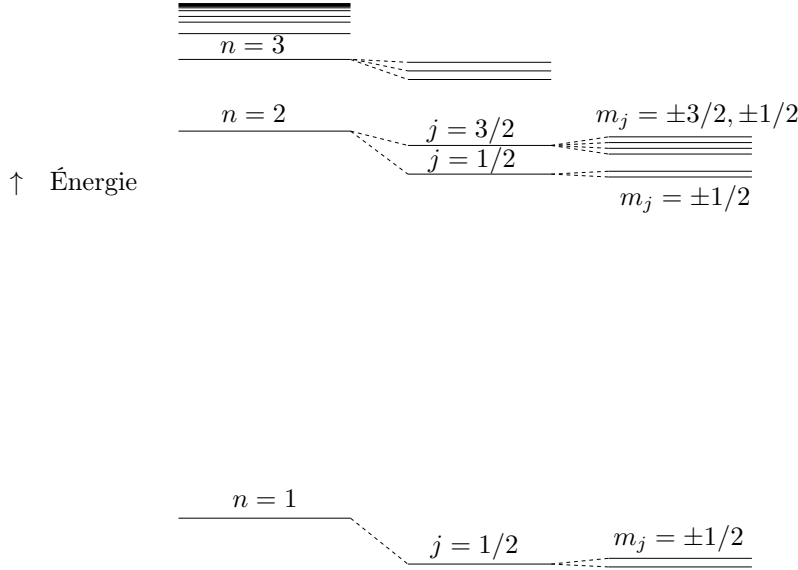


FIGURE 6.3 – Séparation des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (pas à l'échelle). À gauche, les niveaux selon la théorie non relativiste sans champ magnétique qui ne dépendent que du nombre quantique principal n . Au centre, la structure fine avec les niveaux des différents j séparés. À droite, la séparation des niveaux de différents m_j par l'effet Zeeman dans un champ magnétique externe. Le décalage de Lamb et la structure hyperfine ne sont pas pris en compte.

alors la différence d'énergies au premier ordre est

$$\begin{aligned} \delta E &= -\frac{Be}{2m_e c} \langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | (\mathbf{J}_3 + \mathbf{S}_3) | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle \\ &= -\frac{Be}{2m_e c} (\hbar m_j + \langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | \mathbf{S}_3 | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle) \end{aligned} \quad (6.125)$$

Puisqu'on n'est pas dans un état propre de \mathbf{S}_3 , il faut calculer la moyenne de \mathbf{S}_3 avec l'aide de la décomposition de Clebsch-Gordan d'éq. (5.61) pour la partie angulaire de la fonction d'onde :

$$|j = l \pm \frac{1}{2}, l, s = \frac{1}{2}, m_j\rangle = \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |\phi_{l, m_j - \frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + \sqrt{\frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |\phi_{l, m_j + \frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle \quad (6.126)$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle n, l, \frac{1}{2}, j, m_j | \mathbf{S}_3 | n, l, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle &= \frac{\hbar}{2} \frac{1}{2l + 1} \left(l \pm m_j + \frac{1}{2} - \left(l \mp m_j + \frac{1}{2} \right) \right) \\ &= \frac{\pm \hbar m_j}{2l + 1} \quad (\text{pour } j = l \pm \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (6.127)$$

En conclusion, on obtient pour la différence d'énergies

$$\delta E = -\frac{\hbar Be}{2m_e c} m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l + 1} \right) \quad (j = l \pm \frac{1}{2}). \quad (6.128)$$

La séparation des niveaux d'énergie par l'effet Zeeman en présence d'un champ magnétique externe est esquissé dans fig. 6.3 (très qualitativement).

Dans le cas contraire où le champ magnétique est plus fort, tel que son effet est dominant par rapport à celui de \mathbf{H}_{LS} (*effet Paschen-Back*), il convient de faire le calcul plutôt dans la base d'états propres de $\vec{\mathbf{L}}^2$, $\vec{\mathbf{S}}^2$, \mathbf{L}_3 et \mathbf{S}_3 .

Chapitre 7

Hamiltoniens dépendants du temps

The changing of Bodies into Light, and Light into Bodies, is very conformable to the course of Nature, which seems delighted with Transmutations.

— Isaac Newton (1643 – 1727)

Tous les systèmes qu'on a discuté avant étaient caractérisés par des hamiltoniens *indépendants du temps*. Dans un tel système, les états propres du hamiltonien à $t = 0$ sont les états propres du hamiltonien à tout temps t , et ils ne se mélangent pas par l'évolution temporelle (*états stationnaires*). Dans la suite on étudiera des systèmes avec une dépendance du temps explicite, $H = H(\vec{P}, \vec{X}, t)$. Un exemple important est un atome dans un champ électromagnétique externe dépendant du temps, comme celui associé à une onde électromagnétique. La partie dépendante du temps peut provoquer des *transitions* entre les différents états énergétiques du système, par exemple, un atome peut passer de l'état fondamental à un état excité sous l'influence d'une onde lumineuse.

7.1 Système à deux états avec un potentiel oscillatoire

Un premier système avec un potentiel dépendant du temps qui est exactement soluble, et qui possède de nombreuses applications, est le *système à deux états avec un potentiel oscillatoire*. L'espace de Hilbert est $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ et le hamiltonien est

$$H = H(t) = \begin{pmatrix} E_1 & \delta e^{i\omega t} \\ \delta e^{-i\omega t} & E_2 \end{pmatrix}. \quad (7.1)$$

Ici E_1 , E_2 , δ et ω sont des constantes réelles ; on supposera $E_2 > E_1$.

Ce hamiltonien peut décrire, entre autres, la *résonance magnétique nucléaire*. Le système physique correspondant est un nucléon ou un noyau de spin- $\frac{1}{2}$ dont on néglige les degrés de liberté de translation. Il est plongé dans un champ magnétique constant en direction des x_3 , $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_3$, ainsi qu'un deuxième champ magnétique plus faible et oscillant dans le plan des (x_1, x_2) :

$$\vec{B}_f = B_f (\vec{e}_1 \cos \omega t + \vec{e}_2 \sin \omega t). \quad (7.2)$$

Le moment magnétique de la particule peut s'écrire

$$\vec{\mu} = \frac{ge}{2m_p} \vec{S} \quad (7.3)$$

où g est un facteur dépendant de l'espèce de particule ($g \approx 5.6$ pour un proton) et m_p est la masse du proton ; il est conventionnel d'utiliser la masse et la charge du proton ici, même pour d'autres noyaux, et de paramétrer les différents moments magnétiques par des différents g . Ainsi le hamiltonien devient

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = H_0 + W(t), \quad H_0 = -\frac{geB_0}{2m_p} S_3, \quad W(t) = -\frac{geB_f}{2m_p} (S_1 \cos \omega t + S_2 \sin \omega t). \quad (7.4)$$

Le hamiltonien prend la forme d'éq. (7.1) si on pose

$$E_{1,2} = \pm \frac{g\hbar e B_f}{4m_p}, \quad \delta = -\frac{g\hbar e B_f}{4m_p}. \quad (7.5)$$

Notre objectif sera maintenant de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le hamiltonien d'éq. (7.1). Pour $\delta = 0$, H ne dépend pas du temps, et la solution est simplement donnée par l'action de l'opérateur $e^{-iHt/\hbar}$ comme d'habitude :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \end{pmatrix} |\psi(0)\rangle \quad (\text{si } \delta = 0). \quad (7.6)$$

En revanche, pour le cas $\delta \neq 0$, les différents hamiltoniens aux différents temps ne commutent pas entre eux. Par conséquent, la solution de l'équation de Schrödinger devient plus compliquée. Afin de la trouver, il convient de passer de la représentation de Schrödinger de la mécanique quantique (qu'on avait employé auparavant) à la *représentation d'interaction*.

Représentation d'interaction

On abandonne temporairement l'étude du système à deux états et on regarde un système général dont le hamiltonien peut être séparé en une partie H_0 indépendante du temps et une partie $W(t)$ dépendante du temps,

$$H(t) = H_0 + W(t). \quad (7.7)$$

On définit l'état $|\psi(t)\rangle_I$ par

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\psi(t)\rangle. \quad (7.8)$$

Ici $|\psi(t)\rangle$ est un état de Schrödinger comme avant, c.-à-d. un vecteur dans l'espace de Hilbert qui obéit l'équation de Schrödinger ; alors on a

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= H(t) |\psi(t)\rangle \\ \Leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} |\psi(t)\rangle_I \right) &= (H_0 + W(t)) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} |\psi(t)\rangle_I \\ \Leftrightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I + H_0 |\psi(t)\rangle_I \right) &= (H_0 + W(t)) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} |\psi(t)\rangle_I \\ \Leftrightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I &= W(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} |\psi(t)\rangle_I. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Si on définit

$$W_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} W(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} \quad (7.10)$$

alors on obtient une équation ressemblante à celle de Schrödinger pour $|\psi(t)\rangle_I$:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = W_I(t) |\psi(t)\rangle_I.} \quad (7.11)$$

Supposons maintenant qu'on connaît les états propres $|\phi_n\rangle$ et les valeurs propres E_n de H_0 exactement. On décompose l'état $|\psi(t)\rangle_I$ par rapport à la base $\{|\phi_n\rangle\}$,

$$|\psi(t)\rangle_I = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle, \quad \langle \phi_n | \psi(t) \rangle_I = c_n(t), \quad (7.12)$$

et on multiplie éq. (7.11) à la gauche par $\langle \phi_n |$ pour obtenir une équation pour les c_n ,

$$\dot{c}_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_n | e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} W(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} |\psi(t)\rangle_I. \quad (7.13)$$

Cette dernière se simplifie si on insère un facteur $\mathbb{1} = \sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m|$ entre l'exponentielle et $|\psi(t)\rangle_I$ et si on utilise que $\langle \phi_n | e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} = e^{\frac{i}{\hbar}E_n t} \langle \phi_n |$ et que $e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} |\phi_m\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t} |\phi_m\rangle$:

$$\boxed{\dot{c}_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_m e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \langle W(t) \rangle_{nm} c_m(t) \quad \text{avec } \langle W(t) \rangle_{nm} = \langle \phi_n | W(t) | \phi_m \rangle.} \quad (7.14)$$

Si on parvient à résoudre le système d'équations (7.14), on connaîtra toute l'évolution temporelle du système physique. En particulier, $|\psi(t)\rangle$ se trouve explicitement avec les éqs. (7.8) et (7.12) :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\phi_n\rangle. \quad (7.15)$$

Retour au système à deux états

Pour le hamiltonien d'éq. (7.1), on pose

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad W(t) = \begin{pmatrix} 0 & \delta e^{i\omega t} \\ \delta e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix}, \quad |\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.16)$$

On a donc

$$\langle W(t) \rangle_{11} = \langle W(t) \rangle_{22} = 0, \quad \langle W(t) \rangle_{12} = \delta e^{i\omega t}, \quad \langle W(t) \rangle_{21} = \delta e^{-i\omega t}. \quad (7.17)$$

Éq. (7.14) devient

$$\dot{c}_1(t) = \frac{\delta}{i\hbar} e^{-i\Omega t} c_2(t), \quad \dot{c}_2(t) = \frac{\delta}{i\hbar} e^{i\Omega t} c_1(t) \quad \text{avec } \Omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} - \omega. \quad (7.18)$$

La solution de ce système d'équations différentielles est, si on pose comme condition initiale que $c_1(0) = 1$ et $c_2(0) = 0$ (\rightarrow exercices),

$$c_1 = e^{-i\frac{\Omega}{2}t} \left(\cos \omega_R t + \frac{i\Omega}{2\omega_R} \sin \omega_R t \right), \quad c_2 = e^{i\frac{\Omega}{2}t} \left(-\frac{i\delta}{\hbar\omega_R} \sin \omega_R t \right) \quad (7.19)$$

où on a défini la *fréquence de Rabi* par

$$\omega_R = \sqrt{\frac{\Omega^2}{4} + \frac{\delta^2}{\hbar^2}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{(E_2 - E_1 - \hbar\omega)^2}{4} + \delta^2}. \quad (7.20)$$

La probabilité de trouver le système dans l'état $|\phi_2\rangle$,

$$|c_2|^2 = \frac{\delta^2}{\hbar^2 \omega_R^2} \sin^2 \omega_R t \quad (7.21)$$

est alors une fonction oscillatoire du temps avec fréquence angulaire ω_R : *oscillations de Rabi*. L'amplitude est ≤ 1 et devient 1 quand

$$\omega \approx \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad (7.22)$$

c.-à-d. quand la fréquence angulaire du potentiel $W(t)$ (typiquement dû à un champ électromagnétique externe) est en résonance avec la fréquence angulaire caractéristique du système à deux états. On observe un *cycle d'absorption-émission* illustré (pour le cas résonant) dans le panneau de gauche de fig. 7.1 : le système absorbe de l'énergie du potentiel externe tant que $|c_2(t)|^2$ est croissant, puis émet de l'énergie encore pendant que $|c_2(t)|^2$ est décroissant. L'amplitude de l'oscillation en fonction de ω est tracé dans le panneau de droite ; elle est 1 sur résonance, voir éq. (7.22), avec la largeur à mi-hauteur de la courbe donnée par $4\delta/\hbar$.

Applications :

- Résonance magnétique nucléaire, voir ci-dessus
- Maser, laser, pompage optique
- ...

7.2 Théorie des perturbations dépendantes du temps

Un système général avec un hamiltonien dépendant du temps ne permettra typiquement pas d'exactement résoudre les éqs. (7.11) ou (7.14). Mais au cas où la partie indépendante du temps H_0 du

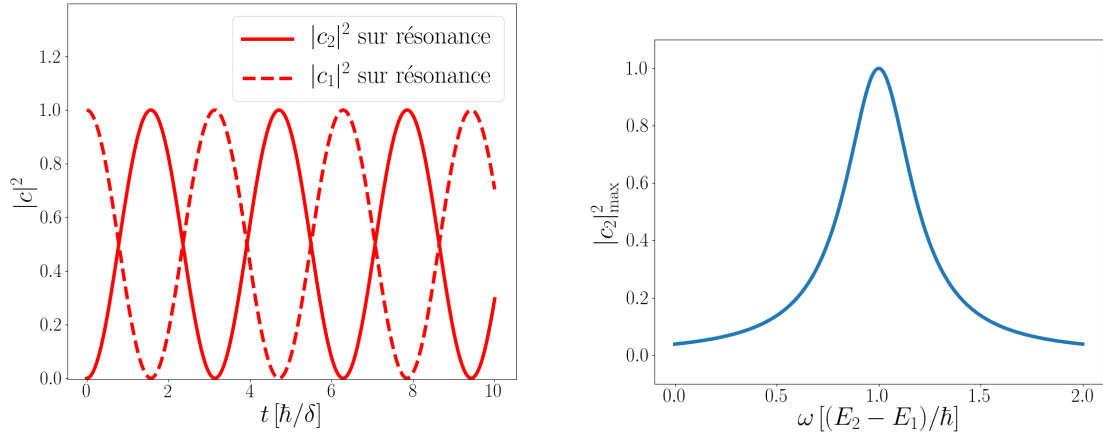


FIGURE 7.1 – À gauche, oscillations de Rabi pour le cas résonant $\hbar\omega = E_2 - E_1$. À droite, l'amplitude de l'oscillation en fonction de ω pour $\delta = 0.1(E_2 - E_1)$.

hamiltonien est exactement soluble, tant que la partie dépendante du temps peut être regardée comme une petite perturbation $\lambda W(t)$, on peut encore appliquer le formalisme de la théorie des perturbations. Ainsi on obtiendra une solution de l'équation de Schrödinger sous forme de série entière en λ .

Supposons donc que le hamiltonien soit donné dans cette forme,

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}(t). \quad (7.23)$$

Notre objectif est d'écrire les coefficients $c_n(t)$ dans la décomposition d'éq. (7.12)

$$|\psi(t)\rangle_I = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle \quad (7.24)$$

(où, pour rappel, $|\psi(t)\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 t} |\psi(t)\rangle$ et les $|\phi_n\rangle$ sont les états propres de \mathbf{H}_0 supposés connus) sous la forme

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \lambda c_n^{(1)}(t) + \lambda^2 c_n^{(2)}(t) + \dots \quad (7.25)$$

et de calculer les $c_n^{(k)}$ jusqu'à l'ordre nécessaire pour obtenir une suffisamment bonne approximation au résultat exact. Les mêmes limitations que pour la théorie des perturbations indépendantes du temps seront à prendre en compte, notamment, la série ne convergera en général pas; il faudra plutôt la regarder comme série asymptotique.

On définit l'opérateur d'évolution dans la représentation d'interaction $\mathbf{U}_I(t; t_0)$ par

$$|\psi(t)\rangle_I = \mathbf{U}_I(t; t_0) |\psi(t_0)\rangle_I. \quad (7.26)$$

L'intérêt de cet opérateur est le suivant : pour un système qui est dans un des états propres de \mathbf{H}_0 au temps $t = t_0 = 0$, disons $|\phi_i\rangle$,

$$|\psi(0)\rangle = |\phi_i\rangle, \quad (7.27)$$

on a

$$\sum_k c_k(t) |\phi_k\rangle = |\psi(t)\rangle_I = \mathbf{U}_I(t; 0) |\psi(0)\rangle_I = \mathbf{U}_I(t; 0) |\psi(0)\rangle = \mathbf{U}_I(t; 0) |\phi_i\rangle \quad (7.28)$$

et donc, après multiplication par $\langle \phi_n |$ à gauche, les coefficients $c_n(t)$ sont donnés par les éléments de matrice de $\mathbf{U}_I(t; 0)$,

$$c_n(t) = \langle \phi_n | \mathbf{U}_I(t; 0) | \phi_i \rangle. \quad (7.29)$$

Afin d'obtenir une expression explicite pour $U_I(t; t_0)$ qui permettra de calculer ces éléments de matrice, on injecte l'expression d'éq. (7.26) dans l'éq. (7.11) qui gère l'évolution temporelle de $|\psi(t)\rangle_I$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t; t_0) |\psi(t_0)\rangle_I = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = \lambda W_I(t) |\psi(t)\rangle_I = \lambda W_I U_I(t; t_0) |\psi(t_0)\rangle_I. \quad (7.30)$$

Alors l'opérateur d'évolution vérifie de son tour une équation de Schrödinger avec le "hamiltonien" λW_I ,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t; t_0) = \lambda W_I(t) U_I(t; t_0) \quad (7.31)$$

et la condition initiale

$$U_I(t_0; t_0) = \mathbb{1}. \quad (7.32)$$

Si W_I était indépendant du temps, on pourrait simplement intégrer cette équation différentielle et trouver

$$U_I(t; t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\lambda W_I} \quad (?)$$

mais puisque $W_I(t)$ est en fait dépendant du temps, en général $[W_I(t), W_I(t')] \neq 0$ pour $t \neq t'$, et la solution d'éq. (7.31) est moins simple. Pour la trouver, notons que l'éq. (7.31) et la condition initiale donnent l'équation intégrale

$$U_I(t; t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda W_I(t') U_I(t'; t_0) dt' \quad (7.33)$$

que l'on peut résoudre itérativement :

$$\begin{aligned} U_I(t; t_0) &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda W_I(t') U_I(t'; t_0) dt' \\ &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda W_I(t') \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \lambda W_I(t'') U_I(t''; t_0) dt'' \right) dt' \\ &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \lambda W_I(t') \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \lambda W_I(t'') \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t''} \lambda W_I(t''') U_I(t'''; t_0) dt''' \right) dt'' \right) dt' \\ &= \dots \\ &= \mathbb{1} + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_{t_0}^t W_I(t') dt' + \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} W_I(t') W_I(t'') dt'' dt' \\ &\quad + \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^3 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \int_{t_0}^{t''} W_I(t') W_I(t'') W_I(t''') dt''' dt'' dt' + \mathcal{O}(\lambda^4). \end{aligned} \quad (7.34)$$

Les termes de cette *série de Dyson* peuvent ainsi être calculés, ordre par ordre en λ , pour obtenir l'expression de $U_I(t; t_0)$ à l'ordre souhaité. Remarquons que les opérateurs dans la dernière ligne sont en *ordre chronologique* (les temps les plus tards apparaissent à la gauche); on peut donc écrire l'expression formelle de la série de Dyson comme

$$U_I(t; t_0) = \mathbb{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \lambda \int_{t_0}^t W_I(t') dt' \right) \quad (7.35)$$

où le symbole \mathbb{T} est défini de façon que tout produit d'opérateurs à sa droite est à prendre en ordre chronologique. Cette notation est courante en théorie quantique des champs.

Finalement on peut utiliser l'expression de $U_I(t; 0)$ selon éq. (7.34) dans éq. (7.29) pour obtenir l'expression des contributions à $c_n(t)$ aux différents ordres en λ , voir éq. (7.25). On note que

$$\langle \phi_n | W_I(t) | \phi_i \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t} \langle \phi_n | W(t) | \phi_i \rangle \quad (7.36)$$

et que

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | \mathbf{W}_I(t) \mathbf{W}_I(t') | \phi_i \rangle &= \sum_m \langle \phi_n | \mathbf{W}_I(t) | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \mathbf{W}_I(t') | \phi_i \rangle \\ &= \sum_m e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i)t'} \langle \phi_n | \mathbf{W}(t) | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \mathbf{W}(t') | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (7.37)$$

ce qui donne enfin, aux premiers deux ordres,

$$\begin{aligned} c_n^{(0)}(t) &= \delta_{in} \\ c_n^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t'} \langle \mathbf{W}(t') \rangle_{ni} dt' \\ c_n^{(2)}(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_m \int_0^t \int_0^{t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i)t''} \langle \mathbf{W}(t') \rangle_{nm} \langle \mathbf{W}(t'') \rangle_{mi} dt'' dt' \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.38)$$

Pour rappel, la définition de $\langle \mathbf{W}(t) \rangle_{nm}$ était $\langle \mathbf{W}(t) \rangle_{nm} = \langle \phi_n | \mathbf{W}(t) | \phi_m \rangle$.

Cas spécial : perturbation constante par morceaux

Dans un premier temps on va regarder une perturbation de la forme

$$\lambda \mathbf{W}(t) = \mathbf{W}_0 \Theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \mathbf{W}_0, & t \geq 0 \end{cases}, \quad \mathbf{W}_0 \text{ pas dépendant de } t. \quad (7.39)$$

Ici l'opérateur \mathbf{W}_0 ne dépend pas du temps, mais il peut toujours être une fonction générale d'autres opérateurs comme p.ex. \vec{X} . On a

$$\lambda c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t'} \langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni} dt' = \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t}}{E_n - E_i} \langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}. \quad (7.40)$$

La probabilité de passer de l'état $|\phi_i\rangle$ à un état $|\phi_n\rangle$, calculée au premier ordre en théorie des perturbations, est alors (avec $\Delta E \equiv E_n - E_i$)

$$\begin{aligned} |c_n(t)|^2 &\approx \lambda^2 |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{(\Delta E)^2} \left| 1 - e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E t} \right|^2 |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 \\ &= \frac{1}{(\Delta E)^2} \left(2 - 2 \cos \left(\frac{\Delta E t}{\hbar} \right) \right) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2 \\ &= \frac{4}{(\Delta E)^2} \sin^2 \left(\frac{\Delta E t}{2\hbar} \right) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2. \end{aligned} \quad (7.41)$$

Souvent l'état final $|\phi_n\rangle$ n'est pas isolé mais fait partie d'un continuum ; dans ce cas il faut regarder ΔE comme variable continue. La fonction $f(\Delta E; t) = \frac{4}{(\Delta E)^2} \sin^2 \frac{\Delta E t}{2\hbar}$ est tracée dans fig. 7.2.

Quand $t \rightarrow \infty$, la fonction $f(\Delta E; t)/t$ s'approche à une distribution delta de Dirac,

$$f(\Delta E; t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(\Delta E). \quad (7.42)$$

Pour des grands t , la probabilité de transition vers un ensemble fixe d'états finaux croît alors linéairement avec le temps, et le *taux de transition* (ou probabilité de transition par unité de temps) devient indépendant de t :

$$R_{i \rightarrow n} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i) |\langle \mathbf{W}_0 \rangle_{ni}|^2. \quad (7.43)$$

Cette relation est connue sous le nom de *règle d'or de Fermi*.

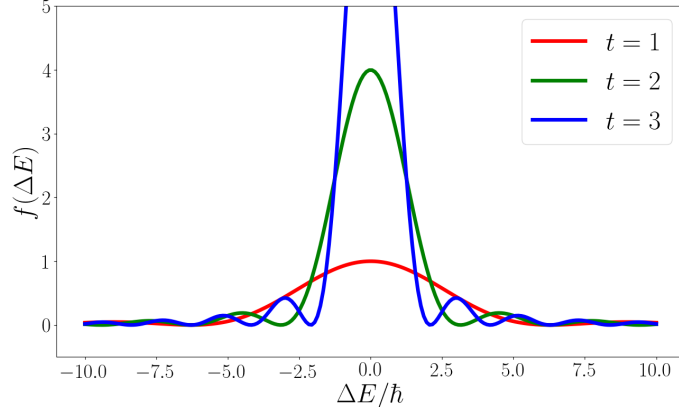


FIGURE 7.2 – La courbe de $f(\Delta E; t) = \frac{4}{(\Delta E)^2} \sin^2 \frac{\Delta E t}{2\hbar}$ en fonction de ΔE pour différentes valeurs de t (unités arbitraires).

Si la perturbation a été active pour suffisamment longtemps, les taux des transitions qui ne conservent pas l'énergie ($E_i \neq E_n$, ou bien $\Delta E \neq 0$) tendent vers zéro. En revanche, sur des petites échelles Δt , il est possible de violer la conservation d'énergie par $\Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t}$. On parle parfois d'un "principe d'incertitude temps-énergie", même si celui-ci est évidemment d'un caractère différent que le principe d'incertitude de Heisenberg, le temps n'étant pas un opérateur mais un paramètre en mécanique quantique.

Dans éq. (7.43), l'apparence de la distribution delta doit se comprendre comme suit : encore, on ne regarde pas un seul état final $|\phi_n\rangle$ mais un continuum d'états $\{|\phi_n\rangle\}$ avec énergies proches de E_i . Si le nombre d'états finaux possibles avec énergies entre E et $E + dE$ est $\rho(E) dE$, ce qui définit la *densité d'états* $\rho(E)$, alors la règle d'or de Fermi éq. (7.43) peut s'écrire

$$R_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) \left| \overline{\langle W_0 \rangle_{\{n\}i}} \right|_{E_n \approx E_i}^2 . \quad (7.44)$$

Ici $\overline{\langle W_0 \rangle_{\{n\}i}}$ désigne une moyenne appropriée des éléments de matrice pour les états $\{|\phi_n\rangle\}$.

Cas spécial : perturbation harmonique

Un deuxième cas important est celui d'une perturbation sinusoïdale

$$\lambda W(t) = \Theta(t) \left(W_0 e^{i\omega t} + W_0^\dagger e^{-i\omega t} \right), \quad W_0 \text{ pas dépendant de } t. \quad (7.45)$$

Supposons encore que le système à $t < 0$, quand la perturbation est absente, soit dans un état propre $|\phi_i\rangle$ de H_0 . Pour l'amplitude de transition vers l'état $|\phi_n\rangle$, on obtient au premier ordre

$$\begin{aligned} \lambda c_n^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t'} \left(\langle W_0 \rangle_{ni} e^{i\omega t'} + \langle W_0^\dagger \rangle_{ni} e^{-i\omega t'} \right) dt' \\ &= \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i + \hbar\omega)t}}{E_n - E_i + \hbar\omega} \langle W_0 \rangle_{ni} + \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - \hbar\omega)t}}{E_n - E_i - \hbar\omega} \langle W_0^\dagger \rangle_{ni}. \end{aligned} \quad (7.46)$$

Ce résultat est similaire à éq. (7.40) : pour passer de la perturbation constante à la perturbation harmonique il faut seulement remplacer $\Delta E \rightarrow \Delta E \pm \hbar\omega$. Avec les mêmes arguments qu'avant, pour $t \rightarrow \infty$ le taux de transition ne peut être important que pour les transitions avec $\Delta E \approx \pm \hbar\omega$. L'énergie n'est donc pas conservée dans ce système, mais le potentiel externe W_0 peut fournir des quanta d'énergie $\hbar\omega$ au système ou les emporter. Le premier processus s'appelle *absorption* (par exemple, un photon est absorbé d'un champ électromagnétique externe, voir l'exemple ci-dessous), le deuxième *émission stimulée*. Au lieu d'éq. (7.44), on trouve

$$R_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) \left| \overline{\langle W_0 \rangle_{\{n\}i}} \right|_{E_n \approx E_i \pm \hbar\omega}^2 \quad (7.47)$$

(notons que $|\langle W_0^\dagger \rangle_{ni}|^2 = |\langle W_0 \rangle_{ni}|^2 = |\langle W_0^\dagger \rangle_{in}|^2 = |\langle W_0 \rangle_{in}|^2$). Il en découle la relation du *bilan détaillé* entre les états d'énergie E et $E' = E + \hbar\omega$:

$$\frac{\text{taux d'émission stimulée } E' \rightarrow E}{\text{densité d'états à } E} = \frac{\text{taux d'absorption } E \rightarrow E'}{\text{densité d'états à } E'}. \quad (7.48)$$

7.3 Application : Absorption dans un champ de radiation classique

On va appliquer le formalisme de la théorie des perturbations dépendantes du temps au processus d'absorption pour un atome dans un champ de radiation classique (non quantifié).

Regardons alors une onde électromagnétique monochromatique linéairement polarisée, décrit par le potentiel scalaire $\Phi(\vec{x}, t) = 0$ et le potentiel vectoriel

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = A_0 \vec{\varepsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) = \frac{A_0}{2} \vec{\varepsilon} \left(e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \right). \quad (7.49)$$

Ici $\vec{\varepsilon}$ est un vecteur unitaire constant qui indique la direction de polarisation et \vec{k} est le vecteur d'onde qui indique la direction de propagation ; ce dernier vérifie $\vec{k} \perp \vec{\varepsilon}$ et $\vec{k}^2 c^2 = \omega^2$. Pour coupler l'électron à un potentiel vectoriel \vec{A} , il faut remplacer (voir section 6.7)

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}, \quad \vec{p}^2 \rightarrow \vec{p}^2 - \frac{e}{c} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2.$$

Le potentiel vectoriel \vec{A} peut être choisi tel qu'il vérifie la condition de jauge de Coulomb, alors $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$. Soit $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{X})$ le hamiltonien sans champ électromagnétique externe. Le hamiltonien complet est alors

$$H = H_0 + W(t), \quad W(t) = -\frac{eA_0}{2mc} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{X}} e^{i\omega t} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{X}} e^{-i\omega t} \right) + \mathcal{O}(A_0^2). \quad (7.50)$$

Pour une onde qui arrive à l'atome à $t = 0$ (alors $\vec{A} = \vec{0}$ pour $t < 0$), la perturbation prend la forme sinusoïdale d'éq. (7.45) si on identifie

$$W_0 = -\frac{eA_0}{2mc} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{X}}. \quad (7.51)$$

On va maintenant étudier le processus d'absorption dans l'*approximation dipolaire* où on négligera les termes $\mathcal{O}(|\vec{k} \cdot \vec{X}|)$ dans éq. (7.51). Cette approximation est justifiée car la longueur d'onde λ du champ électromagnétique externe est grande devant l'échelle caractéristique de longueur atomique a_0 , alors le champ externe est effectivement constant en espace. Cela se voit si on note que, pour qu'une absorption puisse se produire, $\hbar\omega$ doit être de l'ordre des différences des niveaux d'énergie, alors

$$\hbar\omega \sim \frac{e^2}{a_0} \quad (7.52)$$

et donc, avec $\omega = c/\lambda$,

$$\frac{\hbar c}{\lambda} \sim \frac{e^2}{a_0} \Rightarrow a_0 \sim \alpha \lambda, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (7.53)$$

(Pour un atome hydrogénoïde avec Z protons dans le noyau, on aurait obtenu $r_{\text{atome}} \sim \alpha Z \lambda$, alors l'approximation reste justifiée pour des noyaux légers avec $Z \ll 137$.)

Dans l'approximation dipolaire, on remplace l'exponentielle dans éq. (7.51) par le term constant 1 :

$$W_0 = -\frac{eA_0}{2mc} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}. \quad (7.54)$$

Le taux de transition entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|n\rangle$ par absorption d'un photon est donc

$$R_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \frac{e^2 A_0^2}{4m^2 c^2} \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{P} | i \rangle \right|^2. \quad (7.55)$$

Or $\vec{P} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{X}, H_0]$ et $|i\rangle$ et $\langle n|$ sont états propres de H_0 avec énergies E_i et E_n , alors on a

$$\langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{P} | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle n | \left(\vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} H_0 - H_0 \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} \right) | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_i - E_n) \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} | i \rangle. \quad (7.56)$$

Le taux d'absorption devient

$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow n} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \frac{e^2 A_0^2}{4m^2 c^2} \frac{m^2}{\hbar^2} (E_n - E_i)^2 \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} | i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{\pi e^2 A_0^2 \omega^2}{2\hbar c^2} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} | i \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (7.57)$$

La *section efficace d'absorption* σ_{abs} est définie comme l'énergie absorbé du champ externe par unité de temps, normalisé par le flux énergétique du champ externe $F = \frac{\omega^2 A_0^2}{8\pi c}$. On trouve alors

$$\boxed{\sigma_{\text{abs}} = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \left| \langle n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} | i \rangle \right|^2}. \quad (7.58)$$

De cette expression on peut extraire beaucoup d'informations. Ici on va se limiter à la discussion de qu'une de ses implications : les *règles de sélection*.

Règles de sélection pour transitions dipolaires

On veut savoir quelles transitions $i \rightarrow n$ sont possibles dans l'approximation du dipôle et quelles sont interdites. Soient alors l'état initial $|i\rangle = |n_i, l_i, m_i\rangle$ et l'état final $|n\rangle = |n_n, l_n, m_n\rangle$ deux états propres du hamiltonien de l'atome d'hydrogène (ou d'un atome hydrogénéoïde). On cherche les nombres quantiques tels que l'élément de matrice

$$\langle n_n, l_n, m_n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} | n_i, l_i, m_i \rangle = \int_0^\infty dr \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 R_{n_n l_n}(r) Y_{l_n}^{m_n *}(\theta, \phi) \vec{\varepsilon} \cdot \vec{x} R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) \quad (7.59)$$

est non nul. Les coordonnées cartésiennes x_1, x_2, x_3 peuvent s'écrire

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \theta \cos \phi = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} - Y_1^1), \\ x_2 &= r \sin \theta \sin \phi = r i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} + Y_1^1), \\ x_3 &= r \cos \theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0. \end{aligned} \quad (7.60)$$

La partie angulaire de l'élément de matrice devient donc

$$\begin{aligned} &\int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_n}^{m_n *} \left(\varepsilon_1 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) + i\varepsilon_2 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) + \varepsilon_3 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \right) Y_{l_i}^{m_i} \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_n}^{m_n *} \left(\frac{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} Y_1^{-1} - \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} Y_1^1 + \varepsilon_3 Y_1^0 \right) Y_{l_i}^{m_i}. \end{aligned} \quad (7.61)$$

Or un produit de deux harmoniques sphériques, comme par exemple $Y_1^{-1} Y_{l_i}^{m_i}$, peut toujours être représenté comme une superposition linéaire d'autres harmoniques sphériques (une conséquence du *théorème de Wigner-Eckart*) :

$$Y_l^m Y_{l_i}^{m_i} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sum_{LM} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_i+1)}{2L+1}} C_{l_0; l_i 0}^{L 0} C_{l m; l_i m_i}^{L M} Y_L^M. \quad (7.62)$$

Ici les $C_{lm;l_i m_i}^{LM}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan de la théorie du moment cinétique, voir section 5.4. De plus, l'orthogonalité des harmoniques sphériques implique que le seul terme de la somme qui contribue à l'intégrale d'éq. (7.61) est celui avec $L = l_n, M = m_n$; dans ce cas l'intégrale angulaire sur $Y_{l_n}^{m_n} * Y_{l_n}^{m_n}$ est 1. On obtient enfin

$$\langle n_n, l_n, m_n | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{X} | n_i, l_i, m_i \rangle \propto \left(C_{1,-1;l_i m_i}^{l_n m_n} \frac{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} - C_{1,1;l_i m_i}^{l_n m_n} \frac{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}{\sqrt{2}} + C_{1,0;l_i m_i}^{l_n m_n} \varepsilon_3 \right). \quad (7.63)$$

- Une des propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan est que $C_{1m;l_i m_i}^{LM} = 0$ sauf si $L = l_i$ ou $L = l_i \pm 1$ (cf. éq.(5.62)). De plus, le cas $L = l_i$ correspondrait à $l_n = l_i$ dans éq.(7.61); dans ce cas, l'intégrale s'annule par parité. On en déduit une première *règle de sélection* pour $\Delta l = l_n - l_i$:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (7.64)$$

- Une deuxième propriété est que $C_{1m;l_i m_i}^{LM} = 0$ sauf si $M = m + m_i$. Puisque les seules valeurs possibles pour m sont $m = -1, 0, 1$, on en déduit une deuxième règle de sélection pour $\Delta m = m_n - m_i$:

$$\Delta m = \pm 1, 0. \quad (7.65)$$

Toutes les autres transitions ne sont pas possibles au niveau de l'approximation du dipôle et au premier ordre en théorie des perturbations. Leurs taux de transition sont alors supprimés par des puissances supérieures de α .

Cette discussion peut être généralisée aux processus d'émission stimulée ou spontanée, où des règles de sélection similaires existent.

Chapitre 8

Systemes à plusieurs électrons

La théorie quantique est l'organon mystérieux sur lequel la nature joue la musique spectrale, et c'est d'après son rythme qu'elle règle la construction des noyaux et des atomes.

— Arnold Sommerfeld (1868 – 1951)

On utilisera désormais des *unités atomiques* : on va mesurer les longueurs en unités du rayon de Bohr a_0 , les moments cinétiques en unités de \hbar et les énergies en unités de l'*énergie de Hartree*

$$E_h = \frac{e^2}{a_0} = \frac{e^4 m_e}{\hbar^2} = 27.2 \text{ eV}. \quad (8.1)$$

Dans ce système, toutes les grandeurs physiques sont sans dimension : les charges sont exprimées en unités de la charge élémentaire, les masses en unités de la masse de l'électron etc. Il n'est donc plus possible d'utiliser l'analyse dimensionnelle comme simple moyen pour vérifier l'autocohérence d'un calcul. En revanche, les formules sont moins encombrées. Remarquons que la vitesse de la lumière, en unités de $a_0 E_h/\hbar$ qui est 1 également en unités atomiques, prend la valeur $c = \frac{1}{\alpha} \approx 137$.

8.1 Atome d'hélium

Dans cette section on étudiera un atome ou ion avec deux électrons. On travaille dans l'approximation d'un noyau infiniment massif et on néglige les spins ainsi que tous les autres effets relativistes. Le système n'est pourtant pas exactement soluble, contrairement à l'atome d'hydrogène, à cause du couplage entre les électrons.

Dans la représentation de position, en unités atomiques, le hamiltonien est donné par

$$H = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (8.2)$$

Ici Z est le numéro atomique ou la charge du noyau ($Z = 2$ pour hélium, mais on peut également considérer un ion avec deux électrons, comme par exemple Li^+ avec $Z = 3$), $r_1 \equiv |\vec{x}_1|$, $r_2 \equiv |\vec{x}_2|$ et $r_{12} \equiv |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$. L'opérateur laplacien $\vec{\nabla}_i^2$ n'agit que sur les coordonnées \vec{x}_i du i -ème électron. Les premiers quatre termes correspondent aux deux hamiltoniens de deux problèmes à un corps dans le potentiel de Coulomb. Le dernier terme $1/r_{12}$ décrit la répulsion électrostatique entre les électrons ; sans celui-ci, le problème factoriserait et les fonctions d'onde seraient simplement composées des produits de deux fonctions propres d'un ion hydrogénéoïde avec charge nucléaire Z .

Principe de Pauli, para-He et ortho-He

Pour résoudre l'équation de Schrödinger à deux électrons dans l'espace de positions,

$$H\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad (8.3)$$

on note d'abord qu'elle est *symétrique* par échange des électrons $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$. Si on définit l'opérateur d'échange \mathcal{E}_{12} comme

$$\mathcal{E}_{12}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1), \quad (8.4)$$

alors $\mathcal{E}_{12}\Psi$ vérifie la même équation de Schrödinger que Ψ avec la même condition de normalisabilité. Il faut alors que $\mathcal{E}_{12}\Psi = \lambda\Psi$ avec λ une constante. De plus, vu que $\mathcal{E}_{12}^2 = \mathbb{1}$, il faut que $\lambda = \pm 1$. On conclut que l'on peut choisir les états propres de \mathbf{H} tels que *la fonction d'onde à deux électrons est soit symétrique, soit antisymétrique par échange des deux électrons* :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \pm\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1). \quad (8.5)$$

Maintenant, prenons en compte aussi le fait que chaque électron possède un spin de $1/2$ (sans pour autant inclure des termes dépendants du spin dans le hamiltonien, comme par exemple le couplage spin-orbite). L'espace de Hilbert des configurations de spins est 4-dimensionnel, car le spin de chacun des électrons est décrit par un système à deux états. Il convient de choisir la base d'états propres communs de \vec{S}^2 et de S_3 , où le *spin total* \vec{S} est la somme des deux spins individuels :

$$\vec{S} = \vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)}. \quad (8.6)$$

La décomposition de Clebsch-Gordan d'un produit de deux représentations de spin- $\frac{1}{2}$ donne cette base en fonction des états de produit comme

$$|1, 1\rangle = |+\rangle \otimes |+\rangle, \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \otimes |-\rangle + |-\rangle \otimes |+\rangle), \quad |1, -1\rangle = |-\rangle \otimes |-\rangle \quad (8.7)$$

et

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \otimes |-\rangle - |-\rangle \otimes |+\rangle). \quad (8.8)$$

Ici les états $|S, M\rangle$ sont définis de façon que

$$\vec{S}^2|S, M\rangle = S(S+1)|S, M\rangle, \quad S_3|S, M\rangle = M|S, M\rangle. \quad (8.9)$$

On remarque que les états de la représentation $S = 1$ dans éqs. (8.7) (le *triplet* de spins) sont *symétriques* par échange des électrons, tant que celui de $S = 0$ dans éq. (8.8) (le *singulet*) est *antisymétrique*.

Peut-on combiner toute fonction d'onde avec toute configuration de spins? En effet, ce n'est pas possible; le célèbre *principe d'exclusion de Pauli* affirme¹ que :

L'état quantique total $|\Psi\rangle$ d'un système de plusieurs électrons doit être antisymétrique par l'échange de deux d'entre eux.

Le principe de Pauli trouve sa justification dans le *théorème spin-statistique* de la théorie quantique des champs relativiste. Il ne peut pas être démontré dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste, il faut plutôt l'accepter comme un postulat supplémentaire. Alors, même s'il est possible d'écrire des solutions de l'équation de Schrödinger (ou d'autres vecteurs dans l'espace de Hilbert) qui ne sont pas antisymétriques, ces objets ne correspondent jamais aux états physiques réalisés dans la nature.

Pour les états stationnaires physiques de l'atome d'hélium, on conclut donc :

- soit que la fonction d'onde spatiale est symétrique et la configuration des spins est antisymétrique (*singulet* de spin, *para-hélium*),
- soit que la fonction d'onde spatiale est antisymétrique et la configuration des spins est symétrique (*triplet* de spin, *ortho-hélium*).

Ainsi l'état quantique total $|\Psi\rangle$, qui est le produit entre la fonction d'onde spatiale et le vecteur des spins, sera antisymétrique comme l'exige le principe de Pauli.

Vu que les transitions radiatives entre les états $S = 0$ et $S = 1$ sont interdites dans l'approximation dipolaire, on observe deux séries de niveaux d'énergie bien distinctes, voir fig. 8.1.

1. Strictement dit, la formulation originale de ce principe était plutôt "deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique", ce qui est, bien sûr, une conséquence immédiate de l'antisymétrie.

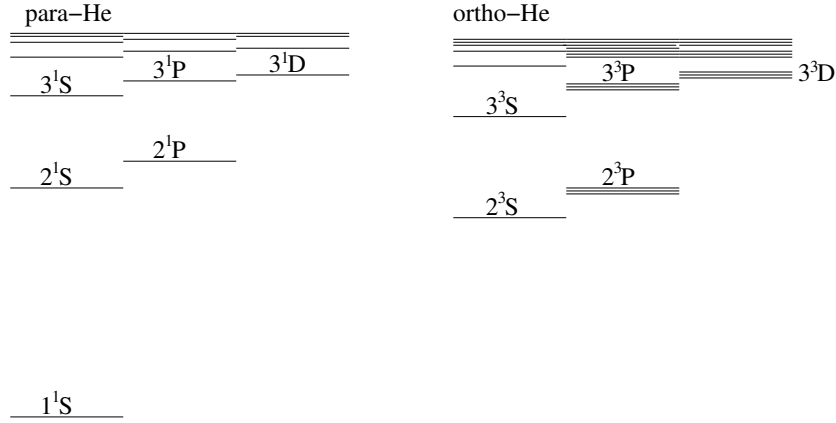


FIGURE 8.1 – Schéma qualitatif des niveaux énergétiques de para-hélium et ortho-hélium. La notation pour chaque niveau est $n^{2S+1}L$, où $L = S, P, D, F, \dots$ correspond aux nombres quantiques du moment cinétique orbital 0, 1, 2, 3... Les niveaux triplet sont séparés en trois par le couplage spin-orbite (que l'on n'a pas inclus dans le hamiltonien pour l'instant, voir le paragraphe sur les couplages L-S et j-j dans section 8.2), sauf pour les niveaux 3S où le moment cinétique orbital est 0.

État fondamental sans répulsion entre les électrons

Il n'existe pas de solution exacte pour l'équation de Schrödinger de l'atome d'hélium, à cause du terme de répulsion de Coulomb $\frac{1}{r_{12}}$ dans H. Si on néglige ce dernier en première approximation, le hamiltonien devient

$$H = h_1 + h_2, \quad h_i = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (8.10)$$

ce qui est la somme de deux hamiltoniens indépendants à une particule avec un potentiel coulombien. L'équation de Schrödinger est donc séparable avec des solutions données par

$$\Psi^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_2), \quad (8.11)$$

où ψ_{nlm} correspond à la fonction d'onde d'un système hydrogénéoïde avec charge nucléaire Z ($Z = 2$ pour He, auquel cas il s'agit d'une fonction d'onde de l'ion He^+). Les énergies correspondantes sont, toujours en unités atomiques,

$$E_{n_1 n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (8.12)$$

Une autre solution, dont l'énergie est évidemment dégénérée avec celle d'éq. (8.11), est

$$\Psi^{(0)'}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_1). \quad (8.13)$$

Les fonctions d'onde physiques sont les combinaisons symétriques (pour para-hélium) ou antisymétriques (pour ortho-hélium) de $\Psi^{(0)}$ et $\Psi^{(0)'}$:

$$\Psi_{S/A}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_1)), \quad (n_1, l_1, m_1) \neq (n_2, l_2, m_2). \quad (8.14)$$

En revanche, si $(n_1, l_1, m_1) = (n_2, l_2, m_2)$, alors $\Psi^{(0)} = \Psi^{(0)'}$ est déjà symétrique (et normalisé), ce qui est le cas p.ex. pour l'état fondamental avec $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$ et $m_1 = m_2 = 0$. Les spins doivent donc être antisymétriques, c.-à-d. dans la configuration du singulet.

Explicitement, avec cette approximation, la fonction d'onde spatiale de l'état fondamental est

$$\Psi_0^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (8.15)$$

et son énergie est donnée par

$$E_0^{(0)} = -Z^2 \text{ (a.u.)} = -108.8 \text{ eV} \quad \text{pour } Z = 2. \quad (8.16)$$

Mais l'énergie de ionisation totale d'un atome d'hélium mesurée par l'expérience est en fait

$$E_0 = -79.0 \text{ eV}. \quad (8.17)$$

Évidemment, en vue de l'écart entre la prédiction théorique et la valeur expérimentale, le terme de répulsion qu'on avait supprimé n'est en réalité pas du tout négligeable.

État fondamental en théorie des perturbations

Pour un calcul plus précis, incluons maintenant le terme de répulsion $V_{\text{rep}} = \frac{1}{r_{12}}$ mais admettons qu'il puisse être traité comme une petite perturbation. On va calculer le décalage qu'il cause par rapport à l'énergie $E_0^{(0)}$ d'éq. (8.16), au premier ordre en théorie des perturbations :

$$\begin{aligned} \Delta E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | V_{\text{rep}} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \int d^3x_1 d^3x_2 \Psi_0^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)^* \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \Psi_0^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \\ &= \int d^3x_1 d^3x_2 |\psi_{100}(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} |\psi_{100}(\vec{x}_2)|^2. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Avec $|\psi_{100}(\vec{x})|^2 = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Z|\vec{x}|}$, en coordonnées sphériques avec θ_2 l'angle entre \vec{x}_1 et \vec{x}_2 :

$$\begin{aligned} \Delta E_0^{(1)} &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int dr_1 \underbrace{d\cos\theta_1 d\phi_1}_{\rightarrow 4\pi} dr_2 \underbrace{d\cos\theta_2 d\phi_2}_{\rightarrow 2\pi} r_1^2 r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} \\ &= 8 Z^6 \int dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \left[-\frac{1}{r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2} \right]_{\cos\theta_2=-1}^{\cos\theta_2=1} \\ &= 8 Z^6 \int dr_1 dr_2 r_1 r_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) \\ &= 16 Z^6 \int_0^\infty dr_1 \left(\int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 r_1 e^{-2Z(r_1+r_2)} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_1^2 r_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \right). \end{aligned} \quad (8.19)$$

Les intégrales restantes s'évaluent facilement par intégration par parties. Le résultat est

$$\Delta E_0^{(1)} = \frac{5}{8} Z \text{ (a.u.)} \quad (8.20)$$

et donc on trouve pour l'énergie corrigée de l'état fondamental, avec $Z = 2$,

$$E_0^{(1)} = E_0^{(0)} + \Delta E_0^{(1)} = -74.8 \text{ eV}. \quad (8.21)$$

On reproduit alors la valeur expérimentale à environ 5% près. Mais il n'est pas difficile de faire même mieux.

État fondamental, méthode variationnelle

L'idée de la *méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz* est la suivante : pour estimer l'énergie E_0 de l'état fondamental, on choisit un ensemble de fonctions d'onde normalisées $\Phi^{(\beta)}$ dépendant de façon continue d'un *paramètre réel* β . Si $|\Psi_n\rangle$ représente un état stationnaire exact (inconnu) et E_n l'énergie correspondante (inconnue également), on a

$$E_n = \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle. \quad (8.22)$$

Maintenant on décompose $|\Phi^{(\beta)}\rangle$ par rapport à la base orthonormale des $|\Psi_n\rangle$,

$$|\Phi^{(\beta)}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\Psi_n\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{n \geq 1} c_n |\Psi_n\rangle \quad (8.23)$$

avec des coefficients c_n qui vérifient $\sum_n |c_n|^2 = 1$ car $|\Phi^{(\beta)}\rangle$ est normalisé. On a donc

$$\langle \Phi^{(\beta)} | H | \Phi^{(\beta)} \rangle = |c_0|^2 E_0 + \sum_{n \geq 1} |c_n|^2 \underbrace{E_n}_{\geq E_0} \geq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = E_0 \quad (8.24)$$

alors

$$E_0 \leq \langle \Phi^{(\beta)} | \mathbf{H} | \Phi^{(\beta)} \rangle. \quad (8.25)$$

Ce résultat est plutôt évident : la moyenne de l'énergie dans un état quelconque sera toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental (ou au mieux égale si l'état est lui-même l'état fondamental).

Maintenant on *minimise* l'expression de $\langle \Phi^{(\beta)} | \mathbf{H} | \Phi^{(\beta)} \rangle$ par rapport au paramètre β . Le résultat sera une *borne supérieure* pour E_0 ; si les fonctions $\Phi^{(\beta)}$ ont été bien choisies, cette borne sera une bonne approximation à la valeur exacte. Pour l'atome d'hélium, en choisissant

$$\Phi^{(\beta)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \propto \exp(-\beta(r_1 + r_2)) \quad (8.26)$$

on trouve (\rightarrow exercices)

$$E_0 \approx -77.5 \text{ eV} \quad (8.27)$$

et donc une erreur de $< 2\%$. Ce résultat est alors plus précis que celui de la théorie des perturbations au premier ordre (qui correspond à $\beta = Z$).

La méthode variationnelle peut être généralisée, par exemple, en introduisant plusieurs paramètres au lieu d'un seul, et modifiée pour traiter aussi des états excités. Avec l'aide de ces modifications, le spectre de l'atome d'hélium peut être calculé numériquement avec une précision quasiment illimitée.

8.2 Atomes avec plus que deux électrons

L'énergie potentielle d'un atome ou ion de N électrons est, si on néglige les spins, les autres effets relativistes et le fait que la masse du noyau est finie,

$$V = - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad r_i = |\vec{x}_i|, \quad r_{ij} = |\vec{x}_i - \vec{x}_j|. \quad (8.28)$$

La première somme représente l'attraction électrostatique des N électrons par le noyau, tant que la somme double représente les répulsions entre les électrons eux-mêmes. Ces dernières ne peuvent pas en général être traitées comme une petite perturbation, en fait elles deviennent de plus en plus importantes pour un grand nombre d'électrons $N \gg 1$. Quand on utilise la théorie des perturbations, le point de départ (le "0-ième ordre") *ne peut pas* être la somme des hamiltoniens indépendants de N électrons qui n'interagissent qu'avec le noyau. Il faut plutôt y inclure une première approximation des interactions entre les électrons, qui doit pourtant être assez simple pour permettre de résoudre l'équation de Schrödinger du système.

Approximation du champ central

Dans l'approximation du champ central, chacun des électrons se déplace dans un *potentiel effectif* donné par la somme du potentiel du noyau et la *moyenne* des effets causés par les autres $N - 1$ électrons. On admet que ce potentiel effectif soit toujours un potentiel central (ce que l'on peut corriger après, en traitant toute dépendance angulaire en théorie des perturbations). On pose alors pour le potentiel effectif du i -ème électron

$$V_{\text{eff},i}(\vec{x}_i) = -\frac{Z}{r_i} + S_i(r_i) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (8.29)$$

où S_i paramètre l'effet collectif des autres électrons en première approximation.

Quelle doit être la forme de $S_i(r_i)$ ou bien de $V_{\text{eff},i}$? La forme asymptotique du potentiel effectif, pour des petits ou grands r_i , peut se déduire par raisonnement physique en utilisant le théorème de Gauss :

- Pour $r_i \gg R_i$, avec R_i la distance typique entre le noyau et les autres $N - 1$ électrons,

$$V_{\text{eff},i} \approx -\frac{Z - (N - 1)}{r_i} \quad (8.30)$$

car à grandes distances, l'électron ne voit qu'une seule charge ponctuelle $Z - (N - 1)$: la charge du noyau est *écrantée* par les autres électrons.

- Pour $r_i \ll R_i$,

$$V_{\text{eff},i} \approx -\frac{Z}{r_i} + \text{cste.} \quad (8.31)$$

Si l'électron est plus proche du noyau que tous les autres, les effets répulsifs de ces derniers se compensent et l'électron ne voit que la charge du noyau.

Pour les r_i intermédiaires, il n'y a pas de forme évidente que le potentiel effectif devrait prendre. On va revisiter cette question plus tard quand on discutera la méthode de Hartree-Fock.

Dans l'approximation du champ central, l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ devient

$$H\Psi = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff},i}(r_i) \right) \Psi = E \Psi. \quad (8.32)$$

Vu qu'elle est séparable, elle possède des solutions de la forme

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_2) \dots \psi_{n_N l_N m_N}(\vec{x}_N) \quad (8.33)$$

où les $\psi_{n_i l_i m_i}$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger à un électron

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff},i} \right) \psi_{n_i l_i} = E_{n_i l_i} \psi_{n_i l_i m_i} \quad (8.34)$$

avec la dépendance angulaire

$$\psi_{n_i l_i m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) = R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i). \quad (8.35)$$

Ici $Y_{l_i}^{m_i}$ sont les harmoniques sphériques habituelles, mais les $R_{n_i l_i}$ ne correspondent pas aux fonctions radiales d'un atome hydrogénéoïde, car le potentiel effectif, même si sphériquement symétrique, n'est pas de la forme $-Z/r_i$. En fait les énergies dépendront, en général, de l_i ainsi que de n_i ; la dégénérescence des niveaux du même l_i est une spécificité du problème à deux corps képlérien.

En prenant en compte le spin (mais en toujours négligeant tous les termes dépendants des spins dans le hamiltonien, tel que le couplage spin-orbite), les états à un électron sont caractérisés par les quatre nombres quantiques

$$\begin{aligned} n_i &= 1, 2, 3 \dots \\ l_i &= 0, 1, 2, \dots, n_i - 1 \\ m_{l_i} &= -l_i, -l_i + 1, \dots, l_i - 1, l_i \\ m_{s_i} &= \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

L'état de produit correspondant $\psi_{n_i l_i m_i} \otimes |\chi_i\rangle$ (avec $|\chi_i\rangle = |+\rangle$ ou $|-\rangle$) s'appelle une *orbitale*; dans la littérature, le terme *spin-orbitale* est souvent utilisé, pour souligner que le spin est pris en compte.

Or, un produit de N orbitales n'est pas un état physique. Les états physiques à N électrons doivent encore vérifier le principe de Pauli : ils doivent être antisymétriques par échange de deux des électrons. Un produit antisymétrisé de N orbitales peut s'écrire sous forme d'un déterminant

$$\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(\vec{q}_1) & u_\beta(\vec{q}_1) & \dots & u_\nu(\vec{q}_1) \\ u_\alpha(\vec{q}_2) & u_\beta(\vec{q}_2) & \dots & u_\nu(\vec{q}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_\alpha(\vec{q}_N) & u_\beta(\vec{q}_N) & \dots & u_\nu(\vec{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (8.36)$$

Ici α, β etc. désignent chacun un ensemble de nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) , tant que \vec{q}_i désigne l'ensemble des coordonnées spatiales (\vec{x}_i) et de spin (1 ou 2) d'un des électrons. Finalement $u = \psi \otimes \chi$ désigne une orbitale de fonction d'onde spatiale ψ et de vecteur de spin χ .

L'expression d'éq. (8.36) est antisymétrique sous échange de toutes les coordonnées (spatiales et de spin) de deux électrons, car le déterminant d'une matrice est antisymétrique par échange de deux

lignes. Un tel état de produit antisymétrisé s'appelle un *déterminant de Slater*. Si les fonctions d'onde à une particule ψ_λ et les vecteurs de spin χ_λ sont normalisés, le déterminant de Slater Ψ l'est aussi. De plus, il est état propre de H avec énergie $E = \sum_\lambda E_\lambda$, où les $E_\lambda = E_{n(\lambda)l(\lambda)}$ sont les énergies à une particule d'éq. (8.34).

Remarques :

- $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = 0$ si deux des électrons ont les mêmes nombres quantiques : deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état.
- Dans l'état fondamental d'un atome de $N > 2$ électrons, en particulier, les électrons ne se trouvent pas tous dans l'état 1s (c.-à-d. $n = 1$ et $l = 0$) ; ce dernier peut être occupé au plus par deux électrons de $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Tous les autres électrons occuperont des niveaux supérieurs.

Avec l'approximation du potentiel central, chacun des N moments cinétiques orbitaux est conservé. Mais même au-delà de cette approximation, le hamiltonien de N électrons interagissants les uns avec les autres et soumis à une force centrale (sans couplage spin-orbite) commute toujours avec le *moment cinétique orbital total* (\rightarrow exercices)

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}^{(i)}. \quad (8.37)$$

Évidemment, il commute aussi avec le spin total $\vec{S} = \sum_i \vec{S}^{(i)}$. Il existent alors des états propres communs des opérateurs H , \vec{L}^2 , L_3 , \vec{S}^2 et S_3 , caractérisés par des nombres quantiques n , L , M_L , S et M_S . Ces états sont généralement donnés par des superpositions linéaires des déterminants de Slater.

Configurations électroniques et couches électroniques

On définit les *couches* et *sous-couches* électroniques d'un atome polyélectronique d'après le schéma suivant :

	sous-couche (n, L)	notation spectroscopique	nb. max. d'électrons = $2(2L + 1)$
couche $n = 1$ {	(1,0)	1s	2
couche $n = 2$ {	(2,0)	2s	2
	(2,1)	2p	6
couche $n = 3^*$ {	(3,0)	3s	2
	(3,1)	3p	6
couche $n = 4^*$ {	(4,0)	4s	2
	(3,2)	3d	10
	(4,1)	4p	6
⋮	⋮	⋮	⋮

Pour construire l'état fondamental d'un atome ou ion de N électrons, les couches et sous-couches des énergies les plus basses sont d'abord remplies. Mais contrairement aux systèmes hydrogénéoïdes, les énergies des états (n, L) et $(n, L' \neq L)$ ne sont pas dégénérées. Il se trouve ainsi qu'il est énergétiquement favorable (*) de remplir, par exemple, la sous-couche 4s avant la sous-couche 3d. Une règle empirique pour les états fondamentaux des atomes neutres est la *règle de Klechkowski* (ou *règle de Madelung*), selon laquelle les sous-couches des plus petits $n + L$ (et, en cas d'égalité, des plus petits n) sont remplies en premier. Alors les sous-couches sont remplies dans l'ordre $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \dots$. Il y a toutefois des exceptions à cette règle en cas des niveaux énergétiques quasi-dégénérés.

La sous-couche la plus énergétique n'est en général pas complètement remplie (sauf pour $N = 2, 4, 10, 12, 18 \dots$), ses électrons sont les plus faiblement liés. Vu que les électrons périphériques sont ceux qui forment les liaisons chimiques, les éléments dans la même colonne du *tableau périodique des éléments* de fig. 8.2 ont tendance à présenter des propriétés chimiques similaires.

H (Z=1) 1s ¹												He 2 1s ²			
Li 3 (1s ²)(2s ¹)	Be 4 (1s ²)(2s ²)											B 5 (1s ²)(2s ²)(2p ¹)		F 9 (1s ²)(2s ²)(2p ⁵)	Ne 10 (1s ²)(2s ²)(2p ⁶)
Na 11 [Ne](3s ¹)	Mg 12 [Ne](3s ²)	(niveaux 3d pas remplis)										Al 13 [Ne](3s ²)(3p ¹)		Cl 17 [Ne](3s ²)(3p ⁵)	Ar 18 [Ne](3s ²)(3p ⁶)
K 19 [Ar](4s ¹)	Ca 20 [Ar](4s ²)	Sc 21 [Ar](4s ²)(3d ¹)	(niveaux 4d pas remplis)										Br 35 [Ar](4s ²)(3d ¹⁰)(4p ⁵)	Kr 36 [Ar](4s ²)(3d ¹⁰)(4p ⁶)	

FIGURE 8.2 – Le tableau périodique des éléments (extrait) avec les configurations électroniques des états fondamentaux respectifs.

Couplages L-S et j-j

Le hamiltonien que l'on a utilisé pour décrire des atomes polyélectroniques ne suffit que pour une modélisation approximative des éléments avec des petits numéros atomiques Z . Il n'intègre pas les couplages entre les spins et les moments cinétiques orbitaux, qui deviennent importants pour un grand nombre d'électrons. Dans ce cas il n'est donc plus possible de découpler la fonction d'onde du spin, comme on a fait jusqu'à présent.

Considérons l'expression suivante pour le hamiltonien d'un atome à N électrons :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{eff},i}(r_i) + \Delta V + H_{\text{LS}} + \dots \quad (8.38)$$

Ici le premier terme est l'énergie cinétique et le deuxième est le potentiel effectif dans l'approximation du champ central d'éq. (8.29). Pour rappel, le potentiel effectif représente les effets combinés de l'attraction coulombienne d'un électron par le noyau et de la répulsion coulombienne moyenne d'un électron par les autres ; on les modélise par un potentiel coulombien écranté, sphériquement symétrique. Le troisième terme

$$\Delta V = \sum_{i=1}^N \Delta V_i(\vec{x}_i), \quad \Delta V_i(\vec{x}_i) = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - S_i(r_i) \quad (8.39)$$

est la correction à l'approximation du champ central. Finalement

$$H_{\text{LS}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r_i} \left(\frac{\partial}{\partial r_i} V_{\text{eff},i} \right) \vec{L}^{(i)} \cdot \vec{S}^{(i)} \quad (8.40)$$

est la correction du couplage spin-orbite, analogue à celle de l'atome d'hydrogène. D'autres corrections relativistes ne sont pas prises en compte ici ; elles deviennent pourtant de plus en plus importantes pour des éléments de grands Z .²

Il faut distinguer deux cas :

1. $\Delta V > H_{\text{LS}}$: Si l'effet de ΔV est dominant par rapport à celui de H_{LS} , ce qui est le cas pour Z petit ou intermédiaire, alors H_{LS} est négligeable en première approximation. Les moments
2. Par exemple, il y a des couplages entre les différents spins électroniques et d'autres impliquant le spin du noyau.

cinétiques orbitaux ne sont pas conservés individuellement, car ΔV n'est pas sphériquement symétrique, mais le moment cinétique orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{L}^{(i)}$ et le spin total $\vec{S} = \sum_i \vec{S}^{(i)}$ le sont (voir exercices). On peut alors trouver des états propres communs de $H_0 + \Delta V$, de \vec{L}^2 , de L_3 , de \vec{S}^2 et de S_3 , où H_0 correspond au hamiltonien dans l'approximation du champ central et ΔV peut être traité comme une perturbation. Cette dernière va lever, au moins en partie, la dégénérescence entre les niveaux aux différents m_{l_i} . Pourtant les niveaux du même L et S (les nombres quantiques associés à \vec{L}^2 et \vec{S}^2) restent dégénérés $(2L+1)(2S+1)$ -fois, correspondant aux états de différents M_L et M_S . La notation pour un tel niveau est alors

$$^{2S+1}L, \quad L = S, P, D, F \dots$$

À cela s'ajoute une deuxième perturbation *plus petite*, causée par le terme H_{LS} , qui va lever partiellement la dégénérescence entre les niveaux du même L et S , ainsi donnant lieu à la *structure fine*. Le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ étant conservé par H_{LS} , il reste une dégénérescence entre les $(2J+1)$ niveaux du même J . La notation correspondante est

$$^{2S+1}L_J.$$

On parle du régime du *couplage L-S*. Un exemple pour deux électrons de $l = 1$ est illustré dans fig. 8.3.

2. $H_{LS} > \Delta V$: Dans le cas contraire où l'effet de H_{LS} est celui qui domine (ce qui est le cas pour des grands Z , et surtout pour les ions), on néglige ΔV en première approximation. Alors le hamiltonien $H = \sum_i h_i$ est la somme de N hamiltoniens indépendants et les $\vec{J}^{(i)} = \vec{L}^{(i)} + \vec{S}^{(i)}$ sont conservés. À cause du terme H_{LS} , tout niveau E_{nl} avec $l \neq 0$ est séparé en deux, correspondant à $j = l \pm \frac{1}{2}$: on est au régime du *couplage j-j*. À cela s'ajoute une deuxième correction plus petite, due au terme ΔV , qui sépare encore les niveaux selon le nombre quantique J du moment cinétique total.

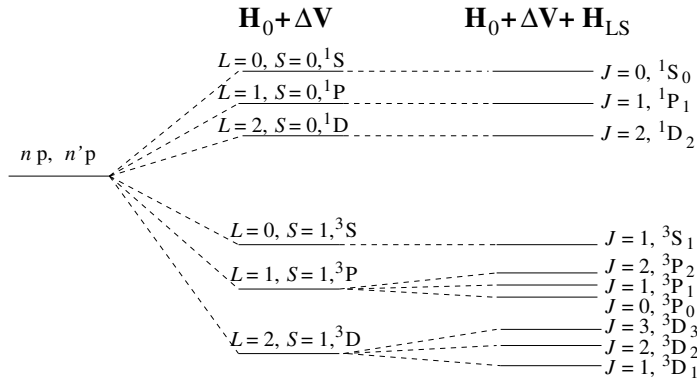


FIGURE 8.3 – Illustration du régime du couplage L-S : effet de ΔV et du couplage spin-orbite H_{LS} , pour deux électrons avec nombres quantiques (n, l) et (n', l') , où $n \neq n'$ et $l = l' = 1$. Si les deux électrons étaient complètement découplés, on aurait $(2l+1) \times 2 \times (2l'+1) \times 2 = 36$ niveaux énergétiques dégénérés. La séparation entre les états du singulet de spin $S = 0$ et du triplet $S = 1$ est due au principe de Pauli (voir atome d'hélium ; les fonctions d'onde spatiales du singulet de spin sont symétriques, ce qui coûte de l'énergie). En plus, la correction ΔV conserve le moment cinétique orbital total mais pas les moments cinétiques orbitaux individuels, d'où la séparation selon les différents L . Enfin, H_{LS} conserve seulement le moment cinétique total J , donc les niveaux sont encore séparés selon les différents J .

En pratique, la structure des niveaux énergétiques est souvent intermédiaire entre les cas extrêmes du couplage L-S ou j-j.

8.3 Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock est une procédure universelle pour calculer une approximation de la fonction d'onde d'un système polyélectronique (qui peut être un atome ou ion, un molécule ou bien

un solide). Implémentée sur ordinateur, elle constitue un des outils les plus importants de la chimie numérique. Elle repose sur l'*autocoherence* de la solution approximative et s'appelle donc aussi la "méthode du champ autocoherent".

- L'état à N électrons est réalisé comme un déterminant de Slater, et vérifie alors le principe de Pauli.
- Le déterminant de Slater *optimal*, minimisant l'énergie, est trouvé par une *méthode variationnelle*.
- La méthode néglige les *correlations* entre les électrons (autre que celles imposées par le principe de Pauli) : on assimilera toujours l'état quantique de N électrons à un produit (antisymétrisé) de N orbitales à *un électron*.

Ici on va étudier le fonctionnement de la méthode pour le cas spécial de l'état fondamental d'un atome. Avant de discuter la méthode de Hartree-Fock, on va regarder dans un premier temps la *méthode de Hartree*, plus simple, qui n'intègre pas le principe de Pauli.

Méthode de Hartree

Admettons que l'état d'un atome à N électrons *factorise* : il est assimilé à un *état de Hartree*, c.-à-d. un produit de N orbitales

$$\Phi_H(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = u_\alpha(\vec{q}_1) u_\beta(\vec{q}_2) \dots u_\nu(\vec{q}_N). \quad (8.41)$$

Ici, comme avant, chacun des α, β etc. représente un ensemble de nombres quantiques (n, l, m_l, m_s), et \vec{q}_i représente l'ensemble des coordonnées (spatiales et de spin) du i -ème électron. Une orbitale est le produit d'une fonction d'onde spatiale et d'un vecteur de spin :

$$u_{nlm_l m_s}(\vec{x}, a) = \psi_{nlm_l m_s}(\vec{x}) \chi_{m_s a}, \quad \chi_{\frac{1}{2}} = |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8.42)$$

L'état Φ_H n'est évidemment pas antisymétrique par échange de deux électrons, il ne respecte donc pas le principe de Pauli. En plus, toute autre corrélation entre les électrons est également négligée.

Malgré ces limitations, un tel état de Hartree peut servir comme point de départ pour estimer l'énergie de l'état fondamental du système. Pour ce faire, il convient de décomposer le hamiltonien en deux parties H_1 et H_2 , où H_2 contient les interactions entre les électrons :

$$H = H_1 + H_2, \quad H_1 = \sum_{i=1}^N h_i, \quad h_i = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad H_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (8.43)$$

La dernière égalité dans l'expression de H_2 est une conséquence de symétrie.

Ensuite on définit les *fonctionnelles d'énergie*

$$E_1[\Phi_H] = \langle \Phi_H | H_1 | \Phi_H \rangle, \quad E_2[\Phi_H] = \langle \Phi_H | H_2 | \Phi_H \rangle. \quad (8.44)$$

Une fonctionnelle associe à une fonction un nombre. Ici les $E_{1,2}$ associent à Φ_H (qui est une fonction des coordonnées des N électrons) les moyennes des hamiltoniens $H_{1,2}$ dans l'état quantique correspondant. L'objectif de la méthode est de trouver les $u_\kappa(\vec{q}_k)$ telles que

$$E[\Phi_H] = E_1[\Phi_H] + E_2[\Phi_H] \quad (8.45)$$

est minimisée.

Regardons d'abord l'expression de $E_1[\Phi_H]$:

$$E_1[\Phi_H] = \langle u_\alpha(\vec{q}_1) | \langle u_\beta(\vec{q}_2) | \dots \langle u_\nu(\vec{q}_N) | \left(\sum_{i=1}^N h_i \right) | u_\alpha(\vec{q}_1) | u_\beta(\vec{q}_2) \rangle \dots | u_\nu(\vec{q}_N) \rangle. \quad (8.46)$$

Vu que les orbitales sont normalisées, $\langle u_\kappa(\vec{q}_k) | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = 1$, et que le hamiltonien h_l n'agit que sur la l -ième orbitale $|u_\lambda(\vec{q}_l)\rangle$, cette expression devient la somme des énergies de N électrons indépendants dans le potentiel $-Z/r$:

$$E_1[\Phi_H] = \sum_{k=1}^N \langle u_\kappa(\vec{q}_k) | h_k | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = \sum_{\kappa=\alpha,\beta,\dots,\nu} \mathcal{I}_\kappa \quad (8.47)$$

où les \mathcal{I}_κ peuvent être calculés en fonction des fonctions d'onde spatiales seulement (car le hamiltonien ne dépend pas des spins),

$$\mathcal{I}_\kappa = \langle u_\kappa(\vec{q}_k) | h_k | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = \int d^3x \psi_\kappa^*(\vec{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_\kappa(\vec{x}). \quad (8.48)$$

Regardons ensuite $E_2[\Phi_H]$:

$$E_2[\Phi_H] = \langle u_\alpha(\vec{q}_1) | \langle u_\beta(\vec{q}_2) | \dots \langle u_\nu(\vec{q}_N) | \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^N \frac{1}{r_{kl}} \right) | u_\alpha(\vec{q}_1) \rangle | u_\beta(\vec{q}_2) \rangle \dots | u_\nu(\vec{q}_N) \rangle. \quad (8.49)$$

Dans chaque terme de la somme, $\frac{1}{r_{kl}}$ ne dépend que de \vec{x}_k et de \vec{x}_l ; pour toutes les autres orbitales on utilise encore le fait qu'elles sont normalisées, et donc

$$\begin{aligned} E_2[\Phi_H] &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \langle u_\kappa(\vec{q}_k) | \langle u_\lambda(\vec{q}_l) | \frac{1}{r_{kl}} | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle | u_\lambda(\vec{q}_l) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \int d^3x_k \int d^3x_l \psi_\kappa^*(\vec{x}_k) \psi_\lambda^*(\vec{x}_l) \frac{1}{r_{kl}} \psi_\kappa(\vec{x}_k) \psi_\lambda(\vec{x}_l) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa=\alpha,\beta,\dots,\nu \\ \lambda=\alpha,\beta,\dots,\nu \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{J}_{\kappa\lambda}, \quad \mathcal{J}_{\kappa\lambda} = \int d^3x \int d^3y |\psi_\kappa(\vec{x})|^2 \frac{1}{|\vec{x}-\vec{y}|} |\psi_\lambda(\vec{y})|^2. \end{aligned} \quad (8.50)$$

Dans l'expression de $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ on a renommé les variables d'intégration.

La forme de $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ se prête à une interprétation physique évidente : l'électron dans l'orbitale u_κ est soumis à une force répulsive coulombienne, causée par une densité de charge donnée par la densité de probabilité $|\psi_\lambda|^2$ d'un autre électron dans l'orbitale u_λ , et vice-versa. Dans la somme des $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ d'éq. (8.50), il faut exclure $\kappa = \lambda$, car un électron ne voit pas son propre champ électromagnétique.

En résumé, la fonctionnelle d'énergie de Hartree peut s'écrire

$$E[\Phi_H] = \sum_{\kappa} \mathcal{I}_\kappa + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa,\lambda \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{J}_{\kappa\lambda} \quad (8.51)$$

avec \mathcal{I}_κ et $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ donnés par éqs. (8.48) et (8.50). Quelles sont les fonctions d'onde ψ_κ qui la minimisent ? Pour les trouver, il faut encore imposer la contrainte que les orbitales soient correctement normalisées, $\langle u_\kappa(\vec{q}_k) | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = 1$, par le moyen des multiplicateurs de Lagrange ϵ_κ . On cherchera alors un point stationnaire de la fonctionnelle modifiée

$$F[\Phi_H, \epsilon_\alpha, \dots, \epsilon_\nu] = E[\Phi_H] - \sum_{\kappa} \epsilon_\kappa \left(1 - \int d^3x |\psi_\kappa(\vec{x})|^2 \right). \quad (8.52)$$

Selon le formalisme du calcul des variations, les fonctions d'onde à une particule correspondantes vérifieront

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_\kappa^*} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta \psi_\kappa} = 0. \quad (8.53)$$

Les équations d'Euler-Lagrange qui en résultent pour ce système s'appellent les *équations de Hartree* :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{\substack{\lambda=\alpha,\beta,\dots,\nu \\ \lambda \neq \kappa}} V_{d,\lambda}(\vec{x}) \right) \psi_{\kappa}(\vec{x}) = \epsilon_{\kappa} \psi_{\kappa}(\vec{x}). \quad (8.54)$$

Ici on a défini

$$V_{d,\lambda}(\vec{x}) = \int d^3y \frac{|\psi_{\lambda}(\vec{y})|^2}{|\vec{x} - \vec{y}|}. \quad (8.55)$$

Cette quantité, appelée le *potentiel direct*, est le potentiel électrostatique créé par la densité de charges $|\psi_{\lambda}|^2$, qui contribue donc à l'énergie potentielle de tous les autres électrons.

Superficiellement, chacune des équations de Hartree ressemble à une équation de Schrödinger à une particule. Mais en réalité, la situation est bien plus compliquée, parce que le potentiel $\sum_{\lambda \neq \kappa} V_{d,\lambda}$ dépend de toutes les autres fonctions d'onde, et ce de façon non-linéaire. Il s'agit donc d'un système d'équations intégro-différentielles couplées et nonlinéaires. Elles se résolvent (numériquement en général) par une procédure itérative :

- Commencer avec une première estimation des $\psi_{\kappa}(\vec{x})$.
- Calculer le potentiel effectif $\sum_{\lambda \neq \kappa} V_{d,\lambda}$ du k -ième électron, pour $k = 1, 2, \dots, N$,
- Résoudre les N équations de Schrödinger résultantes pour obtenir une meilleure estimation des ψ_{κ} . (Si nécessaire, on peut faire des approximations supplémentaires comme l'approximation du champ central, c.-à-d. $\sum_{\lambda \neq \kappa} V_{d,\lambda}(r, \theta, \phi) \approx V_{\text{eff},\kappa}(r) \equiv \sum_{\lambda \neq \kappa} \int V_{d,\lambda}(r, \theta, \phi) d\Omega$. Ainsi l'équation de Schrödinger devient 1-dimensionnelle pour chaque électron, et donc plus facile à traiter qu'une équation 3-dimensionnelle, mais on perdra évidemment en précision.)
- Itérer jusqu'à la convergence.

Méthode de Hartree-Fock

On a déjà remarqué que la méthode de Hartree donne des solutions approximatives de l'équation de Schrödinger à N particules qui ne sont pas des fonctions d'onde physiques, car elles ne respectent pas le principe de Pauli. En plus, les orbitales qui résultent de cette méthode ne sont généralement pas orthogonales,

$$\langle u_{\kappa} | u_{\lambda} \rangle \neq 0 \text{ pour } \epsilon_{\kappa} \neq \epsilon_{\lambda} \quad (\text{même si } \langle u_{\lambda} | u_{\lambda} \rangle = 1). \quad (8.56)$$

Pour remédier à ces défauts, un meilleur point de départ est un état qui n'est pas un produit simple Φ_H de N orbitales à une particule, mais plutôt un produit *antisymétrisé*, c.-à-d. un déterminant de Slater. On pose donc

$$\Phi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha}(\vec{q}_1) & u_{\beta}(\vec{q}_1) & \dots & u_{\nu}(\vec{q}_1) \\ u_{\alpha}(\vec{q}_2) & u_{\beta}(\vec{q}_2) & \dots & u_{\nu}(\vec{q}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{\alpha}(\vec{q}_N) & u_{\beta}(\vec{q}_N) & \dots & u_{\nu}(\vec{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (8.57)$$

L'état Φ peut aussi s'écrire en fonction de l'état de Hartree Φ_H :

$$\Phi = \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H \quad (8.58)$$

avec l'opérateur d'*antisymétrisation* \mathcal{A} défini par

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\Pi \in S_N} \text{sign}(\Pi) \Pi, \quad (8.59)$$

où la somme porte sur toutes les *permutations* Π des indices $1, 2, \dots, N$. Rappelons que le signe d'une permutation est

$$\text{sign}(\Pi) = \begin{cases} +1 & \text{si } \Pi \text{ est le produit d'un nombre pair de transpositions} \\ -1 & \text{si } \Pi \text{ est le produit d'un nombre impair de transpositions} \end{cases} \quad (8.60)$$

(une transposition étant l'échange de deux éléments distincts). Explicitement, l'opérateur \mathcal{A} agit sur un état de produit Φ_H comme

$$\mathcal{A} u_\alpha(\vec{q}_1) u_\beta(\vec{q}_2) \dots u_\nu(\vec{q}_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\Pi \in S_N} \text{sign}(\Pi) u_\alpha(\vec{q}_{\Pi(1)}) u_\beta(\vec{q}_{\Pi(2)}) \dots u_\nu(\vec{q}_{\Pi(N)}). \quad (8.61)$$

On peut montrer (\rightarrow exercices) que \mathcal{A} est hermitien, un projecteur ($\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$) et commute avec H_1 et H_2 . De plus, il est facile de montrer (\rightarrow exercices) que

$$E_1[\Phi] = E_1[\Phi_H] = \sum_{\kappa} \mathcal{I}_{\kappa}. \quad (8.62)$$

En revanche, $E_2[\Phi] \neq E_2[\Phi_H]$. Calculons donc E_2 pour un état de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} E_2[\Phi] &= \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle \\ &= N! \langle \Phi_H | \mathcal{A} H_2 \mathcal{A} | \Phi_H \rangle && \text{car } \mathcal{A}^\dagger = \mathcal{A} \\ &= N! \langle \Phi_H | H_2 \mathcal{A}^2 | \Phi_H \rangle && \text{car } [H_2, \mathcal{A}] = 0 \\ &= N! \langle \Phi_H | H_2 \mathcal{A} | \Phi_H \rangle && \text{car } \mathcal{A}^2 = \mathcal{A} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ 1 \leq l \leq N \\ k \neq l}} \sum_{\Pi \in S_N} \text{sign}(\Pi) \langle \Phi_H | \frac{1}{r_{kl}} \Pi | \Phi_H \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ 1 \leq l \leq N \\ k \neq l}} \sum_{\Pi \in S_N} \text{sign}(\Pi) \langle u_\alpha(\vec{q}_1) | \dots \langle u_\nu(\vec{q}_N) | \frac{1}{r_{kl}} | u_\alpha(\vec{q}_{\Pi(1)}) \rangle \dots | u_\nu(\vec{q}_{\Pi(N)}) \rangle \end{aligned} \quad (8.63)$$

Ici $\frac{1}{r_{kl}}$ n'agit que sur les fonctions d'onde des électrons i et j avec $\Pi(i) = k$ et $\Pi(j) = l$. Pour que les produits scalaires des orbitales des autres électrons n soient différents de zéro, la permutation doit agir de façon triviale sur eux : $\Pi(n) = n$ si $n \notin \{i, j\}$.³ Pour k et l fixe, les seules deux contributions à la somme sur les permutations proviennent alors de la permutation identité (qui est paire) et de la transposition \mathcal{E}_{kl} échangeant $k \leftrightarrow l$ (qui est impaire) :

$$\begin{aligned} E_2[\Phi] &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ 1 \leq l \leq N \\ k \neq l}} \langle \Phi_H | \frac{1}{r_{kl}} (1 - \mathcal{E}_{kl}) | \Phi_H \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \lambda \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \lambda \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{K}_{\kappa\lambda}, \quad \mathcal{K}_{\kappa\lambda} = \int d^3x \int d^3y \frac{\psi_\kappa^*(\vec{x}) \psi_\lambda^*(\vec{y}) \psi_\kappa(\vec{y}) \psi_\lambda(\vec{x})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \delta_{m_s^{(\kappa)}, m_s^{(\lambda)}}. \end{aligned} \quad (8.64)$$

Les intégrales $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ sont définies comme pour la méthode de Hartree, voir éq. (8.50). Les intégrales $\mathcal{K}_{\kappa\lambda}$ s'appellent *intégrales d'échange* ; on peut montrer qu'elles sont positives, alors leur contribution à l'énergie est négative. Leur présence est due à l'antisymétrie de l'état quantique. On note le facteur $\delta_{m_s^{(\kappa)}, m_s^{(\lambda)}}$ qui oblige $\mathcal{K}_{\kappa\lambda}$ à s'annuler si les nombres quantiques m_s dans κ et λ sont différents, car les parties spin des orbitales u_κ et u_λ sont orthogonales dans ce cas.

Vu que $\mathcal{J}_{\kappa\kappa} = \mathcal{K}_{\kappa\kappa}$, on peut aussi écrire les sommes sans suppression explicite des termes $\kappa = \lambda$,

$$E_2[\Phi] = \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} (\mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \mathcal{K}_{\kappa\lambda}) \quad (8.65)$$

et donc l'énergie totale de Hartree-Fock est

$$E[\Phi] = \sum_{\kappa} \mathcal{I}_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} (\mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \mathcal{K}_{\kappa\lambda}). \quad (8.66)$$

3. Ici on suppose que les orbitales soient orthonormées, $\langle u_\kappa(\vec{q}_n) | u_\lambda(\vec{q}_n) \rangle = \delta_{\kappa\lambda}$, ce qui sera justifié a posteriori.

Avec la même démarche que pour la méthode de Hartree, la minimisation sous les contraintes $\langle u_\kappa | u_\kappa \rangle = 1$ donne les *équations de Hartree-Fock* :

$$\boxed{\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{\lambda} V_{d,\lambda}(\vec{x}) \right) \psi_{\kappa}(\vec{x}) - \sum_{\lambda} \int d^3y \mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}(\vec{x}, \vec{y}) \psi_{\kappa}(\vec{y}) = \epsilon_{\kappa} \psi_{\kappa}(\vec{x})} \quad (8.67)$$

où le *potentiel direct* $V_{d,\lambda}$ et la *densité de potentiel d'échange* $\mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}$ sont définis par

$$V_{d,\lambda}(\vec{x}) = \int d^3y \frac{|\psi_{\lambda}(\vec{y})|^2}{|\vec{x} - \vec{y}|}, \quad \mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}(\vec{x}, \vec{y}) = \delta_{m_s^{(\kappa)}, m_s^{(\lambda)}} \frac{\psi_{\lambda}(\vec{x}) \psi_{\lambda}^*(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|}. \quad (8.68)$$

Les équations de Hartree-Fock, tout comme les équations de Hartree, peuvent être résolues par une procédure itérative. La présence du terme nonlocal d'échange a toutefois tendance à rendre le calcul beaucoup plus compliqué. En revanche, le résultat est une approximation à l'état quantique qui est plus proche de la réalité que le résultat de la méthode de Hartree. Les états de Hartree-Fock vérifient le principe de Pauli par construction. En plus, deux orbitales de "pseudo-énergies" ϵ_{κ} différentes sont garanties d'être orthogonales, car les fonctions d'onde sont vecteurs propres du même opérateur avec des valeurs propres différentes.⁴ (Pour comparaison, dans les équations de Hartree, le "pseudo-hamiltonien" qui agit sur ψ_{κ} n'est pas le même pour les différents κ , alors ce dernier argument ne s'applique pas à la méthode de Hartree; en fait les orbitales de Hartree ne sont en général pas orthogonales l'une à l'autre.)

L'interprétation des pseudo-valeurs propres ϵ_{κ} comme énergies des électrons individuels semble évidente mais n'est pas tout à fait correcte. En particulier, la somme des ϵ_{κ} ne donne pas l'énergie totale. Cependant, on peut montrer (\rightarrow exercices) que le plus grand des ϵ_{κ} peut servir d'estimation du *potentiel d'ionisation* de l'atome (*théorème de Koopmans*).

La convergence de la procédure pour l'état fondamental de l'atome de lithium est illustrée dans fig. 8.4.

Dans le tableau suivant, on regarde quelques autres atomes : on compare les données expérimentales pour l'énergie de l'état fondamental avec les valeurs obtenues par la méthode de Hartree-Fock (toujours en unités atomiques).

	E_{HF}	E_{exp}	erreur
He	-2.86	-2.90	1.5%
Be	-14.57	-14.67	0.7%
Ne	-128.55	-129.05	0.4%

En conclusion, la méthode de Hartree-Fock donne des très bonnes approximations aux énergies des états fondamentaux des atomes. En plus, elle peut servir comme point de départ pour la théorie des perturbations, si on souhaite inclure des corrections dues aux effets de corrélation ou bien aux effets relativistes. Mais son application n'est limitée ni aux états fondamentaux, ni aux atomes : on peut l'adapter pour traiter aussi des états excités et des systèmes polyélectroniques plus complexes.

8.4 Molécules

Une molécule est un système lié composé de plusieurs atomes, où autrement dit de plusieurs noyaux qui se partagent les électrons. La physique moléculaire est à l'interface entre la chimie et la physique ; on n'y entrera pas en profondeur, mais on va pourtant aborder de façon sommaire quelques notions importants pour l'étude des molécules diatomiques. Dans cette section on va restaurer les facteurs explicites de \hbar et m_e , vu que m_e n'est plus la seule échelle de masse d'intérêt.

4. Pour être précis : à cause du delta de Kronecker $\delta_{m_s^{(\kappa)}, m_s^{(\lambda)}}$, il y a certes une dépendance du nombre quantique m_s de κ dans $\mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}$. Mais les orbitales de différents m_s sont orthogonales par construction, alors l'argument reste valide.

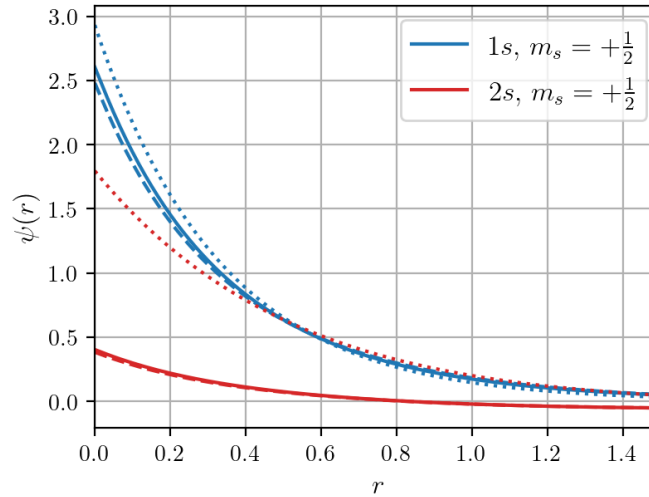


FIGURE 8.4 – La méthode de Hartree-Fock appliquée à l'état fondamental de Li, $Z = N = 3$. Les trois fonctions d'onde à un électron sont sphériquement symétriques, $\psi(r, \theta, \phi) = \psi(r)$. Les orbitales sont $1s$ ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) et $2s$ ($m_s = \frac{1}{2}$, sans perte de généralité). On commence avec les fonctions d'onde exactes $1s$ et $2s$ de Li^{++} (courbes pointillées); puis on résout les équations de Hartree-Fock par itération. Courbes interrompues : première itération, courbes solides : fonction d'onde après convergence. La fonction d'onde $1s$ ($m_s = -\frac{1}{2}$) n'est pas montrée car elle est très similaire à celle de $1s$ ($m_s = +\frac{1}{2}$). L'énergie obtenue converge vers $E_{\text{HF}} = -7.43$ (a.u.) = -202.1 eV, à comparer avec la valeur expérimentale $E_{\text{exp}} = -204.4$ eV. Le théorème de Koopmans prédit un potentiel d'ionisation de -5.34 eV, la valeur expérimentale étant -5.39 eV.

Approximation de Born-Oppenheimer

Vu que la masse typique d'un noyau M_N est beaucoup plus grande que celle d'un électron m_e , on peut *séparer* le mouvement des noyaux de la dynamique des électrons : ces derniers s'adapteront instantanément à tout changement de la configuration des noyaux. Pour la dynamique électronique, on regardera les positions des noyaux comme fixes ; et pour la dynamique des noyaux, seulement les effets électroniques moyennés sont incorporés (*approximation de Born-Oppenheimer*).

Quant au mouvement des noyaux, on peut distinguer trois types de degrés de liberté :

- les *translations* du centre de masse de la molécule, sans intérêt si on sépare le mouvement libre de la molécule entière des degrés de liberté internes
- les *rotations* des noyaux autour de leur centre de masse
- et les *vibrations* des noyaux autour de leurs positions d'équilibre.

Grace encore à la hiérarchie des masses $m_e \ll M_N$, qui est de l'ordre $m_e/M_N \sim 10^{-3} - 10^{-5}$, on trouve aussi une séparation hiérarchique des énergies associés. Si E_{el} est l'échelle typique des niveaux d'énergie électroniques (typiquement de l'ordre de quelques eV, avec les transitions entre les niveaux correspondant aux photons du spectre visible et de ses alentours), alors on a pour les énergies des modes vibratoires E_{vib}

$$E_{\text{vib}} \sim \sqrt{\frac{m_e}{M_N}} E_{\text{el}} \sim 0.1 \text{ eV} \quad (8.69)$$

et pour celles des modes rotatoires E_{rot}

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{m_e}{M_N} E_{\text{el}} \sim \text{meV}. \quad (8.70)$$

Les transitions correspondantes sont alors dans le domaine de l'infrarouge, voire de l'infrarouge lointain ou des microondes. Le spectre d'énergies d'une molécule est principalement déterminé par sa structure électronique, secondairement par les modes de vibration, et enfin les modes de rotation y contribuent des corrections même plus petites.

Structure électronique d'une molécule diatomique

Pour résoudre la dynamique électronique, étant donné les positions des noyaux, on peut se servir des méthodes numériques basées, par exemple, sur la méthode de Hartree-Fock et ses généralisations. Notamment, si on modélise la fonction d'onde à N électrons comme un produit antisymétrisé d'orbitales à un électron (dans le potentiel de plusieurs noyaux), cela mène à la *théorie de l'orbitale moléculaire*.

En particulier, pour construire les orbitales à un électron d'une molécule (ou plutôt d'un ion moléculaire) diatomique, une observation importante est que le potentiel n'est plus symétrique par rotations en trois dimensions, mais il reste symétrique par rotations autour de l'axe internucléaire. En coordonnées telles que cette dernière est l'axe des z , les fonctions d'onde à un électron pourront être choisies comme fonctions propres communes de H et de L_3 . Ensuite il y a plusieurs approches :

- Celle des *combinaisons linéaires d'orbitales atomiques* (LCAO, "linear combination of atomic orbitals") prend comme fonction d'onde une superposition des fonctions d'onde hydrogénoïdes associées aux deux noyaux. Cette approche peut aussi être généralisée aux molécules avec plus que deux noyaux.
- Pour des ions moléculaires diatomiques *homonucléaires* où les deux noyaux sont identiques, comme par exemple H_2^+ , l'équation de Schrödinger factorise en coordonnées elliptiques et peut donc être résolue exactement.

Ici on ne détaillera pas la procédure (voir p.ex. le livre de Bransden et Joachain pour un traitement assez complet qui explique, notamment, l'origine des différents types de liaison chimique).

Vibrations et rotations d'une molécule diatomique

Regardons une molécule composée de deux noyaux avec masses M_A et M_B et d'un ou plusieurs électrons. Si on suppose que le moment cinétique total des électrons soit zéro, alors le potentiel effectif vu par les noyaux ne dépendra que de la distance R entre eux. On peut donc transformer le problème à deux corps pour le mouvement des noyaux dans un problème à un corps dans un potentiel central. Avec les coordonnées relatives (R, θ, ϕ) , la fonction d'onde nucléaire s'écrit

$$\Phi(R, \theta, \phi) = \frac{U(R)}{R} Y_{\mathcal{J}}^{\mathcal{M}_{\mathcal{J}}}(\theta, \phi) \quad (8.71)$$

où $Y_{\mathcal{J}}^{\mathcal{M}_{\mathcal{J}}}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques et $U(R)$ est la fonction d'onde radiale réduite (voir éq. (6.13) dans la discussion du potentiel central). Elle vérifie l'équation radiale de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\mathcal{J}(\mathcal{J}+1)}{R^2} \right) + V_{\text{eff}}(R) \right) U(R) = E U(R) \quad (8.72)$$

avec la masse réduite

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}. \quad (8.73)$$

La forme précise du potentiel effectif $V_{\text{eff}}(R)$ dépendra de la configuration électronique. Qualitativement, elle est esquissée dans fig. 8.5 : aux petites distances, la répulsion coulombienne entre les noyaux positivement chargés va dominer l'énergie ; pour $R \rightarrow \infty$ la molécule dissociera ; et aux distance intermédiaires, il y a un équilibre stable donnant lieu aux états liés.

Afin de prédire les niveaux d'énergie des modes vibratoires, une première approximation du potentiel effectif proche de son minimum peut être un oscillateur harmonique. Mais il existent des modèles empiriques qui reproduisent mieux la forme de fig. 8.5. Un tel modèle est donné par le *potentiel de Morse*,

$$V_{\text{eff}}(R) = D \left(1 - e^{-a(R-R_{\text{eq}})} \right)^2. \quad (8.74)$$

Ici D , R_{eq} et a sont des paramètres réels qui doivent être trouvés par ajustement. D est, à l'énergie du point zéro près, l'énergie de dissociation, R_{eq} est la distance d'équilibre, et a paramètre la largeur (inverse) du potentiel. Les fonctions propres du potentiel de Morse sont en fait calculables

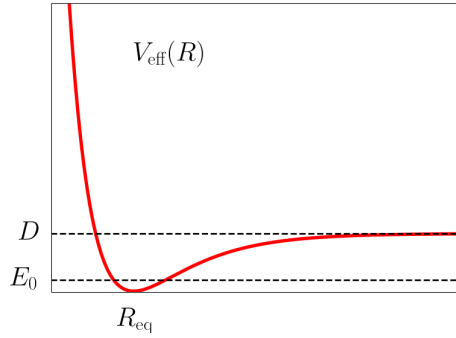


FIGURE 8.5 – Tracé de la forme du potentiel effectif des noyaux pour une molécule diatomique. $E_0 > 0$ est l'énergie de l'état fondamental et $D - E_0$ est l'énergie de dissociation.

analytiquement en fonction des exponentielles et des polynômes de Laguerre généralisés (mais on ne détaillera pas le calcul ici). Les niveaux d'énergie sont

$$E_n = \hbar\omega \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar\omega}{4D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad n \in \mathbb{N}, E_n \lesssim D \quad (8.75)$$

avec ω défini par

$$\omega^2 = \frac{2Da^2}{\mu}. \quad (8.76)$$

On reconnaît le spectre d'un oscillateur harmonique avec une correction anharmonique $\propto \frac{\hbar\omega}{4D}$, ce qui reproduit bien les anharmonicités du spectre vibratoire observées par l'expérience.

Pour modéliser le spectre rotatoire, posons $R = R_{\text{eq}}$ et regardons les rotations d'un corps rigide ou "haltère" de deux points matériels à une distance fixe R_{eq} . Le moment d'inertie classique est

$$I = \mu R_{\text{eq}}^2 \quad (8.77)$$

et donc les énergies associés aux rotations sont

$$E_{\text{rot}} = \frac{\langle \vec{J}^2 \rangle}{2I} = \frac{\hbar^2 \mathcal{J}(\mathcal{J} + 1)}{2\mu R_{\text{eq}}^2}, \quad \mathcal{J} = 0, 1, 2, \dots \quad (8.78)$$

(modèle du *rotateur rigide*), cf. l'équation de Schrödinger éq. (8.72).

Avec les éqs. (8.75) et (8.78), on confirme bien la dépendance des énergies de la masse nucléaire $M_N \sim \mu$ anticipée dans les éqs. (8.69) et (8.70) : $E_{\text{vib}} \sim M_N^{-1/2}$ et $E_{\text{rot}} \sim M_N^{-1}$.

Dans un modèle plus complet, il faudrait prendre en compte les couplages entre les modes rotationnels, vibrationnels et électroniques.

Annexe A

Sujets complémentaires

On n'a pas pu aborder tout ce qui pourrait (ou même devrait) faire partie d'un cours de physique quantique et atomique au niveau L3/M1. Une partie des sujets suivants se trouvera dans le programme du module "Physique quantique avancée" en deuxième semestre du M1. Ils sont tous, bien sûr, traités en tout détail dans la littérature, cf. les références données dans l'introduction.

Voici alors une liste (non exhaustive) de quelques sujets proposés pour étude indépendante afin de compléter le présent cours :

- Statistique quantique
- Intrication, inégalités de Bell
- Information quantique, cryptographie quantique, ordinateurs quantiques, décohérence
- Physique atomique et moléculaire avancée, physique nucléaire
- Représentation de Heisenberg
- Intégrales de chemin
- Effet Aharonov-Bohm, phases topologiques
- Théorie de la diffusion quantique
- Mécanique quantique relativiste, équation de Dirac